

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Ultrafast photoinduced dynamics of the electron donor-acceptor type metal-organic framework
著者(和文)	BANUSamiran
Author(English)	Samiran Banu
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12666号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:腰原 伸也,沖本 洋一,大島 康裕,河野 正規,谷口 耕治
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12666号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	BANU SAMIRAN		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	腰原 伸也	教授	審査員	谷口 耕治	教授
	審査員	沖本 洋一	准教授			
		大島 康裕	教授			
河野 正規		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Ultrafast photoinduced dynamics of the electron donor-acceptor type metal-organic framework」(電子供与体-受容体 (D-A) 型金属-有機構造体 (MOF) における超高速光誘起効果のダイナミクス)と題し、全体で8つの章から構成されている。

第1章「Research Background」(序論)では、近年有機、無機様々な物質を活用した様々な光機能性物質が合成されているが、その高感度化、高機能化のためには光による相転移制御(光誘起相転移:PIPT)とその超高速ダイナミクスを明らかにすることが必要不可欠であることを、研究の歴史的展開にも触れながら述べている。この研究の歴史的展開の中で、超高速時間分解分光法が、光相制御(PIPT)の超高速ダイナミクスを観測する中心的技法としての地位を占めていることを説明している。その上で、本論文において取り扱う電子供与体-受容体(D-A)型金属-有機構造体(MOF)(D-A型MOF)が一般的に示す相転移の特徴を説明し、PIPT候補物質の探索の歴史の中で、従来の研究対象とはかなり異なる特徴を持った特異的な地位を占める物質群であること、それ故に研究例がほぼ皆無であることを述べている。

第2章「Target Material:  $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ 」(研究対象物質)では、本論文において取り扱うD-A型MOF物質である、 $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ の結晶構造、電子状態の特徴を紹介している。これとともに、この物質が示す温度誘起電荷移動型相転移の特徴を明らかにし、そこから期待されるPIPT現象の特異性について議論を行っている。

第3章「Experimental Methods」(実験手法と試料準備)では、実験に用いたD-A型MOF物質 $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ の結晶試料の作製と微小結晶の選抜法に関して議論している。その上で、着目した物質が微小結晶であるがゆえに、その光学観測のために用いた特異的な技法についてもその信頼性なども含め議論を行っている。特に、遠赤外域までの結晶の反射スペクトル観測技法、ラマンスペクトル観測技法、さらには光学特性の超高速ダイナミクス観測のために自ら改良しながら運用した、フェムト秒時(fs)間分解ポンプ-プローブ分光技法について詳細な議論を行っている。

第4章「Static Optical spectra of a single crystal of  $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ 」( $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ 結晶の静的光学スペクトル)では、この物質が示す、磁性変化を伴う温度誘起電荷移動型相転移の特徴的振る舞いが、どのように光学スペクトルの特徴的溫度変化として現れるのか、その詳細を議論している。低温相が持つ低次元構造を反映した光学スペクトル

ルの示す特異的な異方性を注意深く扱いながら、分子に局在した励起状態を反映する近紫外-可視域のスペクトル、分子間の電荷移動励起を反映する近赤外域のスペクトル、構成分子や結晶構造を反映する中赤外-遠赤外域のスペクトルという極めて広範な波長域の光学特性を微小結晶の表面で初めて精密に測定し明らかにしている。そして量子化学計算の結果とも比較しながら、温度有機電荷移動相転移に伴う光学特性変化の全貌を初めて明らかにすることに成功している。

第5章「Time-resolved spectroscopic study of  $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ : Exciting LT phase using 90 fs pulses」(90fs パルス幅レーザーによって誘起される低温相にある $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ 結晶の光学特性変化)では、90fs パルス幅をもつレーザーによって誘起される各波長域でのスペクトル変化の詳細を明らかにしている。特に、構成分子の電荷量の変化から実際の電荷移動励起が起きていること、電荷移動励起に対応する波長帯、分子・結晶構造に対応する波長帯においても、大きな変化が起きていることを初めて確認している。さらに光励起によって、低温相の中に高温相部分が生じていることに対応する単純な光学スペクトル変化とは大きく異なるスペクトル変化が100fs以内に生じており、温度変化では実現できない、光誘起に特徴的な物質相(隠れた物質状態)が起きていることを初めて明らかにした。そして理論モデル計算と比較することで、この隠れた状態の起源が、光誘起によって100fs以内に結晶内に生じた、局所的反転対称性の破れという、結晶構造の超高速変化にあることを報告している。

第6章では「Time-resolved spectroscopic study of  $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$  in near IR range: Exciting LT phase using 6 fs pulses」(6fs パルス幅近赤外レーザーによって誘起される低温相にある $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ 結晶の光学特性変化)と題し、6fs パルス幅をもつレーザーによって誘起される反射率変化の時間特性の詳細を、6fs の時間分解能をもって明らかにしている。その反射率時間変化の振動特性の分析から、構成分子に局所的な励起状態が50fs程度の時間で、配位子構造など結晶内に広がったものへと変化してゆく過程、さらには局所的反転対称性の破れへとつながってゆくダイナミクスが初めて明らかとなった。

第7章では「Time-resolved spectroscopic study of  $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ : Exciting HT phase using 90 fs pulses」(90fs パルス幅近赤外レーザーによって誘起される高温相にある $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3]$ 結晶の光学特性変化)と題し、90fs パルス幅をもつレーザーによって、高温相にある結晶で光誘起される反射率変化詳細を明らかにしている。その結果、分子内励起を行うことで、高温相から低温相への逆変化(双方向で可逆なPIPT)が引き起こせること、さらにはその過程に明瞭な励起強度閾値特性があることも初めて明らかとなった。これらは、協同現象としてのPIPTの特性を示すものとなっている。

第8章「総括」では、本研究の総括を行っている。

以上の要するに、本論文では、超高速レーザーを応用して、MOF物質における超高速光誘起相転移と、それに伴う構造変化の特徴を初めて明らかにしており、本論文内容は今後の関連分野の研究に大きな影響をもたらすものと期待され、博士(理学)に十分価する論文であるという結論で審査員全員が一致した。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。