

氏名	難波 優輔
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第4545号
学位授与の日付	平成24年 3月23日
学位授与の要件	自然科学研究科 先端基礎科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	多原子配位子を持つ遷移金属化合物の高エネルギー分光の理論的研究
論文審査委員	准教授 岡田耕三 教授 横谷尚睦 教授 市岡優典 准教授 村岡祐治

学位論文内容の要旨

本論文では多原子配位子を持つ遷移金属化合物の高エネルギー・スペクトルを解析するために微視的モデル及び計算方法を確認し、多原子配位子を持つ遷移金属化合物の電子状態の傾向を調べた。この研究に対して鉄シアノ錯体 $K_xFe(CN)_6$ ($x = 3$ or 4), $RbMn[Fe(CN)_6]$, パイライト FeS_2 を比較することによって議論を行う。

$RbMn[Fe(CN)_6]$ は温度誘起相転移や光誘起相転移を示し、それによって Fe や Mn の 3d 電子状態は変化しているなど従来の物質にはない興味深い物性を示す。この物質は光スイッチング材料や Li イオン電池などの応用が多岐に渡り、多くの研究者がこれらの応用的な研究を行ってきた。一方で、基礎的な研究は疎かになっており、その電子状態を解析するモデルは不十分なものしかなかった。本論文では多重項相互作用を考慮したクラスター模型を用いて高エネルギー分光法による実験結果の再現を行い、そこから得られた電子状態についての検討を行った。 $RbMn[Fe(CN)_6]$ や鉄シアノ錯体やパイライトの電子状態を比較することによって、多原子配位子を持つ遷移金属化合物の電子状態の決定に関する重要な知見を得た。

また、実験が既にある高エネルギー分光の解析を応用し、まだ実験が行われていない高エネルギー分光法に関する予言を行う。これは今後の高エネルギー分光の研究の発展に繋がり、有意義であると考えられる。

論文審査結果の要旨

本論文では多原子配位子を持つ遷移金属化合物の高エネルギー・スペクトルを解析するための理論計算手法を開発し、この理論を鉄シアノ錯体 $K_xFe(CN)_6$ ($x = 3$ or 4), $RbMn[Fe(CN)_6]$, パイライト FeS_2 へ適用することで電子状態の議論を行った。

$RbMn[Fe(CN)_6]$ は温度誘起相転移や光誘起相転移を示し、それによって Fe や Mn の 3d 電子状態は変化しているなど従来物質にはない興味深い物性を示す。この物質は光スイッチング材料や Li イオン電池などの応用が多岐に渡り、多くの研究者がこれらの応用的な研究を行ってきた。一方で、基礎的な研究は疎かになっており、特に、内殻 X 線吸収スペクトル等の高エネルギー・スペクトルの解析理論は著しく定量性が欠けている状況であったが、本論文で開発した手法により著しく定量性を改善することに成功した。これにより、内殻 X 線吸収スペクトル、価電子帯光電子スペクトル等を総合的に理論解析することが可能となった。

本論文の計算の結果、 $RbMn[Fe(CN)_6]$ や $K_xFe(CN)_6$ ($x = 3$ or 4)の内殻 X 線吸収スペクトルの解析においては、backbonding 効果に加えて、多原子配位子が作る結合軌道・反結合軌道間の電子励起の効果を考慮することが極めて重要であること等を明確にした。また、本論文では、まだ実験がなされていない高エネルギー分光実験に対して理論予測を行うなどして当該研究分野の実験研究の発展に積極的に貢献した。

この論文の成果は、今後、多原子配位子を持つ遷移金属化合物の高エネルギー分光実験結果を解釈する際の標準となり得るものであり、この分野の研究の発展に寄与しているといえる。よって、博士の学位に値すると判定する。