

# 光・スピン・電荷の相乗効果が拓く新しい分子磁性の開拓

公益財団法人豊田理化学研究所  
フェロー 小島 憲道

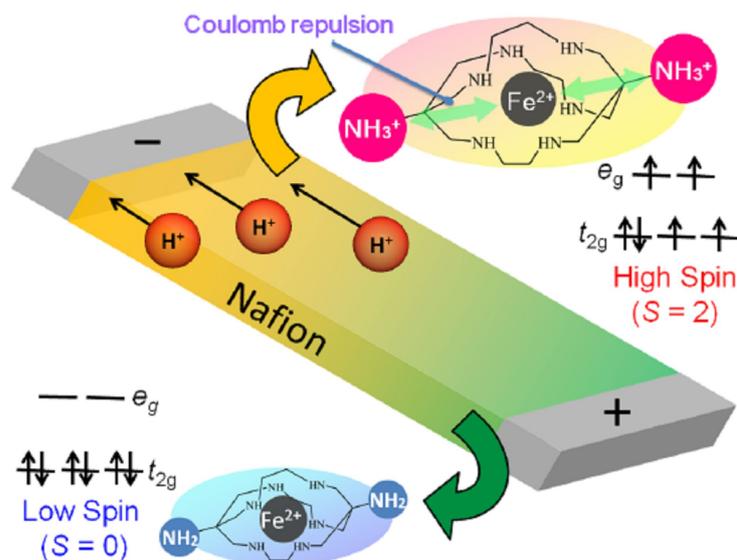
## 研究目的

無機物質と有機物質の十字路に位置する遷移金属錯体は、遷移金属イオンの持つ多彩な光学遷移やスピン状態、配位子の持つ次元性制御機能など無機・有機物質の優れた特徴を併せ持っており、外場に応答して連鎖する物性現象など高次機能性の発現に適した物質群である。豊田理化学研究所では、遷移金属錯体を対象に、光・スピン・電荷の相乗効果が拓く新しい分子磁性の開拓を行う。

## 方法

### (1) pH 応答金属錯体膜の開拓とプロトンの流れの可視化直接観測

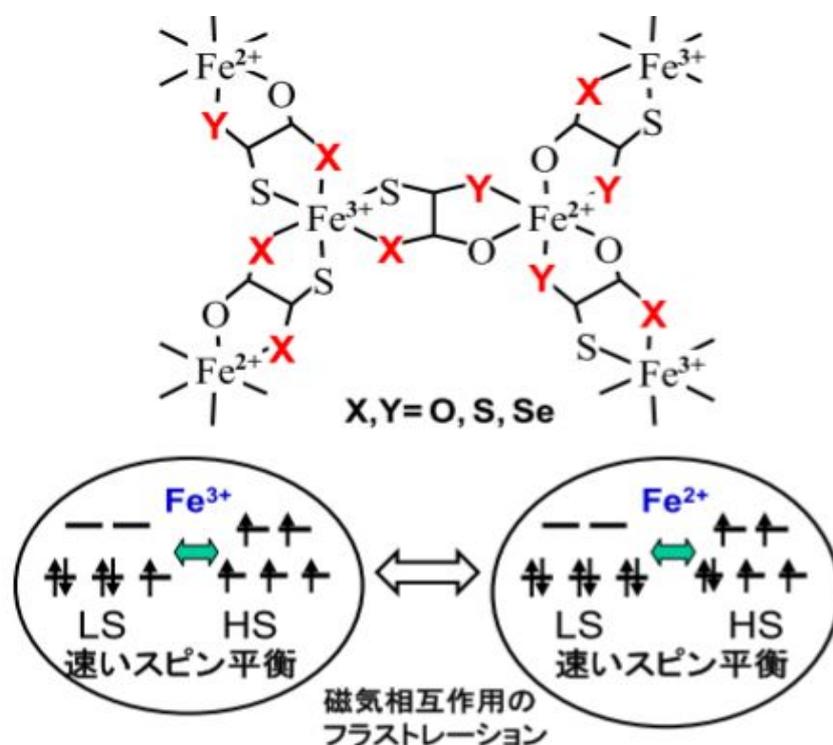
スピントスオーバー錯体の中には、スピン状態が pH によって変化するものがある。本研究では、スピン転移温度が pH に依存する室温スピントスオーバー鉄錯体を高いプロトン伝導を有する様 pH 応答スピントスオーバー錯体膜によるスピン状態の時空間制御 反応場で合成することにより、“pH 応答透明室温スピントスオーバー錯体膜”を開発する。次に、この錯体膜に電圧を印加することで、プロトンの濃度勾配を発現させ、低スピン状態と高スピン状態の時空間制御によって発現する膜の色変化を利用してプロトンの流れを可視化する。



pH 応答スピントスオーバー錯体膜によるスピン状態の時空間制御

## (2) 動的スピ平衡が拓く新しい分子磁性の開拓

3個の硫黄原子と3個の酸素原子がFe(III)イオンに配位した $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトでは、基底状態として低スピン状態( $S = 1/2$ )と高スピン状態( $S = 5/2$ )が拮抗し、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光の時間スケール( $10^{-7}$  s)より速い時間スケールで高スピン状態と低スピン状態が入れ替わる現象(動的スピ平衡)が観測されることがある。例えば、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイト内で起こるスピ平衡の動的スピ平衡と隣接する磁性イオン間に生じる磁気相互作用の揺動(例えば強磁性相互作用と反強磁性相互作用の動的交替)が連鎖する物性現象など、未開拓の物性現象の発現が期待できる。このような動的スピ平衡は広義のスピフラストレーションを引き起こすものであり、混合原子価錯体においては、連鎖して起こる原子価揺動と高い伝導性が予想されます。この目的を遂行するため、配位子場がスピクロスオーバー領域にある $\text{C}_2\text{O}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_3\text{Se}$  で架橋した種々の集積型金属錯体 $\text{A}[\text{M}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})\text{X}_3]$ ( $\text{A} = (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$ , etc.;  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ , etc.;  $\text{X} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3\text{Se}$ )を開発し、Fe(III)サイトの動的スピ平衡現象が金属イオン間磁気相互作用の揺動と磁気相転移に及ぼす効果について研究を行い、 $\text{A}[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})\text{X}_3]$ においては、Fe(III)サイトの動的スピ平衡現象に連鎖して起こる鉄イオンの原子価揺動およびこれに起因する輸送現象の研究を行う。



動的速いスピ平衡が拓く新しい分子磁性の開拓