

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26620057

研究課題名(和文) 動的スピン平衡が拓く新しい分子磁性の開拓

研究課題名(英文) Development of New Molecular Magnetism Based on Dynamical Spin Equilibrium

研究代表者

小島 憲道 (Kojima, Norimichi)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：60149656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンの配位子場がスピントロニクス領域にある集積型金属錯体では、電荷とスピンの連動した新しい物性現象が発現する可能性を持っている。このような観点から、我々は鉄混合原子価錯体 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[M(II)Fe(III)(mto)_3]$  ( $mto = C_2O_3S$ ) を開発し、Fe(III)サイトの動的スピン平衡によって引き起こされる特異な2段階磁気相転移を $M(II) = Mn(II)$ で見出し、またFe(III)サイトの動的スピン平衡によって引き起こされるFe(II)-Fe(III)間原子価揺動を $M(II) = Fe(II)$ で見出した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated multifunctionalities coupled with the spin equilibrium for  $(n-C_nH_{2n+1})_4N[M(II)Fe(III)(mto)_3]$  ( $M = Mn, Fe, \text{etc.}; mto = C_2O_3S$ ). In this system, we observed the rapid spin equilibrium phenomenon between the high-spin (HS) and low-spin (LS) states at the Fe(III)O3S3 site in  $(C_6H_5)_4P[Zn(II)Fe(III)(mto)_3]$ , in which the time scale of spin equilibrium was estimated at  $10^{-10} < \tau < 10^{-9}$  sec.

In the case of  $(C_6H_5)_4P[Mn(II)Fe(III)(mto)_3]$ , we observed an anomalous stepwise magnetic phase transitions at 23 and 30 K. At 30 K, the Mn(II) spins are magnetically ordered, while the Fe(III) spins are still paramagnetic. Below 23 K, both of the Mn(II) and Fe(III) spins are ferrimagnetically ordered. In the case of  $(n-C_4H_9)_4N[Fe(II)Fe(III)(mto)_3]$ , we observed that the rapid spin equilibrium of the Fe(III)S3O3 site induces the iron valence fluctuation in  $(n-C_4H_9)_4N[Fe(II)Fe(III)(mto)_3]$ .

研究分野：化学

キーワード：分子磁性 スピン平衡 スピントロニクス 原子価揺動 連鎖物性 磁気相転移

## 1. 研究開始当初の背景

金属イオンの配位子場がスピントロニクスオーバー領域にある混合原子価錯体では、電荷移動とスピントロニクスオーバー転移が連動した特異な相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピントロニクスオーバー錯体には見られない新しい現象が期待される。この観点から、申請者らは非対称配位子 ( $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ) を架橋とする鉄混合原子価錯体 ( $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe(II)Fe(III)(dto)}_3]$ ) を開発し、この錯体が絶縁体であるにも係わらず 120 K で電子が Fe(II) から Fe(III) に一斉に集団移動する電荷移動相転移を発見した (*Solid State Commun.* **120**, 165 (2001), *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4716 (2001))。この電荷移動相転移は、系全体のギブスエネルギーを最安定にするために隣接する金属イオン間で電荷を移動させてスピン状態の組み換えが起こるスピンと電荷の相乗効果による協同現象であり、従来のスピントロニクスオーバー現象を超える新しい現象であった。この現象はプルシアンブルー類似塩等でも発見されており、スピン・電荷・光などの相乗効果により発現する多重機能性の研究が国内外で盛んに研究されている (例えば P. Gütlich, et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **9**, 342 (2013))。最近、申請者らは、スピントロニクスオーバー領域に位置する金属錯体 ( $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Zn(II)Fe(III)(C}_2\text{O}_3\text{S}_3)]$ ) を開発したが、Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  サイトにおいて高スピン状態と低スピン状態が  $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$  秒という速い時間スケールで入れ替わる動的スピン平衡が起こっていることを見出した (*Chem. Lett.*, **39**, 872 (2010))。そこで、この動的スピン平衡現象を磁性金属錯体に導入すれば、動的スピン平衡現象に連鎖して Fe 原子価揺動と金属伝導が発現し、また磁気相互作用の揺動が生み出す新しいスピントロニクスが発現するという着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、配位子場がスピントロニクスオーバー領域にある非対称配位子で架橋した種々の集積型金属錯体  $\text{A}[\text{M(II)Fe(III)(mto)}_3]$  ( $\text{A} = (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$ , etc.;  $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ;  $\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}_3$ ) を開発する。次に、 $\text{A}[\text{Fe(II)Fe(III)(mto)}_3]$  において、Fe(III) サイトの動的スピン平衡現象に連鎖して起こる Fe(II)-Fe(III) 間の原子価揺動と金属性分子導体を開拓する。また、 $\text{A}[\text{M(II)Fe(III)(mto)}_3]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$ ) において、Fe(III) サイトの動的スピン平衡現象を媒介とした磁性金属イオン間の磁気相互作用のフラストレーションが生み出すスピントロニクスオーバーの開拓を行う。 $[\text{Fe(II)Fe(III)(mto)}_3]$  において Fe<sup>III</sup> サイト内で起こる高スピン - 低スピン状態の動的スピン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は全く未開拓の物性現象であり、スピントロニクスのみならず物性物理、統計力学に波及

効果をもたらす連鎖物性である。また、この系における動的スピン平衡は広義のスピン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が予想される。

## 3. 研究の方法

動的スピン平衡と連鎖する原子価揺動の開拓: 配位子場がスピントロニクスオーバー領域にある非対称配位子  $\text{mto} (= \text{C}_2\text{O}_3\text{S}_3)$  で架橋した種々の集積型磁性金属錯体  $\text{A}[\text{Fe(II)Fe(III)(mto)}_3]$  を開発し、Fe(III) サイトの動的スピン平衡現象に連鎖して起こる Fe(II)-Fe(III) 間原子価揺動とそれに起因する高い電気伝導度の発現を開拓する。 $\text{A}[\text{Fe(II)Fe(III)(mto)}_3]$  の Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  サイトでは、動的スピン平衡が予想されるが、Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  サイトの低スピン (LS) 状態と Fe(II) $\text{O}_6$  サイトの高スピン (HS) 状態との間には強磁性を発現させる電荷移動相互作用が働き、 $t_{2g}$  軌道にある下向きスピンの電子は Fe(II)-Fe(III) 間で移動することができる。と予想される。

動的スピン平衡と連鎖する新しい型のスピントロニクスオーバーの開拓:  $\text{A}[\text{M(II)Fe(III)(mto)}_3]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$ ) において、Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  サイトの動的スピン平衡を媒介とした磁性金属イオン間磁気相互作用のフラストレーションが生み出されることが予想される。例えば、 $\text{A}[\text{Mn(II)Fe(III)(mto)}_3]$  において、Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  サイトの低スピン (LS) 状態と Mn(II) $\text{O}_6$  サイトの間には軌道の直交性による強磁性相互作用が発現するが、Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  サイトの高スピン (LS) 状態と Mn(II) $\text{O}_6$  サイトの間には軌道の重なりによる反強磁性相互作用が発現する。即ち Mn(II) $\text{O}_6$  サイトが Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  サイトから受ける磁気相互作用は  $10^{-7}$  秒より速い時間スケールで強磁性相互作用と反強磁性相互作用との間で振動する。このような動的スピン平衡と連鎖する磁気相互作用のフラストレーションが磁気相転移に与える影響や、磁気相転移と同時に動的スピン平衡が凍結されるか否か等、これらの課題は全く未知の分野であり、スピントロニクスのみならず磁性物理、統計力学に波及効果をもたらす連鎖物性である。

## 4. 研究成果

Fe(III) $\text{S}_6$  は LS 状態, Fe(II) $\text{O}_6$  は HS 状態をとることが一般的に知られているが、Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  または Fe(II) $\text{O}_3\text{S}_3$  を構成要素とする鉄混合原子価錯体が構築できれば、スピントロニクスオーバー現象と混合原子価状態に伴う特異な磁気特性の協同作用が期待できる。本研究において、硫黄原子 3 個と酸素原子 3 個に囲まれたスピントロニクスオーバー領域に位置する Fe(III) $\text{O}_3\text{S}_3$  のサイトを有する集積型金属錯体 ( $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{M(II)Fe(III)(mto)}_3]$ ) ( $\text{M} = \text{Zn, Cd, Mn, Fe}$ ;  $\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}_3$ ) を開発した。 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe(II)Fe(III)(mto)}_3]$  においては、速いスピン平衡を媒介としたスピンと電荷

の協同作用による新しい多重機能性の発現が期待される。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$ では、磁化率の実測値が Fe(III)の HS 状態と LS 状態の中間の値をとることから、Fe(III)のサイトにおいて HS 状態と LS 状態の両方が存在していると考えられる。磁化測定の結果、この錯体は  $T_N = 38 \text{ K}$  のフェリ磁性体であることがわかった。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ における  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトおよび  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$  サイトの電子状態を調べるため  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  および  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{II})^{57}\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  を合成し、 $^{57}\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3$  サイトおよび  $^{57}\text{Fe}(\text{II})\text{O}_6$  サイトの  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルを測定した結果、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  および  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{II})^{57}\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルにおいて、Fe(II)および Fe(III)に帰属される 2 組の四極子分裂がそれぞれ観測された。合成の段階でそれぞれ片側の Fe サイトのみを  $^{57}\text{Fe}$  に置換したにもかかわらず、実際の測定では Fe(II)および Fe(III)に由来するスペクトルが観測されたことから、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  の常磁性相において Fe(II)と Fe(III)の間で原子価揺動が起きていることが分かった。この系では、 $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3$  サイトの LS 状態と  $\text{Fe}(\text{II})\text{O}_6$  サイトの HS 状態の間には強磁性相互作用が働く。この強磁性スピン配置では、Fe(II)の  $t_{2g}$  軌道にある下向きスピンの電子が隣の Fe(III)の  $t_{2g}$  軌道に容易に移動することができる。一方、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  が  $T_N = 38 \text{ K}$  のフェリ磁性体であることから、 $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3$  サイトの HS 状態と  $\text{Fe}(\text{II})\text{O}_6$  サイトの HS 状態の間には反強磁性相互作用が働く。この反強磁性スピン配置では、Fe(II)の  $t_{2g}$  軌道にある下向きスピンの電子が隣の Fe(III)の  $t_{2g}$  軌道に移動した場合、 $\text{FeO}_6$  サイトでフント則が破れるため大きなエネルギーの損失を受ける。このようにして、 $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3$  サイトの LS 状態を媒介として  $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3$  サイトにおける動的スピン平衡と Fe(II)-Fe(III)間原子価揺動の協同効果が起こっていることが明らかになった。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  においては、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル測定から  $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3$  サイトで動的スピン平衡が起こっていること、磁化率および磁化測定からこの錯体は 2 次元磁性体として振る舞い、30 K でフェリ磁性を示すこと、30 K および 23 K で 2 段階の自発磁化が発現することを明らかにした。ところが、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの解析により、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  の磁気秩序が生じる 30 K では  $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3$  サイトのスピンは常磁性状態のままであり、23 K 以下で Fe(III)のスピンはようやく磁気整列を示すことが明らかになった。このことは、30 K では Fe(III)スピンは動的スピン平衡によるスピンフラストレーションのため長距離秩序が発生せず Mn(II)スピンのみが最初に整列し、23 K ではじめて Fe(III)スピンの Mn(II)スピンとともに整列することが明らかとなった。

## 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 8 件 )

- 1) A. Sugahara, N. Tanaka, A. Okazawa, N. Matsushita, N. Kojima, “Photochromic property of anionic spiropyran having sulfonate-substituted indoline moiety”, *Chem. Lett.*, **43**, 281-283 (2014) DOI:10.1246/cl.130904 ( 査読有 )
- 2) K. Nomura, S. Taya, A. Okazawa, N. Kojima, “Sol-gel synthesis and dilute magnetism of nano MgO powder doped with Fe”, *Hyperfine Interactions*, **226**, 161-169 (2014), DOI:10.1007/s10751-013-0945-z ( 査読有 )
- 3) A. Okazawa, J. Yoshida, N. Kida, I. Kashima, W. Murata, M. Enomoto, N. Kojima, ” Study on spin configuration in photoresponsive iron mixed-valence complexes by Mössbauer spectroscopy”, *Hyperfine Interactions*, **226**, 351-357 (2014). DOI:10.1007/s10751-013-0934-2 ( 査読有 )
- 4) T. Fujinami, M. Koike, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, A. Okazawa, N. Kojima, “Abrupt Spin transition and thermal hysteresis of iron(III) complex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Him})_2(\text{hapen})]\text{AsF}_6$  (Him = imidazole,  $\text{H}_2\text{hapen} = N,N'$ -bis(2-hydroxyacetophenylidene)ethylenediamine)”, *Inorg. Chem.*, **53**, 2254-2259 (2014). DOI : 10.1021/ic402947u ( 査読有 )
- 5) H. Kamebuchi, M. Okubo, A. Okazawa, M. Enomoto, J. Harada, K. Ogawa, G. Maruta, S. Takeda, N. Kojima, C. Train, M. Verdager, “A Tricky Water Molecule Coordinated to a Verdazyl Radical-Iron(II) Complex: a Multitechnique Approach”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 9086 - 9095 (2014). DOI: 10.1039/c4cp00310a ( 査読有 )
- 6) N. Kojima, M. Itoi, Y. Miyazaki, “Phase Transitions due to Charge Transfer in Mixed-Valence Assembled Metal Complexes,  $A[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  (  $A = (n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$ , spiropyran;  $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ )”, *Current Inorg. Chem.*, **4**, 85-99 (2014). ( 査読有 )
- 7) N. Kojima, H. Kobayashi, A. Okazawa, I. Kawasaki, I. Watanabe, “Study on the static and dynamic spin crossover phenomena in tripyrazolylmethane iron(II) complexes by means of mSR spectroscopy”, *RIKEN Accel. Prog. Rep.*, **47**, 258 (2014). ( 査読有 )
- 8) H. Kamebuchi, A. Nakamoto, T. Yokoyama and N. Kojima, “Fastener Effect on Uniaxial Chemical Pressure for One-Dimensional

Spin-Crossover System,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]$   
( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3$ ) $_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ : Magnetostructural  
Correlation and Ligand Field Analysis”, *Bull.*  
*Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 419-430 (2015). DOI:  
10.1246/bcsj.20140361 ( 査読有 )

[学会発表](計 23 件)

- 1) 田中 李叶子・岡澤 厚・小島 憲道・  
松下 信之「ヘキサシアニド鉄(II)錯体電荷  
移動塩の酸蒸気による二段階ベイクロミ  
ズムにおける橙色相の解明」日本化学会第  
95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャン  
パス(千葉県船橋市) 2015 年 3 月 26 日
- 2) 岡澤 厚・小島 憲道「基底高スピンか  
つまルチなキレート部位を有するピラジカ  
ル配位子およびその遷移金属錯体の合成と  
磁性」日本化学会第 95 春季年会、日本大  
学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋  
市) 2015 年 3 月 27 日
- 3) 合田 舜・岡澤 厚・小島 憲道・橋爪  
大輔・小林 義男・田中 一義・笛野 博  
之・松尾 司「かさ高い Rind 基を有する有  
機鉄二価錯体の還元反応」日本化学会第 95  
春季年会、日本大学理工学部船橋キャン  
パス(千葉県船橋市) 2015 年 3 月 27 日
- 4) 藤村 有生・亀淵 萌・岡澤 厚・小島  
憲道「陽イオン交換膜 Nafion に担持された  
シクロメタレート型イリジウム(III)錯体の  
pH に依存した発光特性」日本化学会第 95  
春季年会、日本大学理工学部船橋キャン  
パス(千葉県船橋市) 2015 年 3 月 27 日
- 5) 小島憲道 “Study on the Gold and Iron  
Mixed-Valence Systems Based on Mössbauer  
Spectroscopy”, 第 16 回メスバウアー分光  
研究会シンポジウム、東京大学駒場キャン  
パス(東京都目黒区) 2015 年 3 月 17 日(招  
待講演)
- 6) 岡澤 厚・小林弘明・小島憲道・川崎郁  
斗・渡邊功雄「メスバウアー分光からみた  
動的小よび静的スピンドロスオーバー鉄  
(II)錯体におけるスピンドダイナミクス」第 1  
6 回メスバウアー分光研究会シンポジウム、  
東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区)  
2015 年 3 月 18 日
- 7) 小島憲道「スピンドロスオーバー領域に  
位置する鉄混合原子価錯体の多重機能性と  
メスバウアー分光」KUR 専門研究会(短寿  
命 RI を用いた核分光と核物性研究) 京都  
大学原子炉実験所(大阪府泉南郡熊取町)  
2014 年 12 月 17 日
- 8) N. Kojima, “Molecular Structure and  
Electronic State of Thiolate Protected Gold  
Clusters Studied by  $^{197}\text{Au}$  Mössbauer  
Spectroscopy”, XIXth International Winter

School on Coordination Chemistry, (Karpacz,  
Poland) 2014 年 12 月 2 日(招待講演)

- 9) N. Kojima, “Dynamical Behavior of the  
Charge Transfer Phase Transition in  
Dithiooxalato-Bridged Iron Mixed-Valence  
System”, 5<sup>th</sup> International Conference on Phase  
Transition and Dynamical Properties of Spin  
Transition Materials, The University of Tokyo  
(Bunkyo-ku, Tokyo) 2014 年 11 月 19 日(招  
待講演)
- 10) 亀淵萌・城健智・玉樹怜・藤村有生・  
岡澤厚・小島憲道、「pH 応答透明膜の開発  
とプロトン伝導による物性制御」、第 4 回  
CSJ 化学フェスタ 2014、タワーホール船堀  
(東京都江戸川区) 2014 年 10 月 14 日
- 11) 小島 憲道「メスバウアー分光法およ  
び関連する分光法の新展開と錯体化学への  
応用」錯体化学会第 64 回討論会、中央大  
学後楽園キャンパス(東京都文京区) 2014 年 9  
月 18 日(依頼講演)
- 12) 合田 舜・岡澤 厚・小島 憲道・橋爪 大  
輔・小林 義男・田中 一義・笛野 博之・松尾  
司「直線型二配位構造を有する有機鉄二核  
錯体の合成と物性」錯体化学会第 64 回討論  
会、中央大学後楽園キャンパス(東京都文京  
区) 2014 年 9 月 18 日
- 13) 亀淵 萌・岡澤 厚・小島 憲道「pH 応  
答発光性イリジウム(III)錯体膜の開発」、錯  
体化学会第 64 回討論会、中央大学後楽園キ  
ャンパス(東京都文京区) 2014 年 9 月 18 日
- 14) 久保田 尚子・大島 祐史・榎本 真哉・  
岡澤 厚・小島 憲道「ジアリアルエテン誘  
導体を挿入したコバルト層状水酸化物にお  
ける層間  $\pi$  共役系の磁性への寄与」錯体化  
学会第 64 回討論会、中央大学後楽園キャン  
パス(東京都文京区) 2014 年 9 月 18 日
- 15) 佐々木 翔太郎・井田 博道・榎本 真  
哉・岡澤 厚・小島 憲道「2 価カチオンの  
アルキル鎖長がもたらす層状鉄混合原子価  
錯体における電荷移動挙動の変化」錯体化  
学会第 64 回討論会、中央大学後楽園キャン  
パス(東京都文京区) 2014 年 9 月 19 日
- 16) 深尾 陽一・影澤 幸一・岡澤 厚・小島  
憲道・榎本 真哉「モノチオシユウ酸架橋層  
状ヘテロ金属錯体のスピン平衡に対する金  
属置換効果」錯体化学会第 64 回討論会、中  
央大学後楽園キャンパス(東京都文京  
区) 2014 年 9 月 19 日
- 17) 稲田 雄・久保田 尚子・岡澤 厚・小島  
憲道・榎本 真哉「アニオン部位の異なるジ  
アリアルエテン誘導体を挿入したコバルト  
層状磁性体の磁気挙動変化」錯体化学会第

64 回討論会、中央大学後楽園キャンパス(東京都文京区) 2014 年 9 月 19 日

18) N. Kojima, Y. Kobayashi, Y. Negishi, M. Seto, T. Tsukuda, “Determination of the Structure and Electronic State of Thiolate-protected Gold Clusters by Means of <sup>197</sup>Au Mössbauer Spectroscopy”, 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), (Singapore) 2014 年 7 月 24 日

19) H. Kamebuchi; T. Jo; A. Okazawa; Y. Wakisaka; T. Mizokawa; N. Kojima, “Electrical Control of the Spin State in Proton Responsive Spin-Crossover Complex Films and Its Fe-K Edge XAFS Study”, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), (Singapore) 2014 年 7 月 21 日

20) H. Kamebuchi, A. Sugahara, A. Okazawa, N. Kojima, “Magnetic Switching by Photo-irradiation in the Spin-crossover Iron(III) Complex with Photoisomerizable Counteranion”, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2014) Holiday Inn Moskovskye Vorota (Saint Petersburg, Russia) 2014 年 7 月 7 日

21) H. Kobayashi, A. Okazawa, I. Kawasaki, I. Watanabe, N. Kojima, “Study on the Static and Dynamic Spin-crossover Phenomena in Tripyrazolymethane Iron(II) Complexes by Muon Spectroscopy”, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2014) Holiday Inn Congress Center (Saint Petersburg, Russia) 2014 年 7 月 7 日

22) Y. Inada, S. Kubota, A. Okazawa, N. Kojima, M. Enomoto, “Control of ferromagnetic transition temperature in a cobalt layered magnet with a carboxylated diarylethene derivative as an intercalant”, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2014) Holiday Inn Congress Center (Saint Petersburg, Russia) 2014 年 7 月 7 日

23) S. Sasaki, H. Ida, A. Okazawa, N. Kojima, M. Enomoto, “The distortional effect on the magnetic layer of the iron mixed valence complex due to introduction of divalent cationic intercalants”, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2014) Holiday Inn Congress Center (Saint Petersburg, Russia) 2014 年 7 月 8 日

〔図書〕(計 2 件)

1) 小島憲道、糸井充穂、電子移動が絡む分子強磁性 『スピ化学が拓く分子磁性の新展

開』日本化学会編(化学同人, 2014) 分担執筆: 132-137.

2) 小島憲道、スピクロスオーバー錯体 『鉄の事典』(朝倉書店, 2014) 分担執筆: 215-222.

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kojimalab/index.html>  
<http://www.toyotariken.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小島 憲道 (KOJIMA Norimichi)  
東京大学・大学院総合文化研究科・教授  
研究者番号: 06149656

### (2) 連携研究者

岡澤 厚 (OKAZAWA Atsushi)  
東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号: 30568275