研究課題別評価

1　研究課題名：放射光 X 線粉末構造解析による光誘起相転移の研究

2　研究者名：守友　浩
　ポスドク研究員：劉　　暁峻　（研究期間　平成 13 年 4 月～平成 13 年 12 月）
　ポスドク研究員：花輪雅史　（研究期間　平成 14 年 4 月～平成 16 年 5 月）
　ポスドク研究員：磯辺義興　（研究期間　平成 15 年 4 月～平成 16 年 3 月）
　ポスドク研究員：徐　　勝　　（研究期間　平成 16 年 6 月～平成 17 年 3 月）

3　研究の狙い：
　これまで、多くの物質において、光励起を行うと物性が変化する現象が報告されている。これらは、光メモリーや光スイッチングとして応用できる重要な物理現象であるが、その機構に関しては不明な部分が多い。これは、一つには、光励起が格子構造に及ぼす効果が充分に調べられていないためであると思われる。
　本研究では、高輝度である第三世代放射光 X 線による粉末回折法を利用して、光励起が格子構造に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。さらに、秩序変数の励起光強度依存性やその時間発展を調べ、光励起下における相転移挙動を明らかすることを目指した。研究対象として選んだ物質は、光誘起磁性を示すシアノ錯体化合物と光励起により抵スピン－高スピン転移を示すスピンクロスオーバー錯体である。

4　研究成果：
（1）　光誘起磁性を示すシアノ錯体 $K_xCo_y[Fe(CN)_6]\cdot zH_2O$ の準安定相の構造
　$K_xCo_y[Fe(CN)_6]\cdot zH_2O$ は 15K 以下の低温で、光励起を行うと強磁性を発現することが報告されている。光励起後の試料の放射光Ｘ線粉末回折パターンを測定し、その格子構造を調べた。その結果、光励起により、高温相様の格子構造を有する準安定相へ相転移していることが明らかとなった。

（2）　光誘起消滋を示すシアノ錯体 $RbMn[Fe(CN)_6]$の準安定相の構造
　$RbMn[Fe(CN)_6]$は 12K 以下の低温で、光励起を行うと強磁性が消失することが報告されている。光励起後の試料の放射光 X 線粉末回折パターンを測定し、その格子構造を調べた。その結果、光励起により準安定相へと構造相転移が誘起されていることが明らかとなった。この準安定相の空間群は、高温相のものと異なっていた。さらに、この準安定相は、数 GPa の圧力下では安定相になることが分かった。また、中性子粉末回折により、準安定相の磁気構造が G 型反強磁性であることが分かった。

（3）スピンクロスオーバー錯体$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$の光励起下での相転移挙動
　スピンクロスオーバー錯体$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ は二価の鉄から構成され、高スピン状態の鉄濃度 n_{HS} がこの系を記述する秩序変数である。連続光で光励起を行い n_{HS} の時間変化を測定したところ数十秒程度で一定値に達し、連続光励起をやめると n_{HS} は数秒で零に戻った。したがって、この一定値は、光励起下での定常状態における秩序変数に対応する。この秩序変数は、励起光強度が閾を越えると、n_{HS} ~0 から n_{HS} ~1 へと急激に増加することが分かった。さらに、光励起後の n_{HS} の時間発展を調べたところ、n_{HS}=0.3 近傍で n_{HS} の増加率が増大することが分かった。測定温度は、77 Kである。これらの実験結果より、光励起下での$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ の秩序変数の相転移挙動が明らかとなった。

(4) スピンクロスオーバー錯体$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$の光励起下構造解析

光励起下でのスピンクロスオーバー錯体$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$の放射光 X 線粉末回折パターンを励起光強度の関数として測定した。温度は91Kである。得られた回折パターンを Rietveld 解析することにより、原子座標を含めた格子構造を決定した。そして、励起光強度が閾値を超えると、光励起により誘起された第二相が出現することが明らかとなった。この光誘起相は、上記の n_{HS} ~1 の相に対応する。

(5) スピンクロスオーバー錯体$[Fe(phen)_2](NCS)_2$に光誘起相の電子レベルの構造解析

光励起下でのスピンクロスオーバー錯体$[Fe(phen)_2](NCS)_2$の放射光X線粉末回折パターンを、高い統計精度で測定した。温度は91Kである。得られた回折パターンを MEM/Rietveld 法で詳細に解析することにより、光誘起相の電子レベルでの構造を決定した。また、この物質の低温相、高温相に対しても電子レベルでの構造解析を行い、それらの違いを明らかにした。

5 自己評価:

本研究では、高輝度である第三世代放射光 X 線による粉末回折法を利用して、光励起が格子構造に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。シアノ錯体 $RbMn[Fe(CN)_6]$においては、光誘起相の空間群を決定し、これが高温相のものと異なることを明らかにした。また、スピンクロスオーバー錯体においては、光励起下での秩序変数の相転移挙動を示すとともに、光誘起相の電子レベルでの構造解析に成功した。この意味で、当初の目的は充分に達成できたと考えている。また、光誘起現象の研究に対して、構造研究の重要性を示すことができたと思われる。

他方、これらの研究を通じて、光誘起現象に対する X 線回折法の問題点も明らかになった。それは、小さな試料を用いて高い統計精度のデーターを得なければならないということである。この問題を解決するために、研究の後半における大部分の時間を費やさざるを得なかった。しかしながら、こうした経験は、光励起下での構造解析だけでなく、将来の時間分解 X 線回折の実験においても、充分に活かされるものと思われる。

6 研究総括の見解:

本研究の目的は、高輝度光科学研究センターにおいて放射光X線粉末回折法を用いて、光誘起相転移を観測することであった。守友氏の成果の第一は、強磁性シアノ錯体の光誘起消磁および常磁性シアノ錯体の光誘起磁性が、光誘起の構造変化に起因することを明らかにしたことである。第二の成果は、スピンクロスオーバーを示す鉄イオンを含む錯体で、低スピン状態にある系に光励起下で高スピン状態に相転移を示すことを明らかにしたことである。同時に、X線回折パターンの解析から、高スピン状態の格子構造も決めている。さらに、スピンや結晶格子の相転移に加えて、電子レベルでの構造解析にも成功している。従って、初期の目標は達成した。

次の目標は、相転移のダイナミックスを追う時間分解X線回折の実験である。このプロジェクトの後半からこの問題に取り組んでいるが、この研究が継続でき、この目標が達成されることを期待したい。

7 主な論文等

論文

1. Y. Moritomo, Y. Isobe, X. J. Liu, T. Kawamoto, A. Nakamoto, N. Kojim, K. Kato and M. Takata,“Dynamical phase transition under photo-excitation in a spin-crossover complex”, J. Lumin,**108**, 229-232 (2004).

2. X. J. Liu and Y. Moritomo, ”Photo-Excitation Effects of Perovskite-type Manganite Films”, Recent Res. Devel. Physics, 5, 159 -192 (2004).

3. M. Hanawa, Y. Moritomo, J. Tateishi, Y. Ohishi and K. Kato, “Pressure-induced Spin State

Transition in Co-Fe Cyanide", J. Phys. Soc. Jpn.**73**, 2759-2762 (2004)
4. M. Kamiya, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Isobe, J. Tateishi, K. Kato and A. Nakamura, "Time-resolved investigation of photoinduced structural change of Co-Fe cyanides", Phys. Rev B **69**, 052102 (2004) (4 pages).
5. Y. Moritomo M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, "Pressure- and photoinduced transformation into a metastable phase in $RbMn[Fe(CN)_6]$", Phys. Rev B**68**, 144106 (2003). (7 pages)
6. Y. Moritomo, A. Kuriki, K. Ohoyama, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto and N. Hamada, "Ferromagnetic Spin-Ordering in Photo-active $RbMn[Fe(CN)_6]$", J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 456 - 457 (2003).
7. X. J. Liu, Y. Moritomo, T. Kawamoto, A. Nakamoto and N. Kojima, "Dynamical phase transition in a spin-crossover complex", J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 1615 - 1618 (2003).
8. X. J. Liu, Y. Moritomo, T. Kawamoto, A. Nakamoto and N. Kojima, "Optical hysteresis in a spin-crossover complex", Phys. Rev. B **67**, 012102 (2003) (3 pages).
9. M. Hanawa, Y. Moritomo A. Kuriki, J. Tateishi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata, "Coherent Domain Growth under Photo-Excitation in a Prussian Blue Analogue", J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 987 - 990 (2003).
10. K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, M. Sakata, M. Umekawa, N. Hamada, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, "Direct observation of charge-transfer in double-perovskite-like $RbMn[Fe(CN)_6]$", Phys. Rev. Lett. **91** 255502 (2003).
11. Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Takata, M. Sakata, H. Tokoro, S. Okoshi and K. Hashimoto, "Structural transition induced by charge-transfer in $RbMn[Fe(CN)_6]$ - investigation by synchrotron-radiation X-ray powder analysis -", J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 2078 - 2081 (2002).
12. Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, A. Nakamoto, N. Kojima, M. Takata and M. Sakata, "Structural analysis of $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ under photo-excitation - condensation of photo-excited high-spin ions -", J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 2609 - 2612 (2002).
13. Y. Moritomo, K. Kato, A. Nakamoto, N. Kojima, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, "Low-temperature structure of $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ - determination by synchrotron-radiation X-ray study -", J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 1015 - 1018 (2002).

解説記事
1. 守友 浩 「放射光 X 線を使った鉄(II)錯塩の非平衡定常状態の研究」 放射光学会誌、**16**, 306 -311 (2003)
2. 守友 浩、小島憲道 「光･スピン･電荷の相乗効果による多重機能性金属錯体」 集積型金属錯体の科学(著書)、科学同人、203 - 210
3. 守友 浩 「粉末構造解析による遷移金属酸化物の研究」 固体物理, **37**, 643 - 652 (2002).

特許
1. 守友 浩、磯部義興 「シアノ錯体及びそれを用いた光スイッチ素子並びに光論理素子」 特願 2003-293255.
2. 守友 浩、花輪雅史、加藤健一 「光記録媒体及びその製造方法」 特願 2003-035781.
3. 守友 浩、花輪雅史 「分子磁性体及びその製造方法」 特願 2003-035780.
4. 守友 浩、劉暁俊 「光透過率制御方法及びその方法を用いた装置」 特願 2002-225420.
5. 守友 浩、劉暁俊 「光照射により物質相を変化させる方法及びその方法を用いたトンネル障壁型磁気抵抗素子の製造方法並びに金属配線の方法」 特願 2002-299632.

招待講演

1. Y. Moritomo, “Photo-induced structural change and dynamical phase transition”, TITECH International Symposium, Tokyo, 2003/11/10-11
2. 守友　浩 「光で創る物質相とその精密構造解析」 第１８回放射光学会年会、鳥栖、2005/1/7-9
3. 守友　浩 「光誘起相転移の構造研究-スピンクロスオーバー錯体を例とて」 第4回中性子科学会、札幌, 2004/12/16-17