

巻 頭 言

金属錯体が、分子結晶を構成する有機分子と並んで、固体物性化学で取り上げられる重要な構成要素のひとつになった大きな理由として、分子結晶の場合と少し違った次のことが挙げられます。即ち、遷移金属錯体は、遷移金属イオンの種類が同じで、それを取り囲む配位子が同じなら、溶液の状態でも、錯塩のように錯イオンがゆるく結合した固体の状態でも、硬く結合した透明絶縁結晶（例えばアルミナのような酸化物結晶）に不純物として入った状態でも、透明な磁性体でも、似たような色を示すことです。このような性質は、問題にする金属錯体の固体物性化学を論じるときに、構成要素である金属錯体の物性化学から出発するやりかたが、かなり良いことを示しています。このような遷移金属錯体の示す色の原因は、1950年代後半から構築されてきた配位子場理論を基にして、現在ではヘムタンパクのような生体高分子の中の金属錯体でも、金属錯体の持つ対称性と電子間相互作用を取り入れたひとつの考えで説明できることが分かっています。

我が国における錯体化学の研究は、「金属錯塩の吸収スペクトル」を対象として柴田雄次先生によって20世紀初期に始められ、その伝統を誇っています。この巻の第1章に述べられていますように、遷移金属錯体を代表とする配位化合物の電子状態の研究は配位子場理論の成立とともに1950年代以降、目覚ましい発展を遂げてきました。この時期、応用面では、1960年に米国で初めて成功したレーザー発振が、クロムイオンを不純物として含むアルミナ結晶（ルビー）のd殻内遷移の鋭い発光線（R線）を使って行われましたが、これは、革新的な応用としての成功であるばかりでなく、金属錯体をはじめとする配位化合物の光学遷移の微細構造を配位子場理論で定量的に解析できることを実証することになりました。

この巻の各章で見られますように、現在金属錯体の固体物性化学で扱われる問題は、種々の分光学的性質だけでなく、磁氣的性質から電氣的性質に広がっています。特に、固体物性科学の分野で注目を集めている「高温超伝導体」などのいわゆる強相関物質では、一電子近似から出発して壮麗な建造を誇るバンド理論ではなく、電子間相互作用をはじめから取り入れた金属錯体から出発す

る固体物性科学の理論に期待が高まっているように感じられます。(藤森 淳著『強相関物質の基礎』, 内田老鶴圃 2005年)。金属錯体の固体物性化学分野の発展を祈ってやみません。

2008年6月

東京大学名誉教授
菅野 暁

はじめに

金属錯体は磁性や光物性、伝導性など固体物性の宝庫である。この本を読んで頂いたら、この分野の幅広さと奥の深さと将来性に驚かれるであろう。しかしながら、金属錯体が固体物性の研究対象として研究された歴史は浅く、20世紀の後半からである。これは大学において化学の分野では殆ど固体物性の講義がないために錯体化学を専門とする研究者がこの分野を身近に感じることができなかつたためであろうと考えられる。

歴史的に見ると昔から固体物性の研究対象は無機物であり、長い歴史があり、これからも基礎と応用の両面からますます発展すると考えられる。20世紀の半ばになると、新たに有機物が固体物性の研究対象となってきた。有機物は多様性や加工性や軽量性の観点から有利であり、この分野もますます発展していくと期待される。一方、金属錯体は電子状態の多様な中心金属イオンと、構造の多様な有機配位子から構成されていることから、それらを上手く組み合わせることにより、無機物や有機物を超える金属錯体固有の物性が期待される。例えば、強相関電子系ナノワイヤー Ni (III) 錯体は世界最高の三次非線形光学感受率を示す。この値は同じ強相関電子系の銅酸化物の1万倍以上であるし、これまで非常に研究されてきたバンド絶縁体のポリシランや、パリエルス絶縁体のポリアセチレンの1万倍～100万倍以上の大きさである。また、単分子量子磁石は1個のクラスター分子が一軸異方性とスピン量子数の掛け合わせから構成されるポテンシャル障壁を持つ二重井戸ポテンシャルがあることから、磁石のように振る舞うが、これは有機物や無機物には見られない金属錯体固有の現象である。さらに、金属錯体は様々な有機分子とハイブリッドシステムを形成することができ、このようなシステムから磁場誘起超伝導が発現している。スピנקロスオーバー錯体も金属錯体固有の現象を示す。このように金属錯体は無機物や有機物に優る物性を示す可能性を持っており、今世紀に飛躍的な発展をする分野であると期待される。

本書は最初に配位子場理論と金属錯体の光学的性質を紹介し、2章ではこれらの磁氣的性質を具体的な例を豊富に紹介しながら解説している。3章では伝導性の金属錯体について歴史も含めて詳しく説明している。4章では金属錯体

の特徴でもある多重機能性に関して具体的な例を挙げながら解説している。終わりに付けた付録では、SI 単位系と CGS 単位系について解説した後、これらの単位系間の換算についてまとめている。この本は金属錯体の固体物性を研究する学部高学年生から大学院生の教科書的な役割をすることを目的にまとめられたが、そればかりではなく他分野の研究者が金属錯体の固体物性研究をする時の参考書的な役割も持っている。本書がそのような役割を十分発揮するように、是非とも多くの読者に読んでいただければ編者として幸いである。

本書をまとめるにあたり、三共出版の高崎久明氏には終始、適切な助言を頂きました。厚くお礼を申し上げます。

2008 年 7 月

山下 正廣
小島 憲道