

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	坂井田 俊
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>ハスの葉が示す超撥水性やモルフォ蝶の構造色に代表されるように、生体系表面ではその特異なナノ構造に起因した外場刺激応答特性を発現することが知られている。これまで盛んに研究されている材料群の1つである多孔性の有機金属構造体 (MOF) は金属イオンと有機配位子の自己集積により生成し、分子設計の多様性を生かしてガス分子や温度、光、磁場、pHなどの外場刺激に対する応答性が数多く報告されている。近年は高密度な機能集積を目的とした薄膜構築にも注目が集まっており、ナノ結晶までダウンサイズした際にバルク体 (単結晶/粉末) とは異なる物性を示すことが明らかにされてきている。本論文ではMOFの報告例として最古のもの1つであり外場刺激に応じて磁気特性の変化を示すことで知られているHofmann型MOFを題材として、面内/面外方向で配向性を有し、かつナノメートルスケールで厚み制御された薄膜を作製して各種構造評価を行なった。ダウンサイズした結晶が示す刺激応答性として、ガス分子を導入した際の吸脱着特性およびMOFの構成要素である2価鉄イオンが示す温度誘起のスピントロニクスオーバー現象について研究を行い、それぞれナノ構造の変化を伴う新規物性の発現を見出すことに成功した。</p>			
<p>(1) MOF結晶のダウンサイズにより発現するゲート開閉吸脱着挙動の動的構造解析 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、厚みを約16 nm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である$\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (py = pyridine, Ptpy) のナノ薄膜を基板上に作製し、面内/面外で独立した回折プロファイルを示す結晶性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。MOF結晶のダウンサイズにより吸着特性発現のスイッチングを示した例はなく、本研究内容はガスセンサーや分離膜といった応用展開のみならず、バルク体での特性には表れない多様な物性発現の探索に貢献することが期待される。</p>			
<p>(2) 2次元層状Hofmann型MOF薄膜の作製と構造評価 2次元層状Hofmann型MOFである$\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ (py = pyridine, Nipy) 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。</p>			

(3) スピントロニクス挙動における結晶サイズ効果のラマン分光法による観測
構造ユニットとして2価の鉄イオンを含むMOFが示すスピントロニクス現象につ
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。直接的な磁化率測定
が困難なナノ薄膜は電子-格子相互作用を介したスピン状態変化をラマン分光法で追
跡できることが知られているが、これまで着目されていなかった環呼吸振動モードを
用いることでよりS/N比の良いスピン転移観測が可能となる手法を提案した。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**PtPy**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**PtPy**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。この結果はバルク粉末お
よび磁気測定で検知できない領域までダウンサイズしたナノ薄膜について同一手法で
スピントロニクス挙動を観測した初めての例である。

(4) スピントロニクス錯体のサイズ効果により発現する特異なスピン状態の観測
2価の鉄イオンを含む**Nipy**のナノ薄膜が示すスピントロニクス現象について、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。水素バーナーを使って金基板表面をアニール処理す
ることでその上に成長す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**Nipy**をはじめとする**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が準安定
相のHS2状態として発現する例のみが知られており、本研究の結果はダウンサイズし
た薄膜の表面モルフォロジーにより常温常圧下でHS2状態が安定化される特異な現象
の観測に成功したことを示している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

当該博士論文はダウンサイズしたMOF結晶が示すバルク体では見られない新奇な刺激応答特性についての研究について報告している。結晶のダウンサイズにより物性変化を生じることが化学一般で広く知られた現象でありながら、刺激応答特性を示すフレキシブルな2次元MOF結晶への影響については十分明らかにされていない。本研究では2次元層状構造を有するMOFの結晶性配向ナノ薄膜を構築し、外場刺激としてガス分子導入および温度変化に対する応答特性を評価する中でこれまでに例のない物性発現を見出すことに成功した。

結晶サイズを小さくした場合に示す外部刺激に対する応答特性、およびそれに伴う結晶構造変化を議論するためのプラットフォームとして、本論文では2次元層状Hofmann型MOFである $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ (py: pyridine, M = Ni, Pt, Mpy) について、構成ユニット分子溶液に基板を交互浸漬する逐次積層法によりナノ薄膜として構築した。いずれも浸漬回数による膜厚制御が可能であり、また面内・面外方向でそれぞれ周期構造を有する結晶性配向膜となっていることが放射光を用いたX線回折測定で確認された。その中でも特にPtpyについては、バルク体では吸脱着特性を示さないにもかかわらずナノ薄膜化することにより面外方向で相対圧変化に応じてゲート開閉機構による吸脱着挙動を示すことを実証した。このようなMOF結晶のダウンサイズによる吸着特性のスイッチングは前例がなく、これまでにバルク体としては注目されていなかった他のMOFについても結晶サイズという観点での新たな物性発現探索という形で幅広く展開しうる内容である。また温度刺激により格子の体積変化を伴う可逆的なスピン状態変化である温度誘起のスピンクロスオーバー現象のサイズ依存性についても構築したMOFナノ薄膜を用いて研究を行い、ナノ薄膜の磁氣的挙動検知のために温度可変ラマン分光法による観測手法において別の振動モードを用いたS/N比改善を提案し、その妥当性およびサイズ効果を確認している。特にNipyについてはバルク体においてスピン転移を示さないHS2状態が高圧力下でのみ安定化されるのに対し、ナノ薄膜が室温下で示すスピン状態については通常のHS状態とHS2状態を簡易な処理で選択的に作り出すことに成功している。これらの結果は結晶のダウンサイズというアプローチによりMOFの新たな物性探索領域を開拓するものである。また本論文の内容についてはすでに4報の海外主要学術誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は世界の研究者からも評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年1月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降