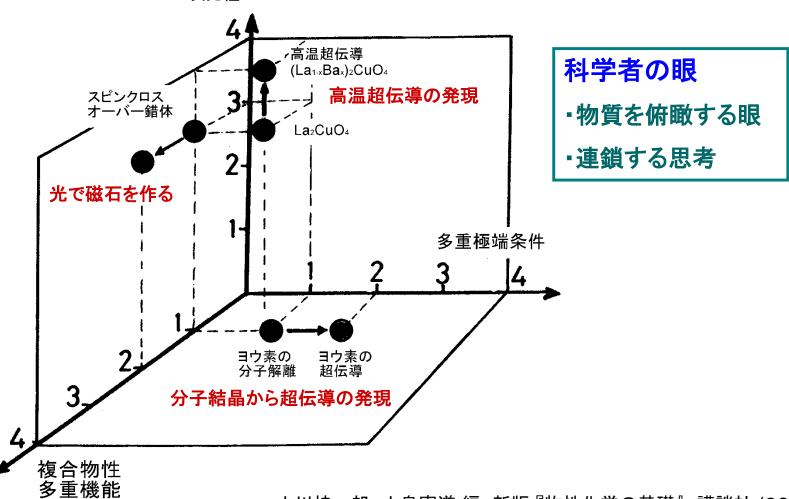
金属錯体の物性化学

スピン・光・電荷の相乗効果による新しい物性現象

物質科学の多次元座標

私たちの眺めている物質は常温・常圧という一点にすぎない

物質の構成要素の 次元性



小川桂一郎、小島憲道編、新版『物性化学の基礎』、講談社(2010)

,

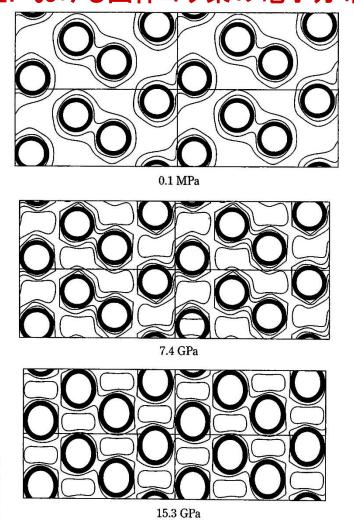
【多重極端条件で眺めた固体ヨウ素:圧力誘起分子解離】

1気圧, 7.4万気圧, 15.3万気圧における固体ヨウ素の電子分布

高圧下X線構造解析による固体ヨウ素の電子分布の圧力変化

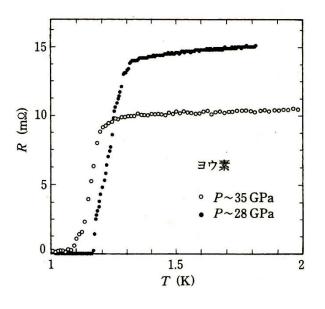
固体ヨウ素は21万気圧 を超えると分子内と分子 間の化学結合が等価に なり、金属になる。

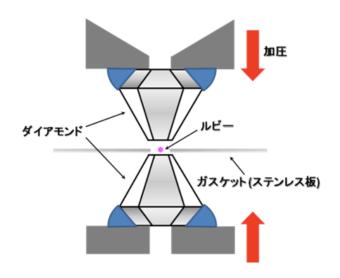
1 GPa = 1万気圧

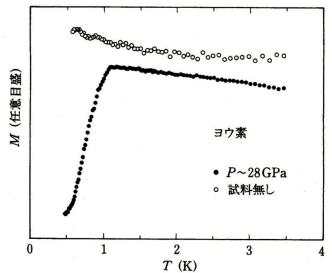


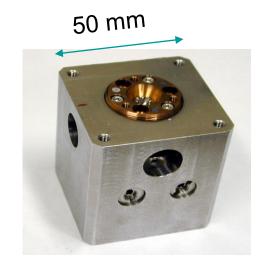
藤久裕司, 高圧力の科学と技術, 5, 160 (1996).

固体ヨウ素の超伝導





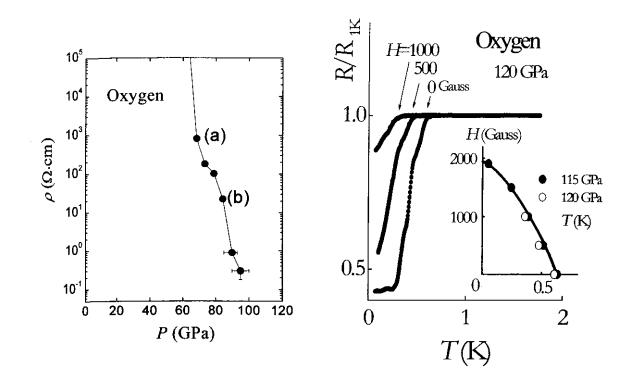






天谷喜一, 石塚守, 清水克哉, 他, 固体物理, 28, 435 (1993).

固体酸素は高圧下で超伝導になる



100万気圧かけると酸素は金属となり、0.5 Kで超伝導体となる

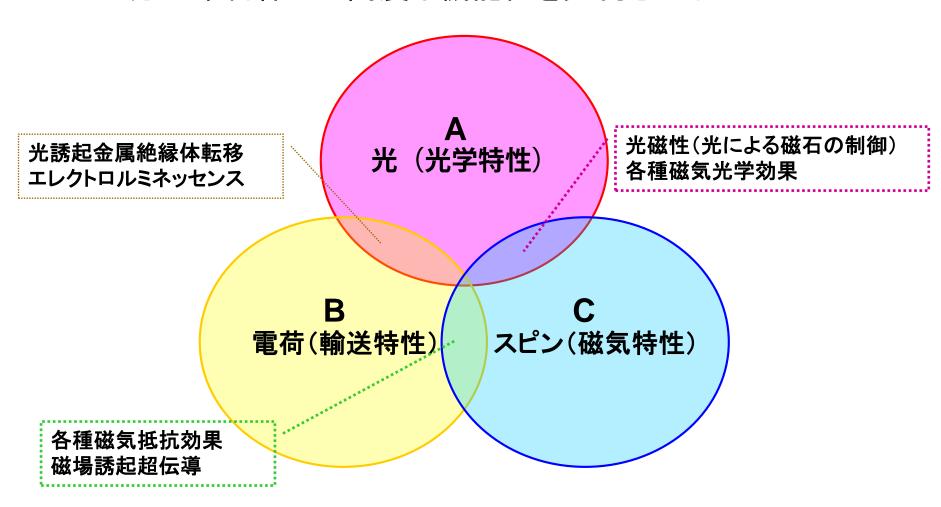
清水克哉, 高圧力の科学と技術, 10, 194 (2000).

超伝導を示す元素(単体)

Н	= 高圧下で超伝導が発現する元素													_	Не		
Li	Be	Be = 常圧下で超伝導が発現する元素										В	С	N	О	F	Ne
Na	Mg												Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	I	Xe
Cs	Ba	ランタ ノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	アクチ ノイド	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh		Uuo
																	_
		ランタ ノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
		アクチ	Λ.	Th	Do	ΤT	Mes	Du	Λ	Cm	D1-	Cf	Ea	Em	MA	ΝIο	Τ

高次な多重機能性の概念

~分子集合体から高度な機能性を発現させるために~

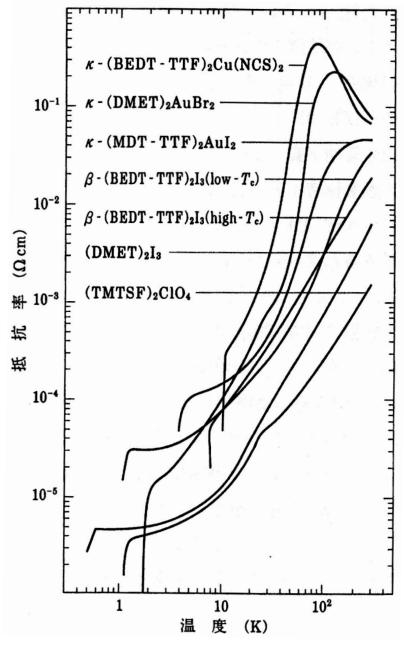


高度な機能性 (A+B, B+C, A+C, A+B+C)

(B) 電荷(輸送特性) 有機超伝導

超伝導を発現させる代表的な有機分子

- 1979 有機超伝導体の開発 (TMTSF)₂PF₆ (T_c = 0.9 K at 1.2 GPa)
- 1988 T_c > 10K 有機超伝導体の開発 (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の開発 (T_c = 10.4 K)



主な有機超伝導体の電気抵抗率の温度依存性 『低次元導体』鹿児島誠一(裳華房, 2000)

(B + C) **電荷とスピンの相乗効果: λ-**(BETS)₂FeCl₄の磁場誘起超伝導

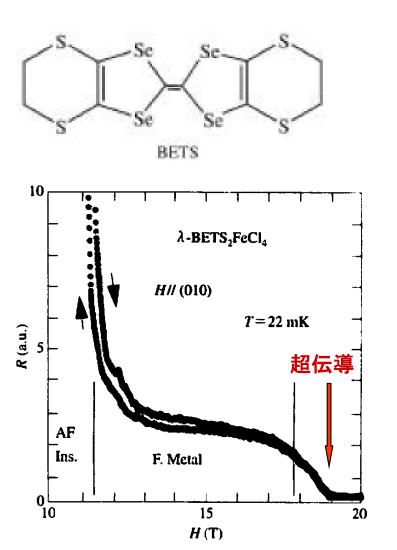
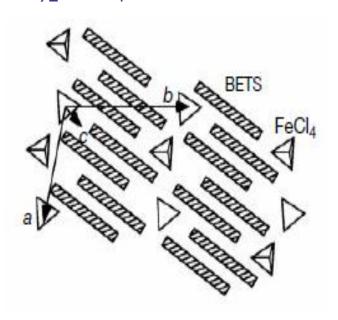
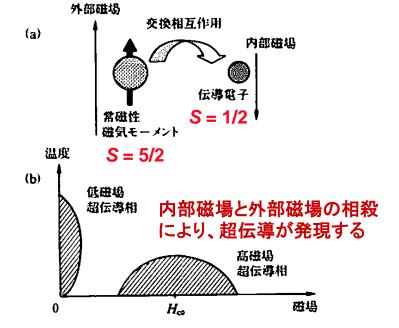


図4 λ-(BETS)₂FeCl₄の抵抗の磁場変化。磁場方向は伝導面に平行。

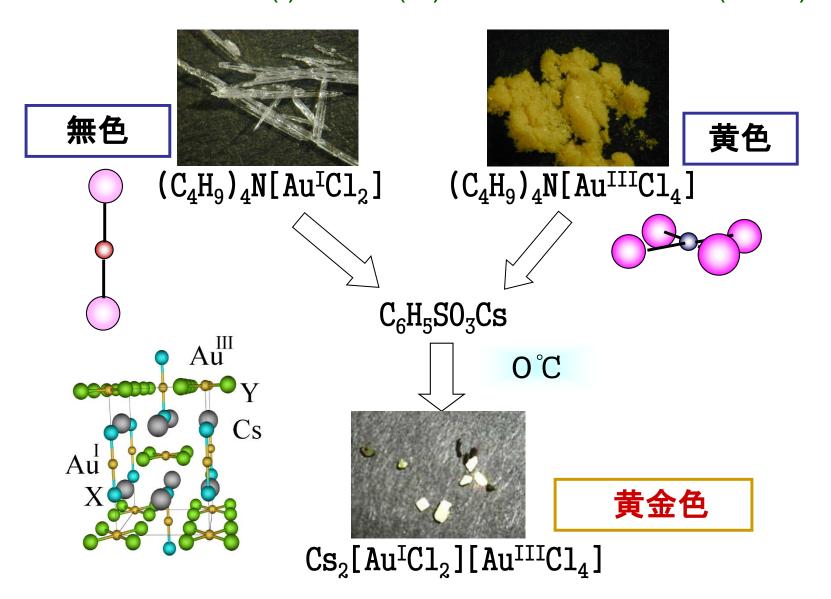
宇治進也 固体物理, Vol. 36, No. 6, (2001)





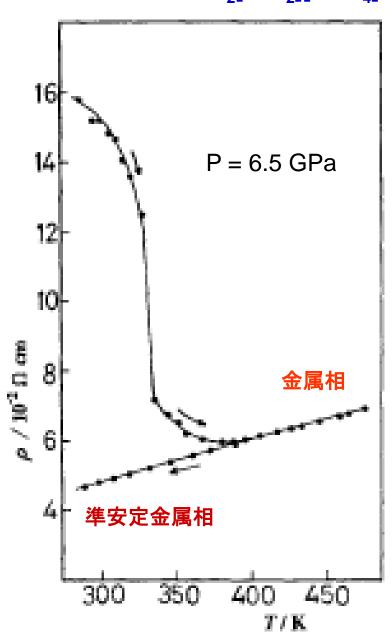
(A) 光(光学特性) Cs₂[Au^ICl₂][Au^{III}Cl₄]の色

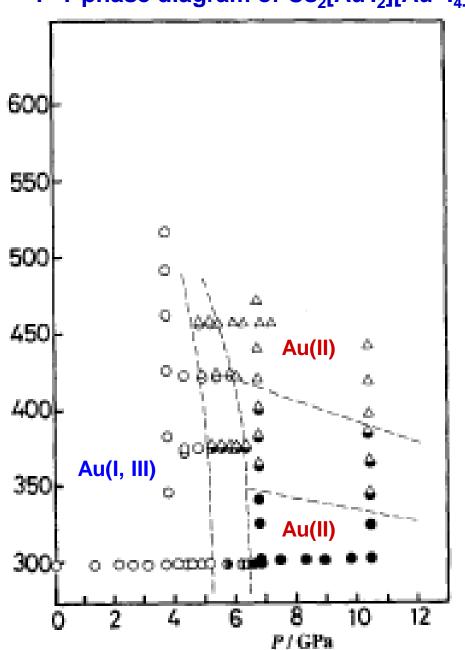
黄金色の起源: Au(I)からAu(III)への電荷移動遷移 (IVCT)



Metallic state of Cs₂[Au^{II}][Au^{III}I₄]

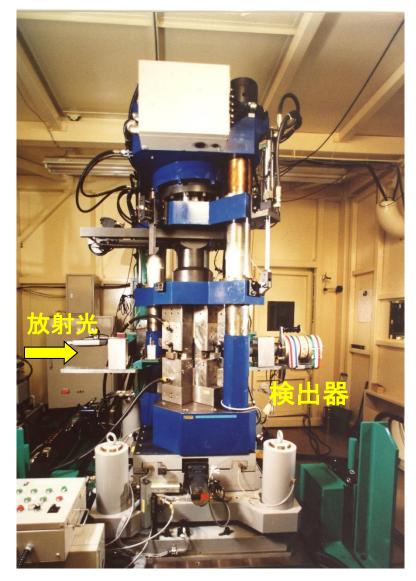
P-T phase diagram of Cs₂[Au[|]I₂][Au^{||}I₄]





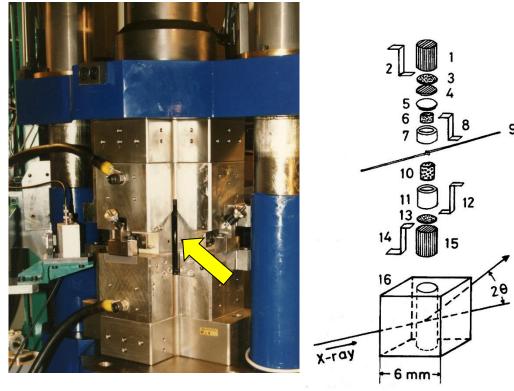
N. Kojima, et al., Solid State Commun. 73, 743(1990)

N. Kojima, et al., J. Am. Chem. Soc., 116, 11368 (1994).



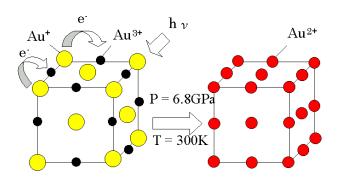
放射光を用いたX線構造解析

 $P = 0 \sim 14 \text{ GPa}$ $T = \text{r.t.} \sim 1000 \text{ K}$



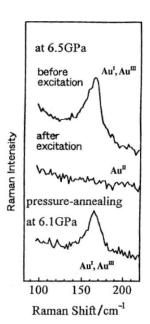
The cubic anvil type high-pressure apparatus (MAX90) in the National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Japan.

Cs₂[AulBr₂][AullBr₄]の圧力誘起原子価転移と 光誘起原子価転移

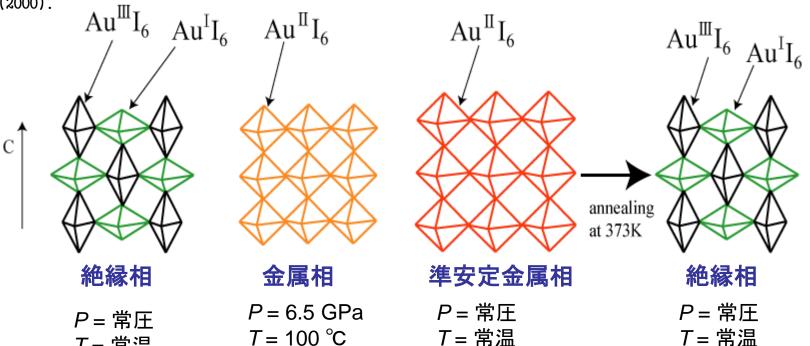


X. J. Liu, Y. Moritomo, M. Ichida, A. Nakamura and N. Kojima, Phys. Rev. B 61, 20(2000).

T =常温



T =常温



N. Kojima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 1445(2000).

日本で出来ない実験を求めてドイツで行なった実験(1993)

三重苦の条件

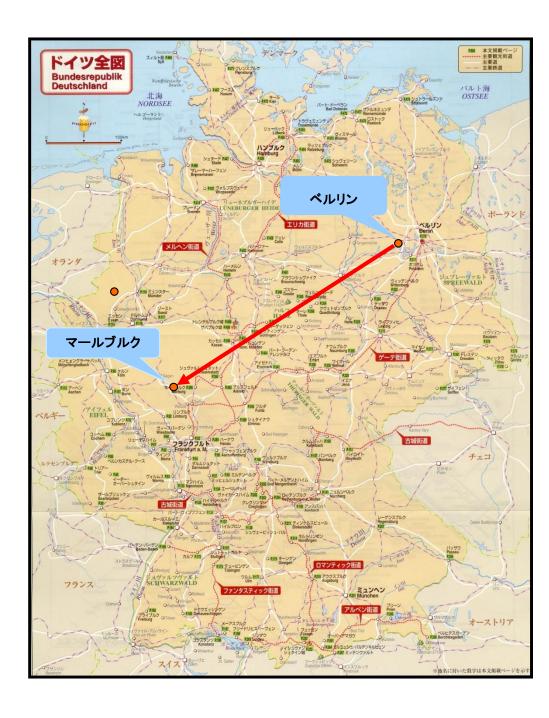
- ・原子炉を必要とする実験
- ・超高圧下(10万気圧)の実験
- -極低温下(-270℃)の実験

原子炉(ベルリン)で中性子を照射して作製した同位体(197Pt, 寿命:18時間)をアウトバーンでマールブルク大学まで運んで超高圧・極低温下で金化合物の原子核の状態を調べる実験を行なった。

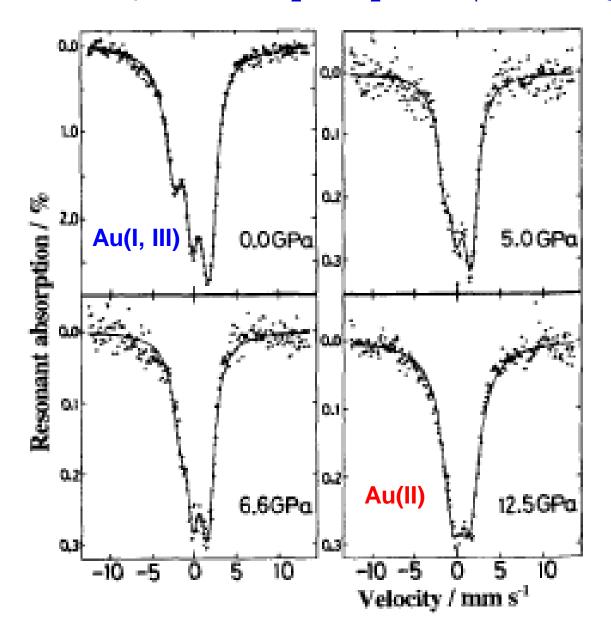
極端条件を克服して真理の女神の姿が分かったときの喜び



局地探検家や登山家の心



¹⁹⁷Au Mössbauer spectra of Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}X₄] under high pressures



S.S. Hafner, N. Kojima, et al., *Phys. Lett.* A, **192**, 384 (1994).

Cs₂[Au^lBr₂][Au^{ll}Br₄]の光誘起原子価転移

レーザー光(Aul→Aull電荷移動遷移)による絶縁相の消失と金属相の出現

Au-Br対称伸縮振動

Aul,III:ラマン活性

Au^{II}:ラマン不活性

(a) Cs₂Au₂Br₆

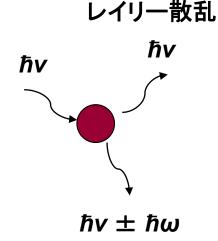
E_{exc}=1.9eV
at 6.8GPa

1000 shots

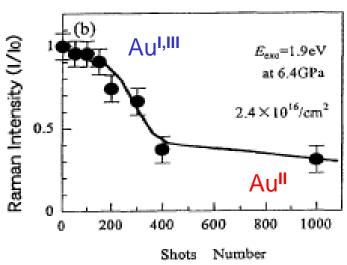
Auli
Photon Density/10¹⁶ cm⁻²

Cs₂[Au^lBr₂][Au^{ll}Br₄]にレーザー 光(1,000ショット)を照射

1ショット当りの強度が閾値以上になるとラマン散乱の強度が急激に減少



ラマン散乱



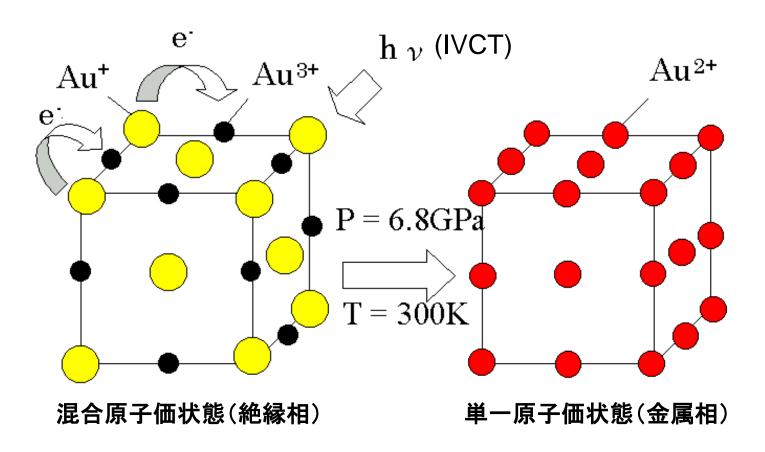
Cs₂[Au^lBr₂][Au^{ll}Br₄]にレーザー 光を照射

ショット数が閾値以上になるとラマン散乱の強度が急激に減少

X. J. Liu, Y. Moritomo, N. Kojima, et al., Phys. Rev. B, 61, 20 (2000).

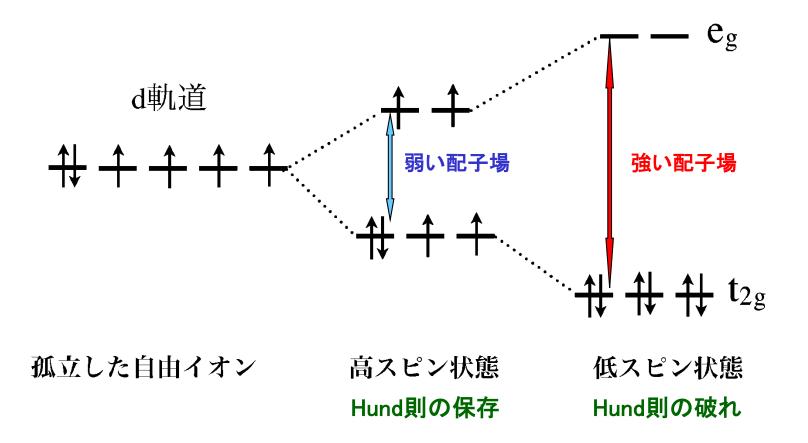
A(光) + B(電荷)

Cs₂[Au^IBr₂][Au^{III}Br₄]を光で絶縁体から金属に変換する



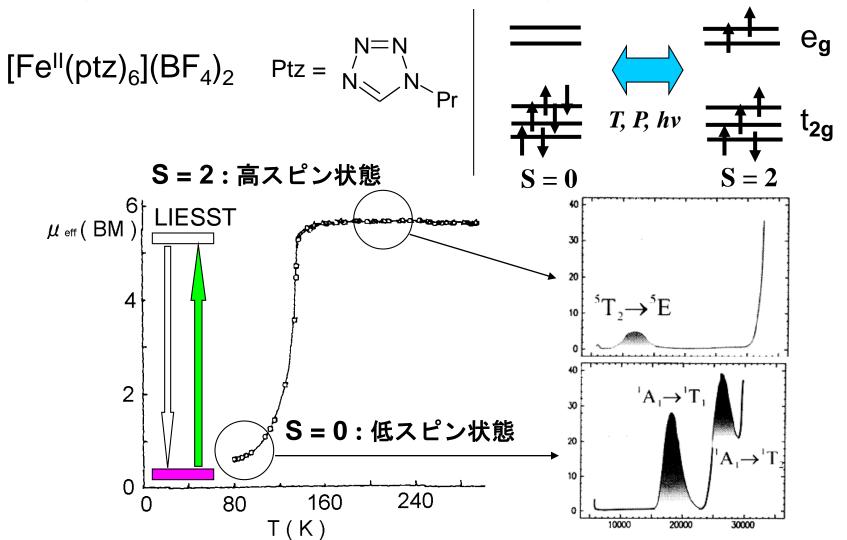
X. J. Liu, Y. Moritomo, N. Kojima, et al., *Phys. Rev.* B, **61**, 20 (2000).

Fe(II)錯体の3d電子配置



A(光) + C(スピン) 光でスピン状態を変換する

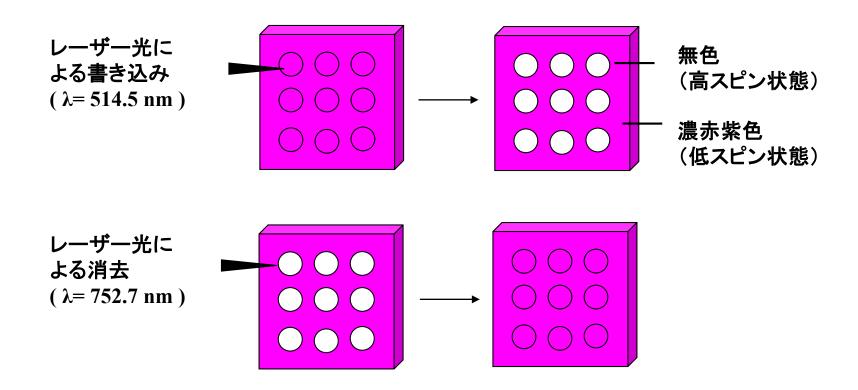
<u>Light Induced Excited Spin State Trapping (LIESST)</u>



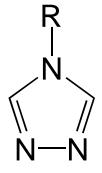
P. L. Franke, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **59** (1982) 5

S. Decurtins et al. *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 1

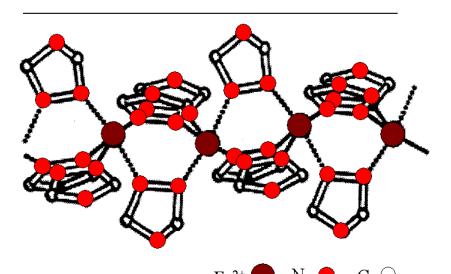
光誘起スピンクロスオーバー転移を用いた 光分子メモリーの模式図



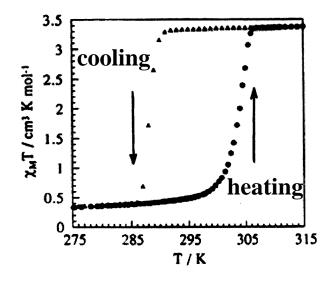
[Fe^{II}(R-trz)₃]A₂-nH₂Oのスピンクロスオーバー転移



1,2,4-R-triazole $R = H, NH_2, C_nH_{2n+1},etc$



 $\chi_{\rm M} T$ vs. T for [Fe(H-trz)_{2.85}(NH₂-trz)_{0.15}](ClO₄)₂

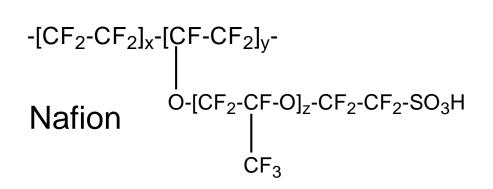


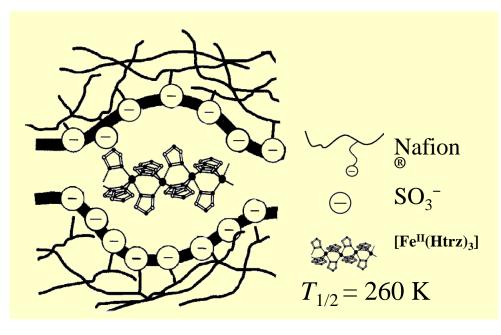
J. Kröber et al, J. Am. Chem. Soc. [1993]

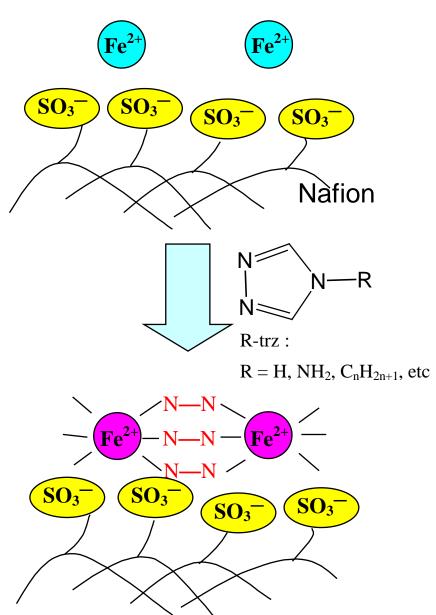


memory, display device

透明スピンクロスオーバー錯体膜を作る

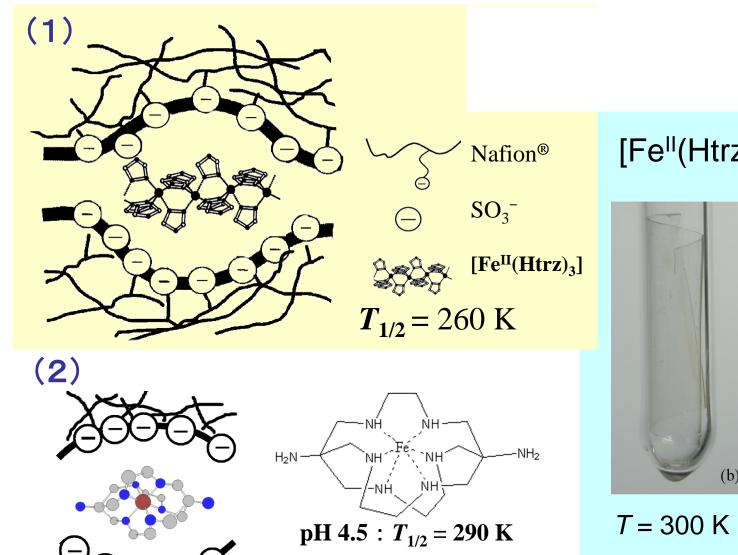






(1)透明スピンクロスオーバー錯体膜の開発

(2)透明スピンクロスオーバー錯体膜によるプロトンの流れの可視化



pH 8.5 : $T_{1/2} = 390 \text{ K}$

[Fe^{II}(Htrz)₃]-Nafion®

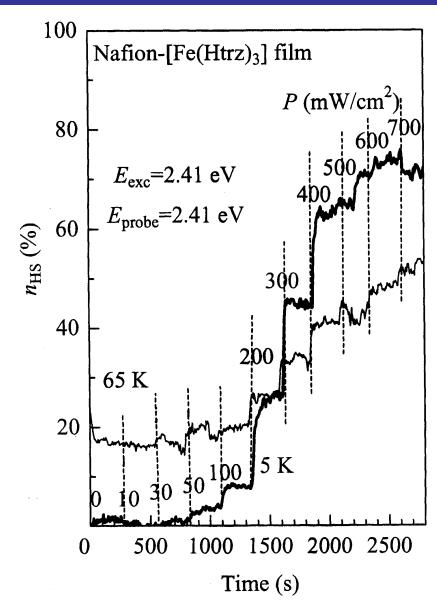


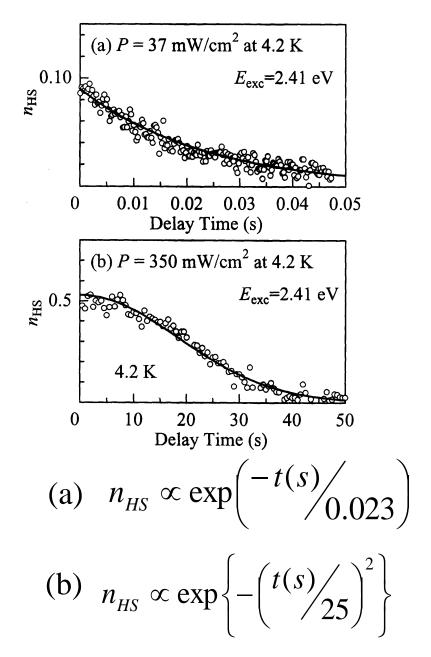


T = 77 K

光誘起高スピン状態とレーザー光強度

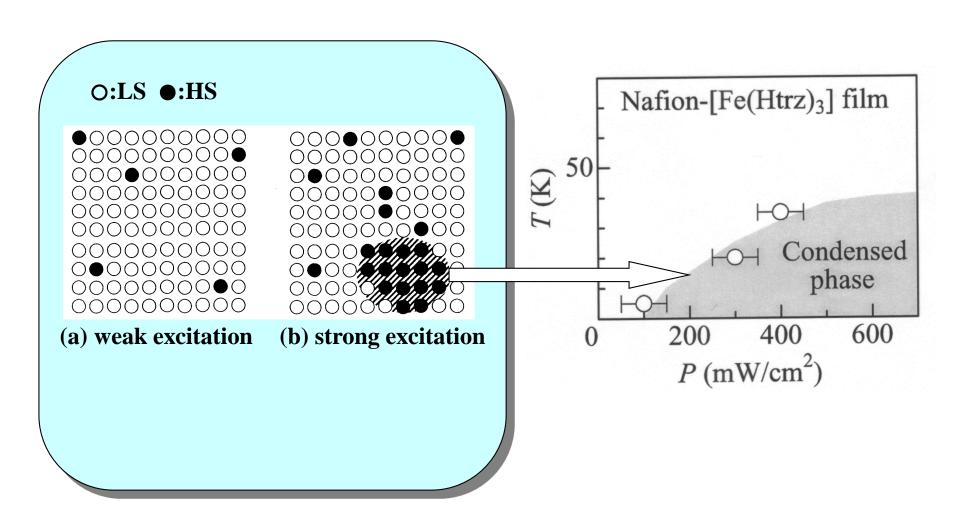
光誘起高スピン状態の寿命の制御





X.J. Liu, Y. Moritomo, N. Kojima, et al. J. Phys. Soc. Jpn. (2003)

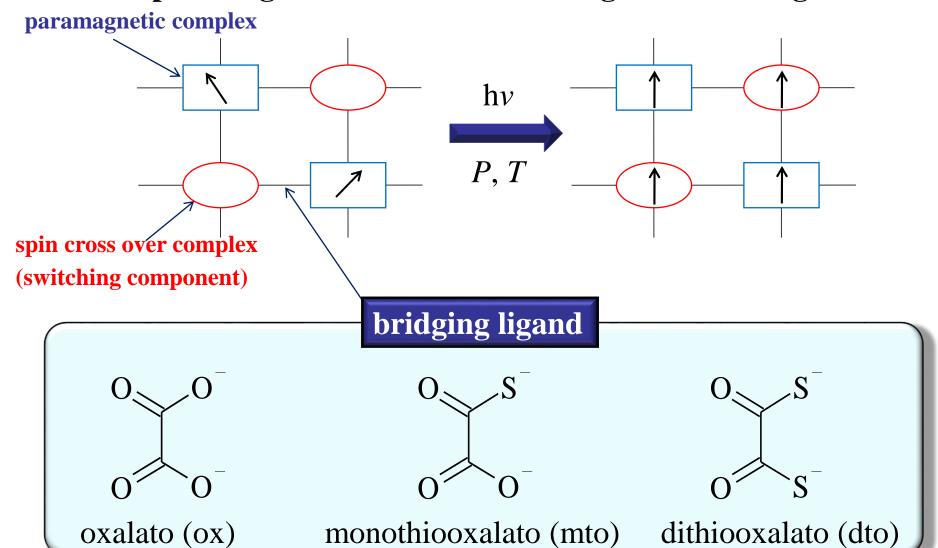
光誘起高スピン状態の凝縮相の出現



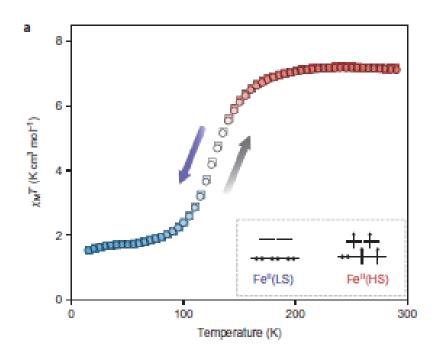
集積型金属錯体におけるスピン転移のスイッチング機能 スピン・光・電荷の相乗効果の探索

paramagnetic state

magnetic ordering state

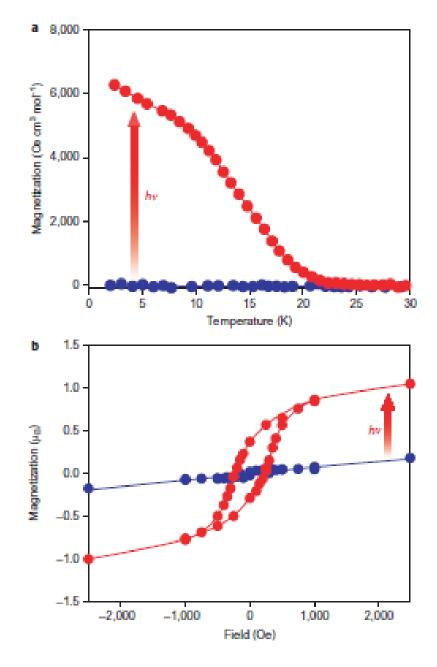


Fe₂[Nb(CN)₈](4-pyridinealdoxime)₆·2H₂Oに おける磁化率の温度変化

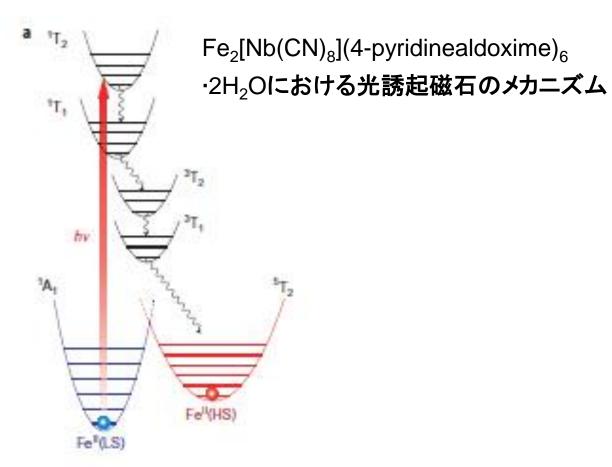


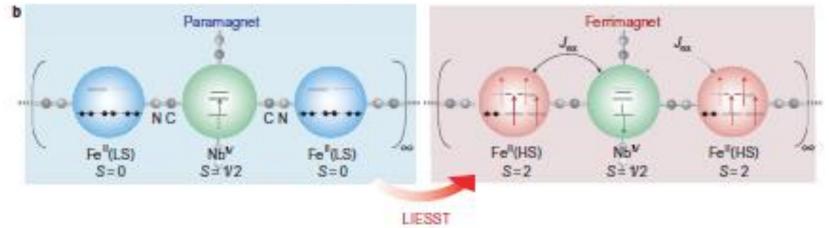
(a)Fe₂[Nb(CN)₈](4-pyridinealdoxime)₆·2H₂O に おける **光誘起磁化の発現**。照射光:473 nm(17 mW m⁻²)印 加磁場:100 Oe。

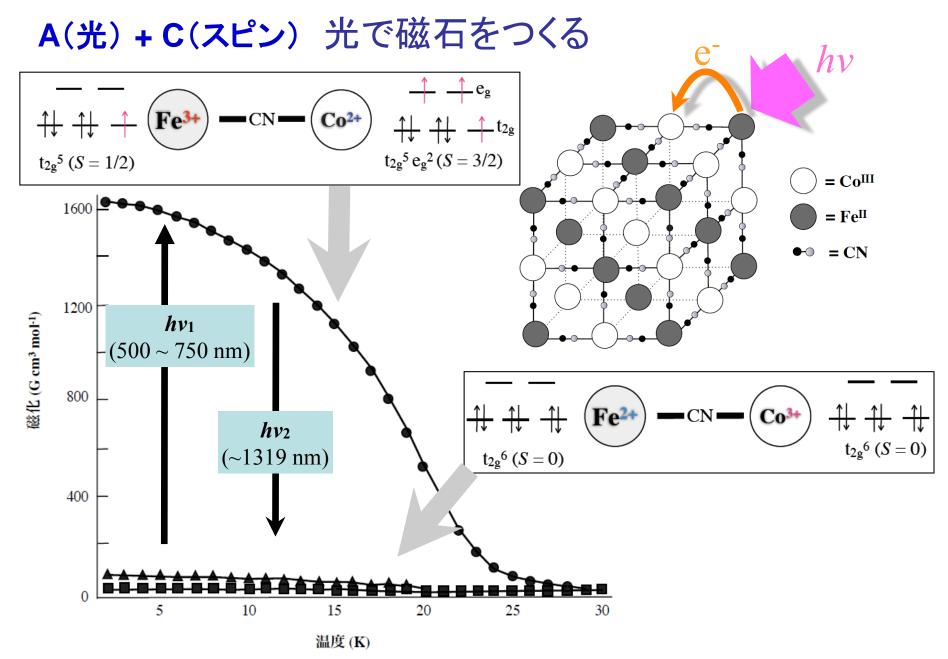
(b) $Fe_2[Nb(CN)_8]$ (4-pyridinealdoxime)₆· $2H_2O$ に お け る 光誘起磁気ヒステリシス。保磁力:240 Oe。T=2 K。



S. Ohkoshi, et al., Nature Chemistry (2011)

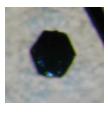






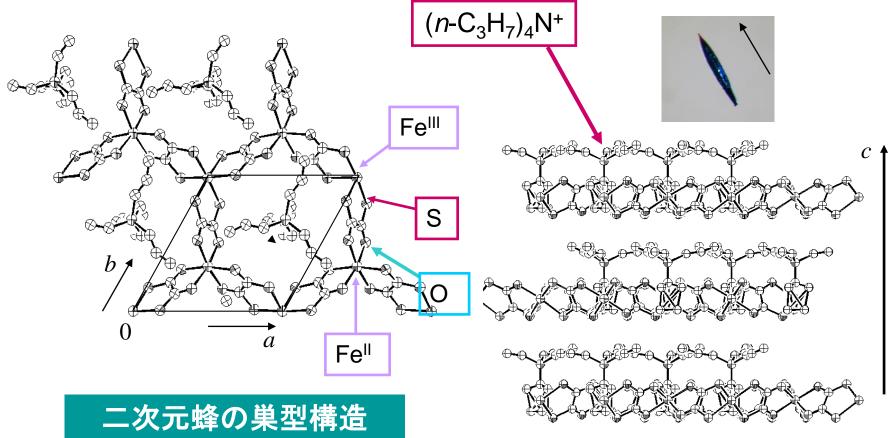
O. Sato, Y. Einaga, T. Oyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc., 114, L11 (1997)

(n-C₃H₇)₄N[Fe^{||}Fe^{||}(dto)₃]の結晶構造



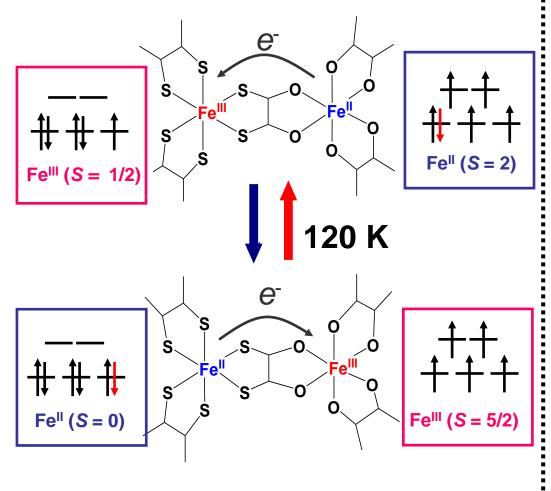
単結晶

 $C_{18}H_{28}Fe_2NO_6S_6$ Hexagonal $P6_3$ a = b = 10.0615(8) Åc = 16.0424(7) Å



B(電荷)+C(スピン) (n-C₃H₇)₄N[FeFe(dto)₃]の電荷移動相転移

この錯体は絶縁体であるが、120 K付近で電子が 斉に集団移動し、Fe"とFe"の組み換えが起こる。



Transmission 0.94 0.92 200 K 0.90 Velocity (mm/s) Fe^{II} (LS) 0.95 **Transmission** 0.90 0.85

Fe^{III} (LS):

0.98

0.96

0.80

-2

Fe^{II} (HS)

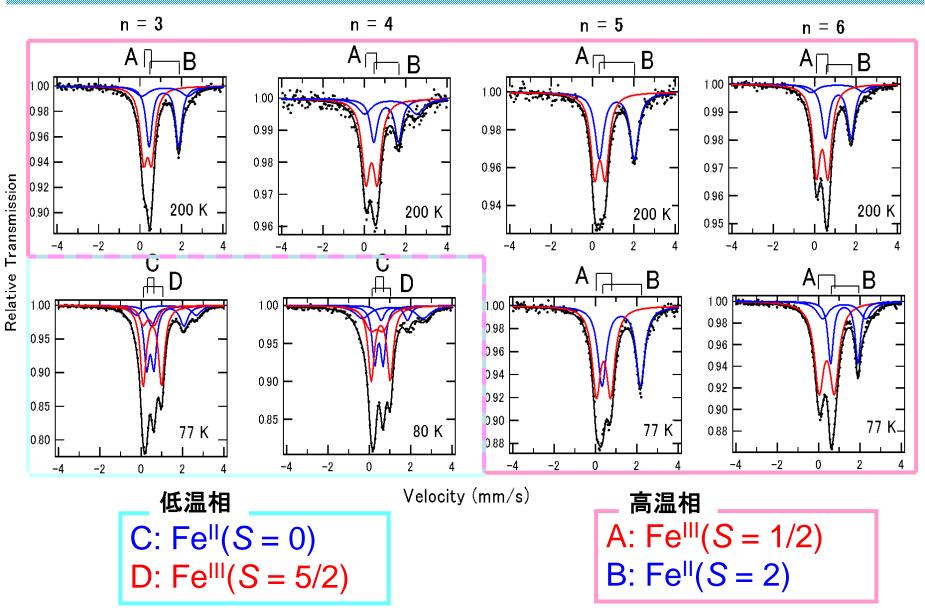
77 K

⁵⁷Feの核吸収スペクトル

Velocity (mm/s)

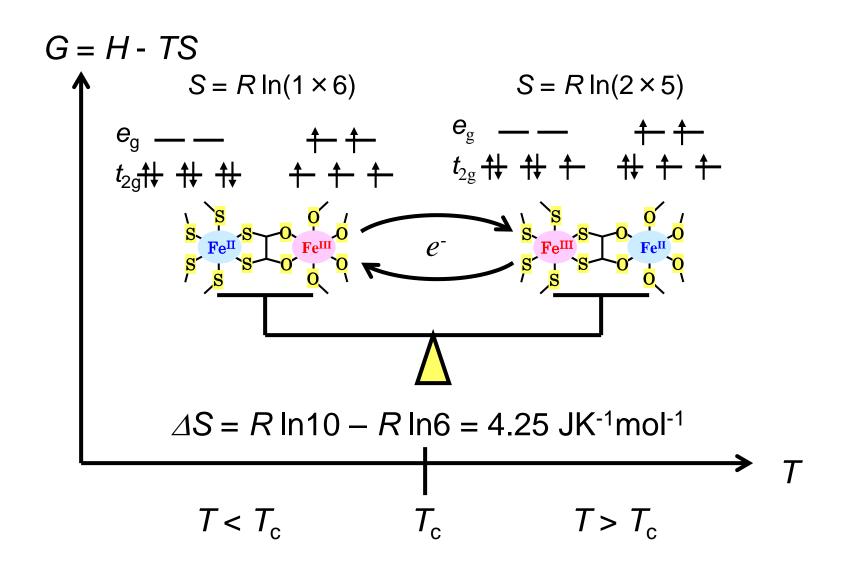
N. Kojima, et al., *Solid State Commun.* **120**, 165 (2001)

$(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{\parallel}Fe^{\parallel}(dto)_3]$ の ^{57}Fe Mössbauerスペクトル

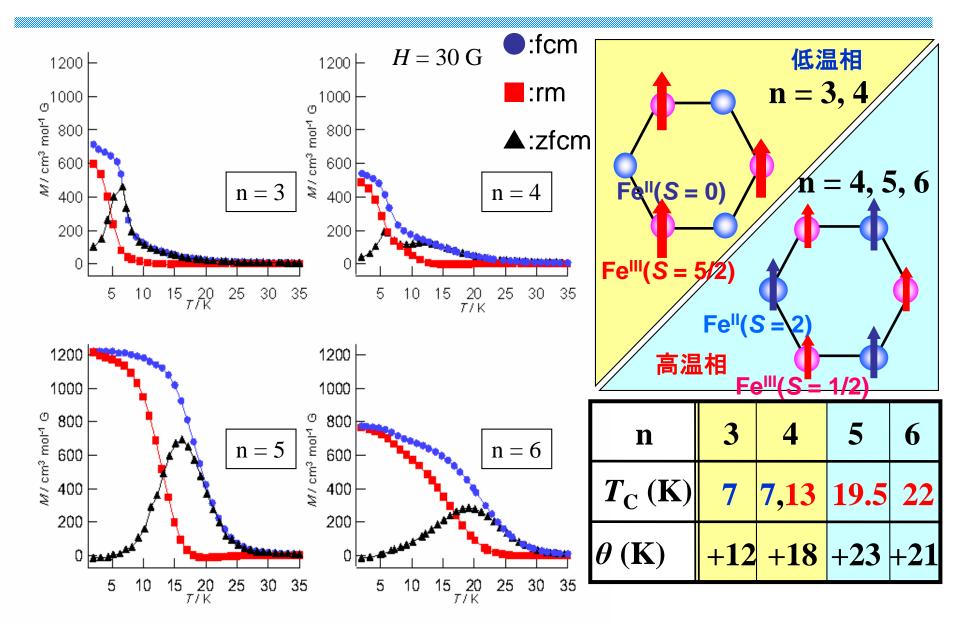


N. Kojima, et al., Hyperfine Interactions, 156-157 (2004)

$(n-C_3H_7)_4$ N[Fe"Fe"(dto) $_3$] (dto = $C_2O_2S_2$)の電荷移動相転移 スピンエントロピーの差が電荷移動の駆動力



(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{||}Fe^{||}(dto)₃]の強磁性と電荷移動相転移の対イオンサイズ効果



M. Itoi, N. Kojima, et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 1198 (2006)

A(光)+B(電荷)+C(スピン)の相乗効果

分子設計:層間分子の光異性化が電荷移動の駆動力となる

$(SP)[Fe^{\parallel}Fe^{\parallel}(dto)_3]$

cation

Photochromic molecule Spiropyran(SP)

Photo-isomerization in solid state

$$R = Me, Et, Pr$$

$$VIS \text{ and } \Delta$$

$$R = Me, Et, Pr$$

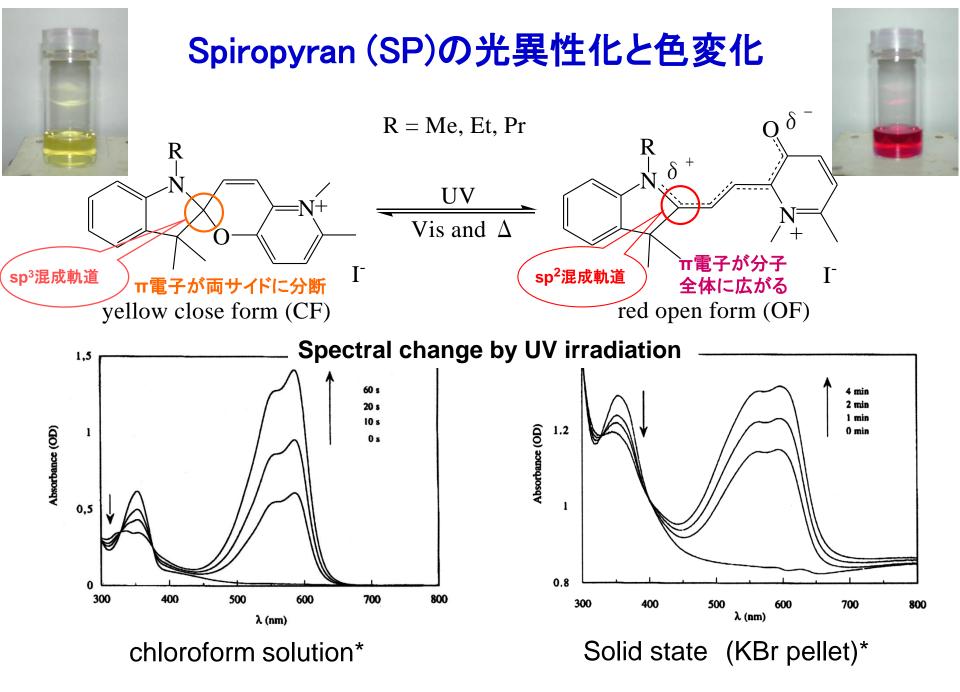
SP-close (SP type) yellow

SP-open (MC type) red

anion

2D iron mixed-valence complex [Fe^{||}Fe^{||}(dto)₃]_nⁿ-

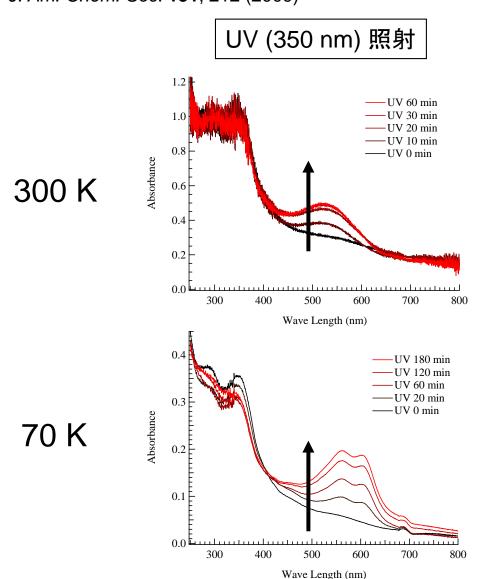
Charge transfer phase transition Ferromagnetism

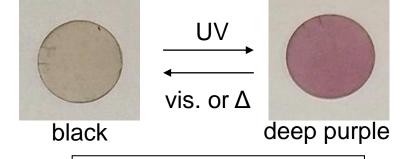


* S. Bernard, P. Yu, *Adv. Mater.*, **12**, 48 (2000).

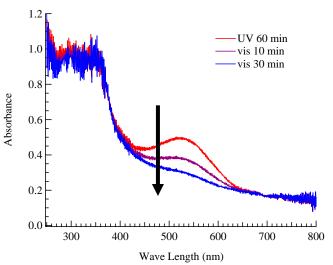
(SP)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] の UV-vis 吸収スペクトル (KBrペレット)

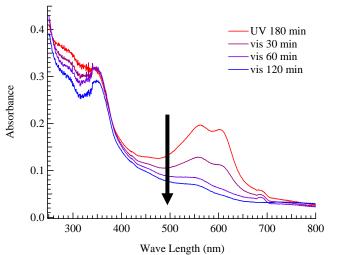
N. Kida, M. Enomoto, N. Kojima, et al., J. Am. Chem. Soc. **131**, 212 (2009)





飽和後 vis. (550 nm) 照射

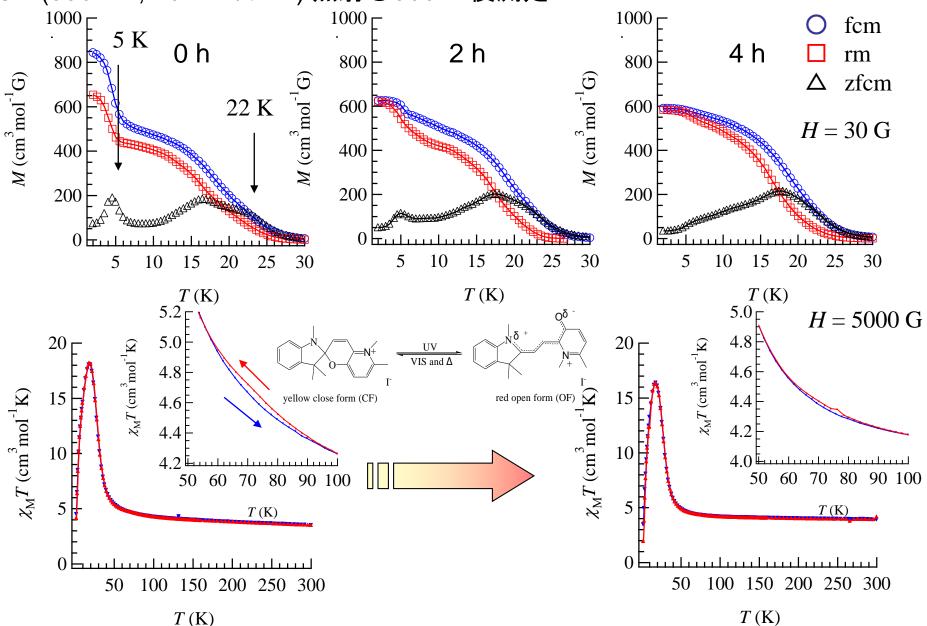




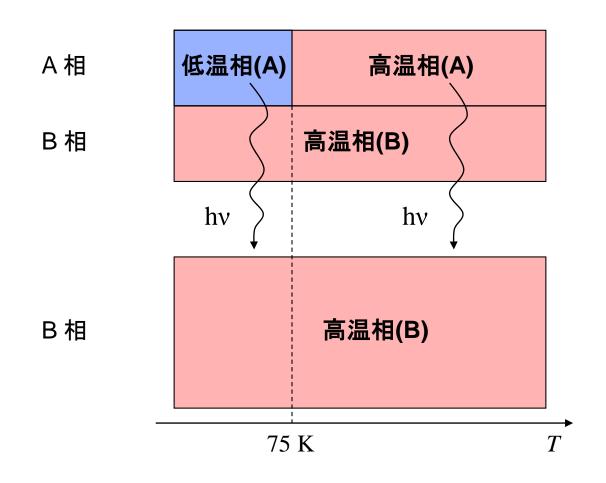
(SP)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] の光磁性

UV (350 nm, 40 mW/cm⁻¹) 照射@300 K 後測定

N. Kida, N. Kojima, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 212 (2009)

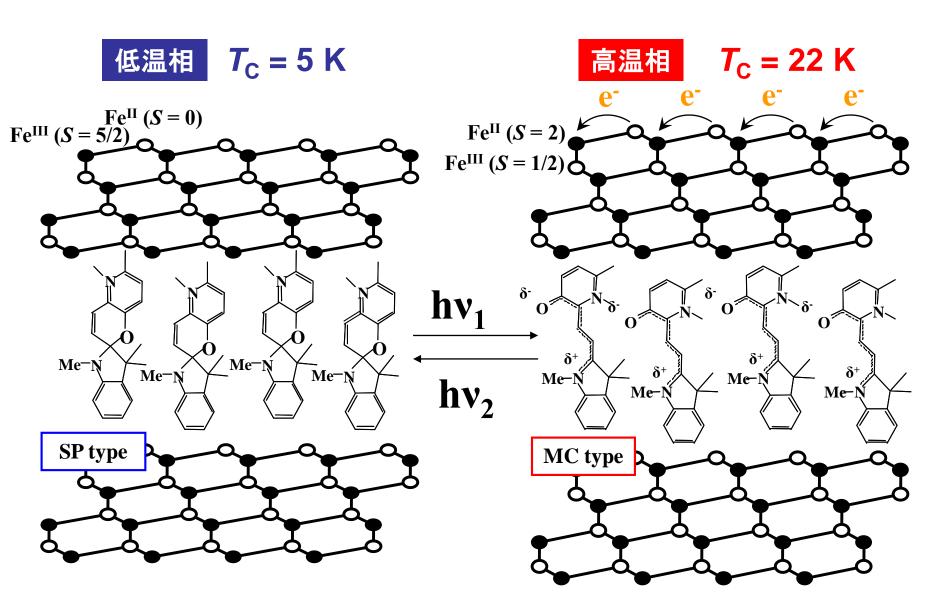


紫外光照射によるスピン状態の変化



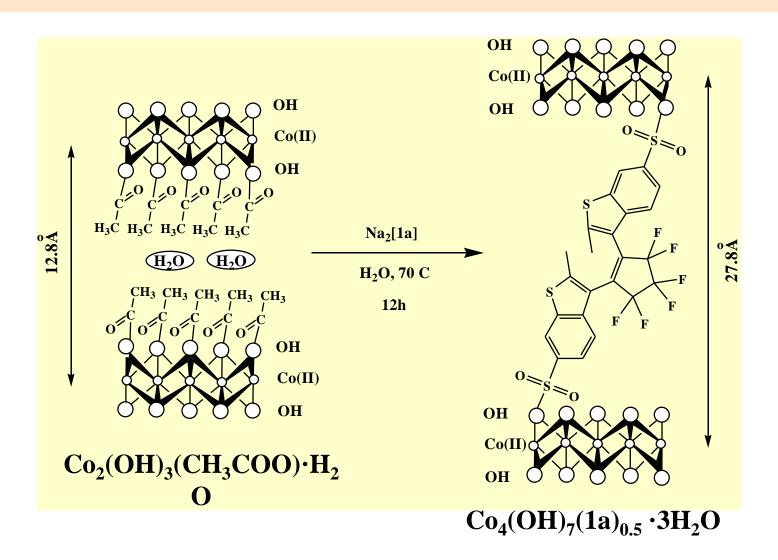
A相 温度変化による電荷移動相転移が起きる B相 "起きない

SPの光異性化を発火点としたFe(II)-Fe(III)間電荷移動相転移

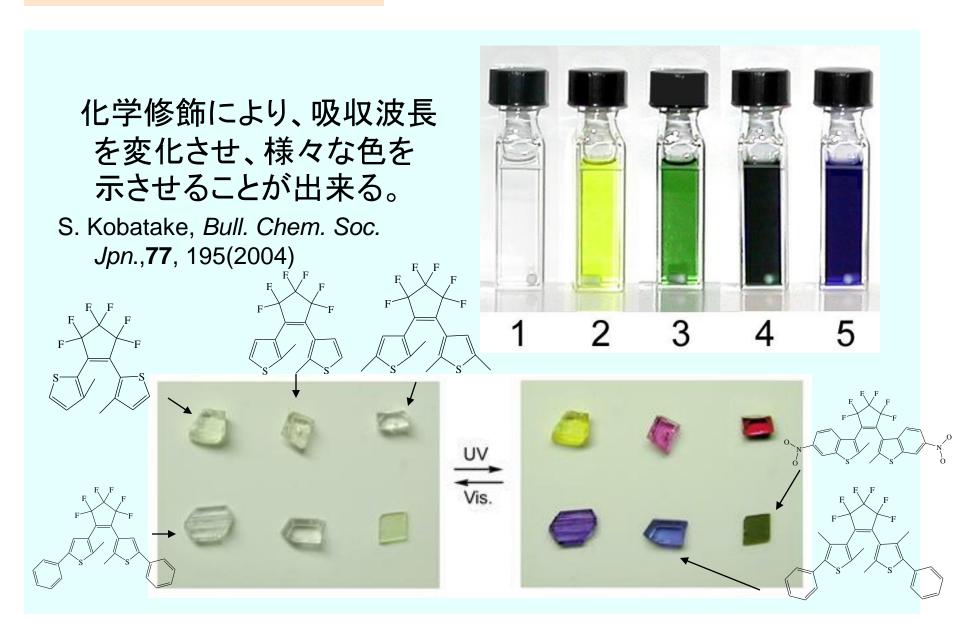


N. Kida, M. Enomoto, N. Kojima, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 212 (2009)

有機·無機複合錯体: Co4(OH)7(DAE)0.5·3H2O(DAE:diarylethene)

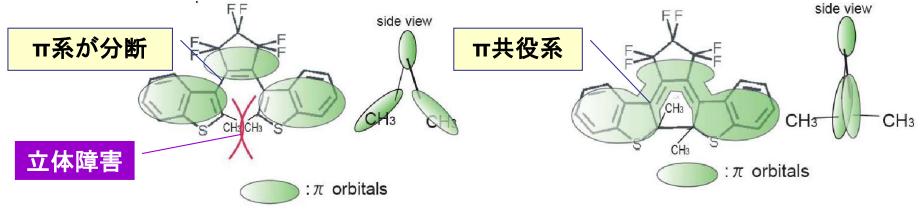


ジアリールエテン



ジアリールエテン(DAE)の光異性化

◎光異性化によるπ電子系の変化



◎π共役系の変化は磁性に影響

$$F_{2}$$

$$F_{3}$$

$$F_{4}$$

$$F_{5}$$

$$F_{2}$$

$$F_{2}$$

$$F_{3}$$

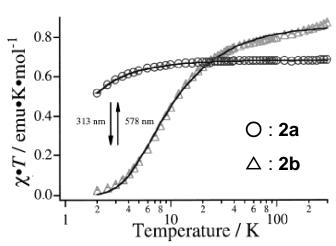
$$F_{4}$$

$$F_{5}$$

$$F_{5$$

J/k = -2.2 K

J/k = -11.6 K

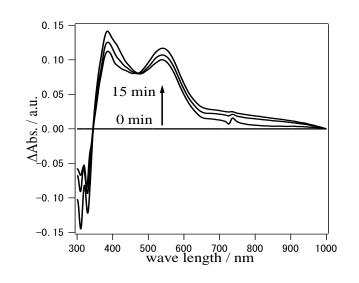


K. Matsuda et al., J. Am. Chem. Soc., 122(2000)7195

光照射の効果

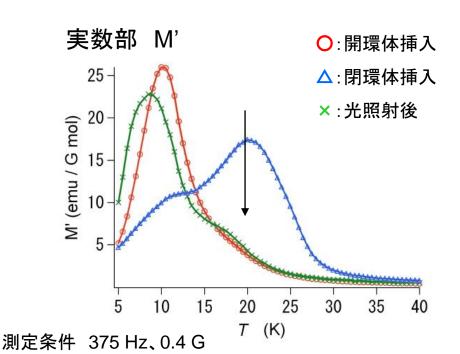
- 開環体挿入物質に紫外光を照射
 - Shoulderの発現 (矢印の部分)

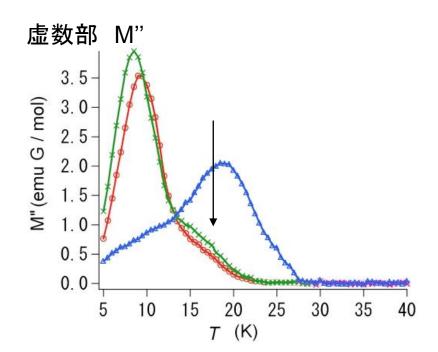
照射条件 ハロゲンランプ 313 nm (40 mW/cm²) 20 時間



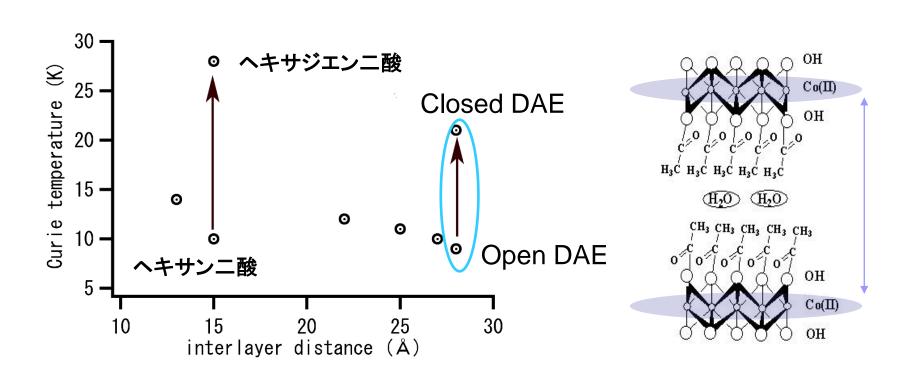
開環体光照射時のスペクトル変化

M. Okubo, et al., Solid State Commun. 134 (2005) 777



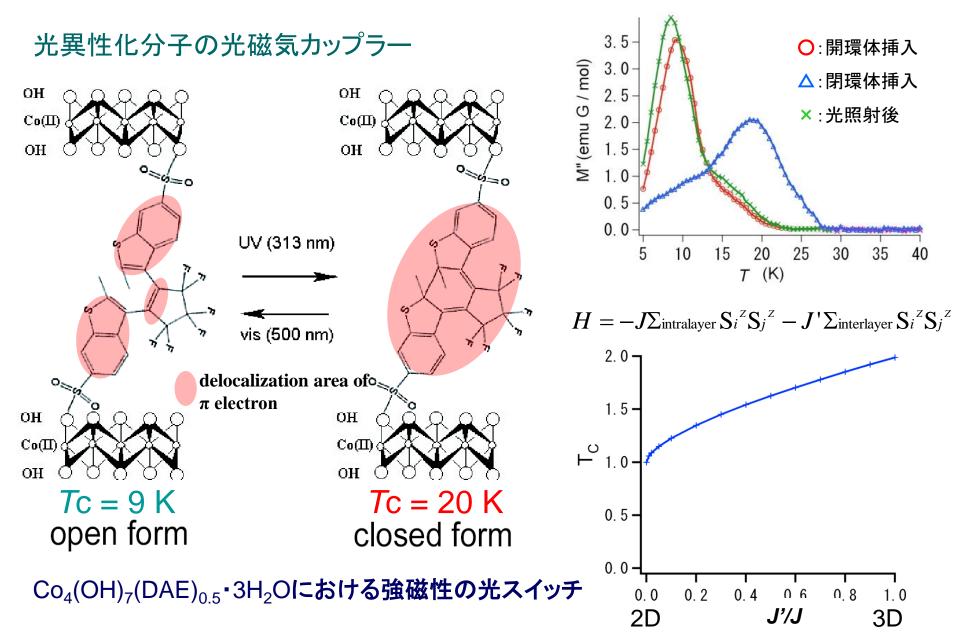


強磁性転移温度と層間距離



H. Shimizu, N. Kojima, et al., *Inorg. Chem.*, (2006)

光とスピンの相乗効果:有機・無機複合錯体における強磁性の光スイッチ



H. Shimizu, M. Okubo, M. Enomoto, N. Kojima, *Inorg. Chem.*, 45, 10400 (2006).