

# 論文審査の結果の要旨

氏名 高橋 陽太郎

本論文は、「一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体における格子緩和状態の超高速ダイナミクス (Ultrafast dynamics of lattice relaxed states in one-dimensional halogen-bridged transition metal complexes)」を、8章からなる和文でまとめたものである。アップコンバージョン法を用いたフェムト秒時間分解発光分光を用いて、一連の一次元ハロゲン架橋金属錯体（ニッケル錯体、パラジウム錯体、白金錯体、梯子型白金錯体）の電子励起格子緩和の様子を調べる研究を行い、その結果と解析を述べている。第1章では、序論として、研究の動機と本論文の構成が述べられている。第2章では、研究の背景として、一次元ハロゲン架橋金属錯体やその励起状態の特徴、ポーラロン、ソリトン、自己束縛励起子の励起状態の基礎事項、ニッケル錯体、パラジウム錯体、白金錯体、梯子型白金錯体の過去の研究の概要、そして本研究の具体的なねらいが述べられている。第3章では、アップコンバージョン法を用いたフェムト秒時間分解発光分光測定の実験の方法が述べられており、第4-7章で、ニッケル錯体、パラジウム錯体、白金錯体、梯子型白金錯体に対して行った実験の結果と考察がそれぞれ述べられている。第8章では、まとめが述べられている。

本研究で用いたアップコンバージョン法によるフェムト秒時間分解発光分光測定実験は、0.6-1.3eVのスペクトル領域しかカバー出来なかったこれまでの測定系を本研究のために提出者が0.23-1.3eVへ拡張する開発を行ったものであり、高く評価できる。

実験結果においても、次のような新たな知見が得られている。まず、定常発光スペクトルから電子格子相互作用の効果が抑制され自己束縛励起子が存在しないと考えられていたニッケル錯体において、0.2 eVという大きなストークスシフトを伴う自己束縛励起子による発光成分をピコ秒領域で観測し、その寿命が1.5 psと短いものであることを発見した。そして、強い電子相関によって隠れていた電子格子相互作用の効果が励起状態において非常に重要な役割を果たしていることを示した。次に、基底状態がモット絶縁体相ととの相境界付近に位置するパイエルス絶縁体であり、励起状態として自己束縛励起子ではなくモット絶縁体ドメインが生成されるという理論的な緩和モデルが提案されているパラジウム錯体において、励起状態における自己束縛励起子の有無を直接発光により調べ、大きなエネルギー緩和を示しつつ期待される格子振動よりも速い減衰を示す発光の振る舞いから、CT励起子が格子緩和を伴いエネルギー緩和するものの自己束縛励起子としては安定に存在しないことを示した。白金錯体では、格子緩和の断熱ポテンシャル曲面上の波束の運動において、波束振動の最初のひと揺れ目で自己束縛励起子の波束からソリトンペアの波束成分が分離する様子を0.3 eV付近の低エネルギー領域で明瞭に観測した。一方、2周期目以降は観測されなかったことから、波束が大振幅で振動したときのみ一部が大きな余剰エネルギーでポテンシャル障壁を越え別の状態へ流れた

ものと考えられた。梯子型白金錯体において梯子内の一次元鎖間での電荷密度波が鎖間で In-Phase (同相) になっているものと Out-of-Phase (逆相) になっているもの双方について実験を行い、Out-of-Phase 型の白金錯体では大きなストークスシフトを伴う発光とその時間波形から従来の一次元鎖のものに近い自己束縛励起子が生成されてその自己束縛励起子は冷却が非常に高速であること、一方、In-Phase 型では、一次元鎖ハロゲン架橋錯体と大きく異なる二つの自己束縛励起子が存在するモデルで解釈される二つのピークをもつスペクトル形状を示すことが、それぞれ解った。これらは新物質である梯子型錯体に対して行なわれた初めての励起状態に関する研究であり、梯子型錯体の電荷秩序や鎖間相互作用が与える影響についての大枠が解明されたと見なせる。これらの多くの新たな実験結果により、一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体では各種の物性パラメータのバランスによって励起状態や準安定状態、緩和ダイナミクスが大きく異なり、予想を超える多彩な励起状態が実現されることが示された。以上の本論文の内容は、博士論文として高い評価に値すると判断される。

なお、本論文の中核をなす研究内容は指導教官らとの共著論文として学術誌に印刷公表ないしは公表予定であるが、測定装置の開発、実験の遂行、結果の解析など大部分は論文提出者が主体となって行ったものと判断される。

よって、論文審査委員会は全員一致で博士(理学)の学位を授与できると認めた。