

# 論文審査の結果の要旨

氏名 梅田 喜一

本論文は全4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章では銅(II)イオンとオクタシアノモリブデン(IV)酸イオンを構築素子とした金属錯体の合成と結晶構造の決定、第3章では第2章で決定した結晶構造を用いた第一原理バンド計算について、第4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様々な光応答性物質およびその機能性を用いた光記録材料などへの応用について述べられている。その中でもシアノ架橋型金属錯体は、設計性や光応答性の観点から優位性を持つことが説明されており、具体的な機能性として8配位シアノ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原理を紹介している。その文脈の中で、シアノ架橋型銅モリブデン錯体が可視光可逆な光誘起強磁性現象を示すことに興味を持たれ研究されてきた経緯と、その一方で試料の結晶性向上や光誘起強磁性の原理に関する議論が現状の課題であることを述べている。続いて、その解決策として、ゲル法を用いた単結晶合成および密度汎関数法を用いた第一原理計算によって光応答性を明らかにすることを提案している。物質の電子状態を考察するための理論計算の視点として、分子として切り出したモデルを考える分子描像と、物質の周期構造を考慮したバンド描像を相補的に用いる重要性と、本研究で用いた手法である密度汎関数理論の利点を説明している。

第2章では、銅(II)イオンとオクタシアノモリブデン(IV)酸イオンを構築素子とした3次元ネットワーク構造を有する金属錯体のゲル法を用いた単結晶合成を行い、X線単結晶構造解析を用いて結晶構造を決定している。合成された単結晶は、正方晶系の3次元ネットワーク構造を形成していた。これは、他の3d遷移金属イオンとの置換体と同様の骨格であった。他の3d遷移金属イオンとの置換体が6配位であるのに対して一方で、銅(II)イオンの配位構造が5配位と異なることを明らかにした。

第3章では、第2章で決定した結晶構造を用いた、密度汎関数法による第一原理バンド計算を行い、その結果を報告している。本錯体のバンド構造は1.2 eVの直接遷移を示すことが分かった。光学遷移に検討を行った結果、本錯体の可視光における吸収はモリブデンから銅への金属間電荷移動によるものであることが明らかになった。光学遷移の吸収強度解析の結果、本錯体は結晶構造の[1 1 1]方向に最も強い吸収を持ち、その方向は本錯体のシアノ化物イオンによるネットワーク構造の方向および、シアノ化物イオン分子そのものの方向とほぼ一致していた。光学遷移前後における電荷密度の変化を検討したところ、伝導帯と価電子帯の両方に窒素原子の電荷密度が存在しており、伝導帯において $p_z$ 軌道、価電子帯において $sp_x$ 軌道であった。このことから、本錯体の光誘起金属間電荷移動は、窒素原子の軌道の重心とパリティの変化を伴う $p_z \rightarrow sp_x$ 遷移によって許容となり、強い吸収が実現している可能性を指摘している。

本論文では、ゲル法を用いて合成された単結晶によって結晶構造を明らかにするとともに

に、得られた結晶構造を用いた第一原理計算によってシアノ架橋型銅モリブデン錯体における可視光への応答性がモリブデンから銅への光誘起電荷移動によることを明らかにしている。また、吸収強度の異方性を解析し、本錯体の光誘起電荷移動は窒素原子の軌道の重心とパリティの変化に伴っていることである可能性を指摘したことは、学術的に意義深い。また、応用展開の観点からは、光誘起強磁性材料の開発は、重要な研究課題であり、本研究は光誘起強磁性発現の原理である金属間光誘起電荷移動に関して、結晶構造中での重要な知見を明らかにしている点から、応用展開への面でも価値が高いと考えられる。なお、本論文の第2章および第3章は、Szymon Chorazy、中林耕二、大越慎一との共同研究であり、既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、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。