

Photo-induced magnetization of a two-dimensional cobalt-octacyanidotungstate bimetal assembly

その他のタイトル	二次元コバルト-オクタシアノタングステン錯体の光磁性現象
学位授与年月日	2017-03-23
URL	http://doi.org/10.15083/00075647

論文審査の結果の要旨

氏名 宮本 靖人

本論文は全 5 章より構成されており、第 1 章では研究の背景と目的、第 2 章ではコバルトイオン及びオクタシアノタングステン酸イオン、4-ブロモピリジン を構築素子とした金属錯体の合成法、結晶構造および磁気特性、第 3 章では第 2 章で決定した結晶構造に基づいた第一原理計算、第 4 章では光磁性現象について、第 5 章では研究の総括を述べている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、本研究の背景として分子磁性体について述べられており、その中でもシアノ架橋型金属錯体が様々な機能性を示すことが説明されている。さらに、オクタシアノ金属酸イオンを構築素子としたシアノ架橋型金属錯体の光誘起強磁性の具体例と、それらについて提案されているメカニズムを紹介している。その中で、コバルト-オクタシアノタングステン錯体が優れた光磁性体として興味を持たれ研究されていることが述べられている。

第 2 章では、コバルトイオン及びオクタシアノタングステン酸イオン、4-ブロモピリジンからなる錯体の合成手法について述べ、放射光 X 線単結晶構造解析からは、本錯体が 2 次元層状構造を有し、層間にオキソニウムカチオン H_5O_2^+ を有していることを明らかにしている。また、本錯体は、従来のコバルト-オクタシアノタングステン錯体とは異なる電子状態、すなわち、室温を含む幅広い温度領域においてコバルト (III) -タングステン (IV) の電子状態を示すことを明らかにしている。この特異な電子状態を取る要因は、プロトン化によるオクタシアノタングステン (IV) 酸イオンの安定化であると結論付けている。

第 3 章では、第 2 章で決定した結晶構造に基づいた第一原理計算を行い、本錯体の光学特性について議論している。本錯体の可視光領域における吸収バンドが、タングステンの 5d 軌道により形成される価電子帯からコバルトの 3d 軌道により形成される伝導帯への電荷移動に由来することが示されている。

第 4 章は、光磁性現象とそのメカニズムについて述べられている。本錯体において、磁気相転移温度 27 K 及び保磁力 2000 Oe を示す光誘起磁化を観測している。紫外可視分光測定及び結晶構造解析、第一原理計算の結果に基づき、本錯体の光磁性現象が光誘起電荷移動型スピン転移により説明できると結論付けている。

本論文では、コバルト-オクタシアノタングステン錯体を対象として、結晶構造解析及び分光測定、磁化測定、理論計算により、本錯体の光磁性現象が光誘

起電荷移動型スピン転移に起因することを明らかにしている。結晶構造と理論計算に基づき光磁性のメカニズムを明らかにしたことは、光応答性材料、特に光磁性材料の今後の設計指針に繋がる情報を与えており、当該研究分野を発展させるものであると評価できる。なお、本論文第2章および第3章、第4章は、奈須義総・尾崎仁亮・梅田喜一・所裕子・中林耕二・大越慎一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び解析、理論計算を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上の理由から、博士（理学）の学位を授与できると認める。