

学位論文の要約

題目 Stimuli-responsive properties of a downsized crystalline coordination framework
(ダウンサイズした結晶性配位骨格が示す刺激応答特性)

氏名 坂井田 俊

序論

生体システムが示す刺激応答特性において、その表面構造が重要な役割を果たしている例が多数存在している。それらを模した人工的な材料群のプラットフォームとして、金属イオンと有機配位子からなる結晶性の金属有機構造体 (MOF) およびその薄膜が盛んに研究されている。ガス分子、温度、電場、光、pH などの外部刺激に対して MOF は多彩な刺激応答性を示すことが知られているが、MOF 結晶をナノスケールまでダウンサイズすることによりバルク体では観測されない固有な物性を示す例が近年報告されている。本論文では古典的な MOF の 1 つである 2 次元層状 Hofmann 型 MOF を用いて、ナノサイズまで小型化した際に生じる固有な刺激応答性について研究を行った。刺激応答性としては MOF の多孔性を利用したガス分子の吸着挙動と、MOF の構成ユニットである鉄イオンが温度変化により示す d 電子配置のスイッチング (スピントロニクスオーバー現象) を対象とした。

Crystalline coordination framework endowed with dynamic gate-opening behavior by being downsized to a thin film

バルク粉末の状態ではガス分子の吸着挙動を示さない MOF が、厚みをナノメートルサイズまで薄膜化することにより吸着能を示すことを明らかにした。2次元層状 Hofmann 型 MOF のナノ薄膜を基板上に作製し、面内/面外方向でともに結晶性を有する配向膜であることを X 線回折実験で明らかにした。さらにガス分子圧が制御されたその場 X 線回折測定を実施してガス圧変化により薄膜が示す動的な結晶構造変化を追跡し、面内シート方向の周期構造は変化しない一方で面外方向ではある圧力以上の領域でゲート開閉に似た異方的な格子膨張を生じることを確認し、構造体に内在する細孔にガス分子が吸着することを実証した。また層数を増やしてバルク体に近づけた場合にある厚み以上で吸着能が失われることも確認し、本現象がナノメートルのスケールでのみ現れる吸脱着能であることも示した。

Fabrication and structural characterization of an ultrathin film of a two-dimensional-layered metal-organic framework, $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ (py = pyridine)

2次元層状 Hofmann 型 MOF についてナノ薄膜を作製し、ダウンサイズにより結晶構造に変化を生じることを示した。厚みを制御した薄膜形成については、赤外分光法を用いて分子振動の吸光度が積層回数に対して線形に変化していることで確認した。面内・面外方向での X線回折プロファイルからナノ薄膜の結晶構造を解析した結果、結晶系の対称性がバルク体での状態（単斜晶系）と比較してより高い状態（斜方晶系）に近づいていることを示した。

Crystal size effect on the spin-crossover behavior of $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (py = pyridine) monitored by Raman spectroscopy

2次元層状 Hofmann 型 MOF の構造内に含まれる 2 価の鉄イオンが示すスピncrossオーバー現象について、結晶子のダウンサイズによる挙動の変化を明らかにした。サンプル量が少なく磁気的な挙動を直接モニターするのが困難なナノ薄膜について、電子-格子相互作用を介したスピン状態の変化をラマン分光法で追跡する手法を提案した。本手法の妥当性評価として超伝導量子干渉計で測定したバルク粉末の磁化率測定結果と比較したのち、厚みを制御した複数のナノ薄膜における挙動についてスピン転移温度、降温/昇温過程で生じるヒステリシスなどを評価した。

Surface-morphology-induced spin-crossover-inactive high-spin state in a downsized coordination framework

2次元層状 Hofmann 型 MOF のナノ薄膜が示すスピncrossオーバー現象について、簡易な基板表面処理の有無により薄膜結晶の表面形状を作り分けることで通常の高スピン (HS) 状態とは区別されるスピン転移を示さない高スピン (HS2) 状態を生じることをラマン分光法により示した。金基板表面を水素炎で熱処理することでその上に積層される薄膜のモルフォロジーが変化することを原子間力顕微鏡による観察で確認した。これまで Hofmann 型 MOF のバルク体において確認されていた HS2 状態は格子欠陥や不純物によるごく微量な状態としての観測か、もしくはギガパスカルオーダーの圧力印加により低スピン状態から一部 HS2 状態として発現する例のみが知られており、今回ダウンサイズにより常温常圧下で HS2 状態が安定化されることを明らかにした。