

放射光粉末構造解析による光励起状態の構造決定
Synchrotron-radiation X-ray structural analysis of
photo-excited state

守友 浩 (Moritomo Yutaka)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授



研究の概要

時間分解分光等により遷移金属錯体の光誘起現象を探索するとともに、第三代放射光 X 線を利用して、構造物性の立場から遷移金属錯体の光誘起現象を明らかにする。偏向電磁石ビームラインでは照射下での構造解析を行い、アンジュレータービームラインでは時間分解 X 線回折装置を建設する。

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光誘起相転移、放射光 X 線、遷移金属錯体

1. 研究開始当初の背景・動機

- (1) 光励起による物性変化が、マクロな相変化によるのか、ミクロな光誘起欠陥によるのかを明らかにするには、構造物性の立場からの研究が不可欠である。
- (2) 時間分解分光等により過渡的な光誘起相の存在が示唆される。
- (3) 当時、ESRF では時間分解構造解析がなされており、わが国は一步立ち遅れていた。

2. 研究の目的

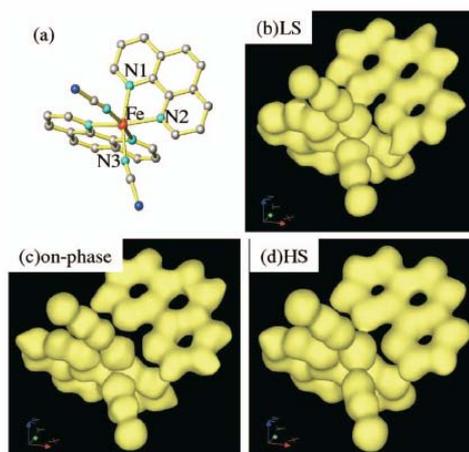
- (1) 時間分解分光等により遷移金属錯体の光誘起現象を探索する。
- (2) 第三代放射光 X 線を利用して、構造物性の立場から遷移金属錯体の光誘起現象を研究する。

3. 研究の方法

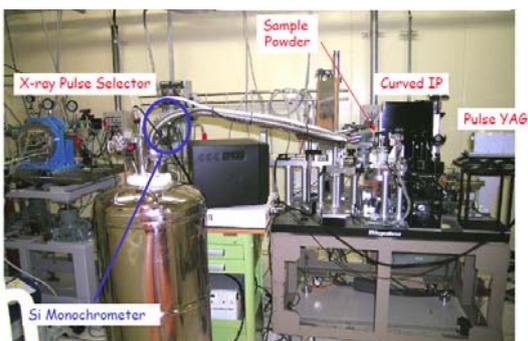
- (1) 偏向電磁石ビームラインにおいて、照射下での構造解析を行う。
- (2) アンジュレータービームラインでは時間分解 X 線回折装置を建設する。(主な購入設備：時間分解粉末回折専用デバイスカメラ、ナノ秒パルス YAG レーザー、等)
- (3) 時間分解構造解析を目指したシアノ架橋金属錯体薄膜の作成・評価
- (4) フェムト秒時間分解分光により光誘起現象の探索 (主な購入設備：モードロックタンサファイアシステム、32ch マルチショックインアンプ、大型空気ばね防振台、等)

4. 研究の主な成果

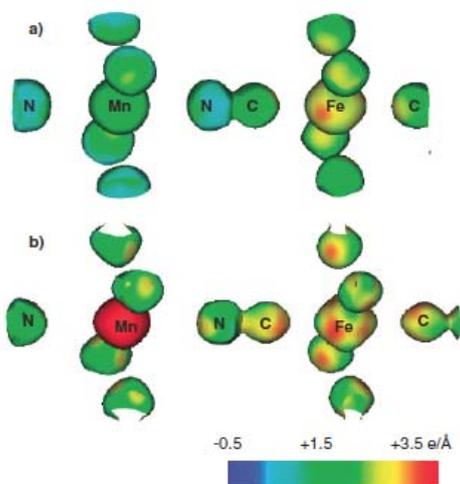
- (1) $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ において、動的平衡状態 (光励起と熱緩和が釣り合った定常状態) の一次相転移を発見した。さらに、この動的相転移の時間発展を詳細に解析し、光誘起された高スピンサイトの化学圧力が重要な役割を担っていることを明らかにした。
- (2) $[\text{Fe}(\text{phen})_2](\text{NCS})_2$ において、オン/オフスイッチの実現した。さらに、それぞれの状態の電子レベルでの構造解析に成功した。



- (3) 層状反強磁性体 LaMnO_3 にスピン系の光応答を調べ、臨界緩和現象の消失を確認した。
- (4) BL40XU ビームラインに時間分解 X 線回折装置を建設した。

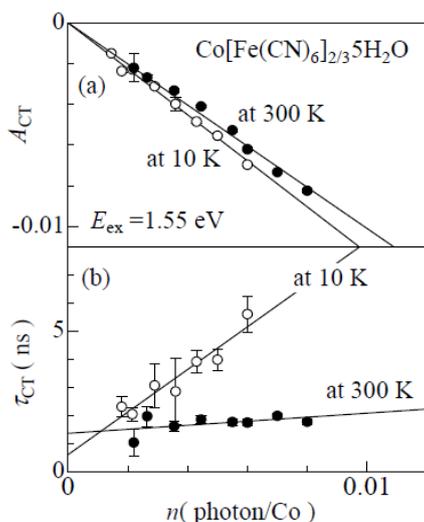


(5) $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の電子レベルの構造解析に成功した。さらに、静電ポテンシャル法により価数状態を明らかにした。



(6) 価数制御された Co-Fe シアノ架橋金属錯体膜を作成し、電子相図を完成した。

(7) フェムト秒時間分解分光により、CT 状態の寿命増大効果を発見した。



5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

- (1) $[\text{Fe}(\text{phen})_2](\text{NCS})_2$ におけるオン状態とオフ状態の電子レベルの構造決定は、世界的にも高く評価されている。事実、研究分担者の加藤は、この仕事により第12回日本放射光学会奨励賞を受賞した。
- (2) $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ における動的平衡状態の一次相転移は、固体では極めて稀である。
- (3) 電荷移動相転移の理解にとって、静電ポテンシャル法が極めて有効であることが示された。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1. **Y. Moritomo** (他 4 名), Role of the intermediate state in the photoinduced process of Co-Fe cyanide, *Phys. Rev. B* 75, 214110 (2007) (4 pages)
2. K. Kato, M. Takata, **Y. Moritomo** (他 2 名), On-off optical switching of the magnetic and structural properties in a spin-crossover complex., *Appl. Phys. Lett.* 90, 201902 (2007) (3 pages).
3. J. E. Kim, Y. Ohishi, **Y. Moritomo**, K. Kato (他 2 名), Charge-transfer transition in two-dimensional $\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-cyanopyridine})_2][\text{W}(\text{CN})_8]\text{H}_2\text{O}$ as investigated by angle-resolved x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* 76, 014106 (2007) (6 pages).
4. **Y. Moritomo** (他 4 名), Cooperative formation of high-spin species in a photoexcited spin-crossover complex, *Phys. Rev. B* 73, 012103 (2006) (4 pages).
5. K. Kato **Y. Moritomo** (他 4 名), Extended charge-transfer state of $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76, 123602 (2007) (4 pages)

ホームページ等

<http://www.sakura.cc.tsukuba.ac.jp/~moritomo/>