

氏 名 山根 健史

学 位 の 種 類 博士 (理学)

学 位 授 与 年 月 日 平成29年12月25日

学 位 論 文 名 ESR Spectroscopy and Electronic Structures of High-Spin Metal Complexes with
Large Zero-Field Splitting Constants
(大きなゼロ磁場分裂定数を持つ高スピン錯体の ESR と電子状態)

論文審査委員 主査 教授 佐藤 和信

副査 教授 八ッ橋 知幸

副査 准教授 塩見 大輔

副査 教授 田所 誠 (東京理科大学)

論文内容の要旨

大きなゼロ磁場分裂定数を持つ高スピン錯体 ($S > 1/2$) は、生体内において金属タンパク質として存在する他、高周期金属や希土類を含む錯体に多くみられる。実験と理論の両面からそれらの磁気的性質を評価・理解することは、金属錯体の機能開発、反応機構の解明およびスピン状態制御などの応用に不可欠である。ESR 分光法では、スピン量子数 $S' = 1/2$ とおいた有効スピンハミルトニアンによる解析が行われてきたが、解析から得られる g 値 (g^{eff} 、有効 g 値) は自由電子の g 値からかけ離れた値を取り、理論的に計算される g 値と直接比較することはできない。本博士論文では、 $S \leq 7/2$ の高スピン錯体における同一クラマース準位間の g^{eff} と錯体の g 値 (g^{true}) の関係に現れるゼロ磁場分裂定数依存性を導出し、大きなゼロ磁場分裂定数を持つハロゲン配位子の異なる3種類のレニウム二核錯体および2種類の金属ポルフィリン錯体の解析に適用した。本博士論文は全4章で構成されている。

第1章では、高スピン金属錯体の ESR 分光法および関連する分光学的手法と解析法について記述した。第2章では、ゼロ磁場分裂定数の大きい高スピン状態について、同一クラマース準位間の $g^{\text{eff}}/g^{\text{true}}$ の $|E/D|$ 依存性を、厳密対角化法、或いはスピンハミルトニアンを非摂動項、その他の項を摂動項とするゼーマン摂動法を用いて得られたエネルギー差から定式化した。第3章では、鉄およびコバルトポルフィリン錯体 (それぞれ $S = 5/2, 3/2$) の電子状態を X-band ESR 測定、電子スピンニューテーション分光法、量子化学計算により解明した。第4章では、レニウム二核錯体および単核錯体の電子状態を、ESR 分光法、磁化率測定、量子化学計算を用いて考察した。プロトン-電子同期移動を示すレニウム二核錯体についてプロトンが局在した状態間の活性化エネルギーを見積もった。また、ハロゲン配位子の異なるレニウム二核錯体において観測された履歴現象について、静磁場によって誘起される強誘電的性質に起因するものと考察した。

以上の研究を通じて、ゼロ磁場分裂の大きい高スピン錯体の主軸座標系 ESR スペクトルの解釈についての指針を確立し、導出した関係式の利便性をポルフィリン錯体およびレニウム錯体において実証した。

論文審査結果の要旨

大きなゼロ磁場分裂定数を持つ高スピン錯体 ($S > 1/2$) は、生体内において金属タンパク質として存在する他、高周期金属錯体や希土類錯体に多くみられる。実験と理論の両面からそれらの磁氣的性質を評価・理解することは、金属錯体の機能開発、スピンメモリーなどの応用に不可欠である。ESR 分光法では、スピン量子数 $S' = 1/2$ とおいた有効スピンハミルトニアンによる解析が行われ、単に g 値 (g^{eff}) としてだけで評価されることが多い。そのため、 g^{eff} と関連する系本来の g 値 (g^{true}) やゼロ磁場分裂定数まで考察することは少ない。本申請者は、 $S \leq 7/2$ の高スピン錯体における同一クラマース準位間の g^{eff} と錯体の g^{true} の関係に現れるゼロ磁場分裂定数依存性を導出し、大きなゼロ磁場分裂定数をもつハロゲン配位子の異なる 3 種類のレニウム二核錯体および 2 種類の金属ポルフィリン錯体の解析に適用した。序章に続き、第 2 章で、ゼロ磁場分裂定数の大きい高スピン状態について、同一クラマース準位間の $g^{\text{eff}}/g^{\text{true}}$ の $|E/D|$ 依存性を定式化した。第 3 章では、前章の定式化に基づいて単結晶 ESR スペクトルを解析し、鉄およびコバルトポルフィリン錯体の電子状態を解明した。第 4 章では、レニウム二核錯体および単核錯体の電子状態を ESR 分光法、磁化率測定、量子化学計算を用いて解明し、レニウム二核錯体におけるプロトン-電子同期移動を実験的に明らかにしている。

本博士論文は、ゼロ磁場分裂の大きい高スピン錯体の ESR スペクトルの考察に有益な一般的指針を確立し、導出した関係式の利便性をポルフィリン錯体およびレニウム錯体において実証した。従って、分子スピン科学に寄与するところは大きく、博士（理学）の学位を授与するに値するものと審査した。