

論文内容の要旨

論文題目 RbMnFe シアノ錯体における光誘起相転移現象

氏名 所 裕子

1. 緒言

光通信、光コンピューターなどが主役を演ずる光エレクトロニクスの時代が始まった。一方、磁性材料は記録用デバイスや記録媒体などの中心的な役割を果たしている。従って、光による磁性制御は応用的観点から極めて魅力的な研究課題の一つであると考えられる。他方、光によって誘起される相転移現象は、化学・物理、基礎から応用まで幅広い研究者の関心を呼んで学際的研究として発展してきている。従って、光誘起相転移を示す物質を見出し科学的観点から検討を行なうことは、大変興味深い研究課題の一つであると考えられる。本研究ではこれらの命題に対して、光で電子状態や構造を変化させ強磁性状態を制御する、という方法論を用いて、分子磁性材料の一つであるシアノ架橋型金属錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を舞台に研究を行った。

まず始めに、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ において温度ヒステリシスを伴う相転移現象を観測したので報告し、メカニズムを述べる。また、低温における磁気特性を示す。次に、 $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 系において光磁性現象を見出したので報告する。まず、高密度パルスレーザー光を照射した場合に関して述べ、次に、低密度パルスレーザー光または連続光を照射した場合の光磁性現象に関して述べる。

2. 実験

2.1. 合成

試料は、塩化ルビジウム(I)溶液 (錯体 1; 1 mol dm^{-3} , 錯体 2; 0.5 mol dm^{-3}) 下にて、ヘキサシアノ鉄(III)カリウム (0.1 mol dm^{-3}) と塩化マンガン(II) (0.1 mol dm^{-3}) を混合することにより得た。

2.2. 評価

錯体の評価は、元素分析に誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)、電子状態の決定にX線光電子分光法(XPS)、可視分光分析法(Vis)、フーリエ変換型赤外分光分析法(IR)、構造決定にX線回折法(XRD)、磁気測定に超伝導量子干渉素子型磁束計(SQUID)を用いた。光照射には光源として半導体レーザー($\lambda = 658 \text{ nm}$)、Nd-YAG レーザー励起 OPO レーザー($\lambda = 420 - 780 \text{ nm}$, パルス幅 = 6 ns)を用いた。

3. 結果

3.1 組成

元素分析結果より、試料の組成式は $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (錯体 1),

$\text{Rb}_{0.87}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.950} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (錯体 2) であった。錯体 1 の構造を図 1 に示す。

3.2. RbMnFe シアノ錯体における温度誘起相転移現象

[磁気測定] 錯体 1 の磁化率の温度依存性を測定した結果、大きな温度ヒステリシスを伴った相転移現象が観測された(図 2)。転移温度は 225 K ($T_{1/2\downarrow}$) と 300 K ($T_{1/2\uparrow}$) であり、温度ヒステリシス幅 ($\Delta T = T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$) は 75 K であった。磁化率値が大きい状態を高温相、小さい状態を低温相とする。また、磁場 10G 中でさらに低温相を冷却すると、キュリー温度 (T_c) 12 K で強磁性転移し自発磁化を生じた。温度 3 K における飽和磁化の値 (M_s) は $3.6 \mu_B$ 、保持力の値 (H_c) は 1050 G であった。低温相の常磁性領域 (150-270 K) における $\chi_M^{-1} \cdot T$ プロットからワイス温度を求めると、+15 K であった。[XPS, IR, Vis, XRD 測定] XPS 測定を行ったところ、高温相では Fe と Mn の $2P_{3/2}$ 結合エネルギーは 710.1 eV と 641.8 eV, 低温相では 708.8 eV と 642.5 eV であった。また、

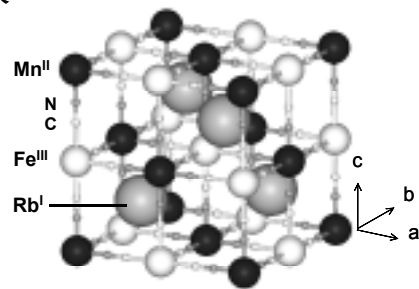


図1 錯体 1 の結晶構造

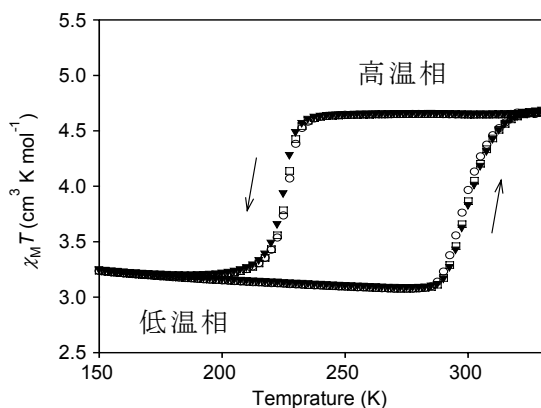


図 2 磁化率の温度ヒステリシス

$\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 中の Fe^{III} イオンと $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ 中の Fe^{II} イオンの $2P_{3/2}$ 結合エネルギーは 710.0 eV, 709.1 eV であった。次に、IR スペクトルの温度依存性を測定した。300 K では $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ の CN 伸縮運動に帰属されるピークが 2152 cm^{-1} に観測され、温度を下げると、このピークの強度は 220 K 付近で減少し、新たなピークが 2095 cm^{-1} に現れた。粉末 XRD 回折パターンの温度依存性を調べたところ、300 K (高温相) では格子定数 $a = 10.533 \text{ \AA}$ の面心立方晶系 ($F\bar{4}3m$)、160 K (低温相) では格子定数 $a = b = 7.090 \text{ \AA}$, $c = 10.520 \text{ \AA}$ の正方晶系 ($I\bar{4}m2$) であった。低温相の格子定数は、正方格子で考えると $a = b = 10.026 \text{ \AA}$, $c = 10.520 \text{ \AA}$ となる。また、可視光スペクトルを測定したところ、高温相では、410, 520, 680 nm 付近に、低温相では 540, 700, 1100 nm に吸収帯が観測された。

3.3. RbMnFe シアノ錯体における光誘起相転移現象

[ワンショットパルスレーザー誘起光磁性] 錯体 2 が強磁性状態にある低温相 (3 K) に光密度 (P) $130 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ のパルスレーザー光 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を 1 ショット照射した結果、光磁化消失現象が発現した。図 3(a) に照射前後の磁化の経時変化を、図 3(b) に磁化の温度依存性を示した。照射光密度依存性を検討したところ、低密度光照射では変化はなかったが、光密度を高くしていくと $9.3 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ を境に磁化の消失が観測された。また、量子効率(Φ)は $\Phi > 1$ であった。また、異なるエネルギーの励起光 ($\lambda = 355 \text{ nm}$) を用いて波長依存性を検討したところ、光磁化消失現象はほとんど観測されなかった。温度 8 K における光照射前後の IR スペクトルを測定したところ、光照射

後に 2095 cm^{-1} の $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$ を示すピークが減少し、 2152 cm^{-1} の $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ を示す鋭いピークが現れた。

[時間発展型光磁性] 閾値以下のパルスレーザー光を多数ショット照射したところ、ワンショットパルスレーザー誘起光磁性現象とは全く異なる挙動が観測された。錯体 2 の低温相 (3 K) に $P = 1\text{ mJ cm}^{-2}\text{ pulse}^{-1}$ のパルスレーザー光 ($\lambda = 660\text{ nm}$, 10 Hz , パルス幅 = 6 ns) を 100 ショット照射したところ、照射後は磁化が消失していた。しかし、50 秒経過したときに突然回復し、照射前の値にまで戻った[図 4]。このような磁化消失時間は照射ショット数に応じて変化し、1200 ショットでは 8 分 30 秒、7800 ショットでは 21 分 30 秒と、ショット数増加に伴い長くなった[図 4]。この時間発展的に振舞う光磁性は、cw レーザー光照射を行なった場合にも観測された。例えば cw レーザー光 ($\lambda = 658\text{ nm}$, $P = 36\text{ mW cm}^{-2}$) を 1 分間照射した場合、7 分 25 秒間磁化は消失していた。これまでに最長 41 分 30 秒という磁化消失時間を観測している。また、磁化消失時間の温度依存性を検討したところ、 $T < 8\text{ K}$ の条件下で発現することが示唆された。

4. 考察

4.1. RbMnFe シアノ錯体における温度誘起相転移現象

[低温相と高温相の電子状態及び構造] XPS, IR スペクトルの結果は、Mn, Fe イオンの電子状態が高温相で Mn^{II} , Fe^{III} , 低温相で Mn^{III} , Fe^{II} であることを示唆している。磁化率の値を踏まえると、高温相: $\text{Mn}^{\text{II}}(d^5; S = 5/2)\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(d^5; S = 1/2)$, 低温相: $\text{Mn}^{\text{III}}(d^4; S = 2)\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(d^6; S = 0)$ であると考えられる。

また、高温相 (立方晶系) から低温相 (正方晶系) への転移に伴う結晶構造変化は、六配位正八面体の二方向が伸長する (B_{1g} 振動モード) Mn^{III} のヤーン・テラー変形により理解される。これらの結果より、高温相は $\text{Mn}^{\text{II}}(t_{2g}^3e_g^2; S = 5/2)\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(t_{2g}^5; S = 1/2)$, 低温相は $\text{Mn}^{\text{III}}(e_g^2b_{2g}^1a_{1g}^1; S = 2)\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(b_{2g}^2e_g^4; S = 0)$ と帰属される (図 5)。また、電子状態を考慮して Vis スペクトルを解釈すると、高温相で観測された 410 nm 付近の吸収帯は $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の配位子から金属イオンへの電荷移動、 520 nm 付近の吸収帯は $\text{Fe}^{\text{III}} (^2T_{2g} \rightarrow ^4T_{1g})$ の $d\text{-}d$

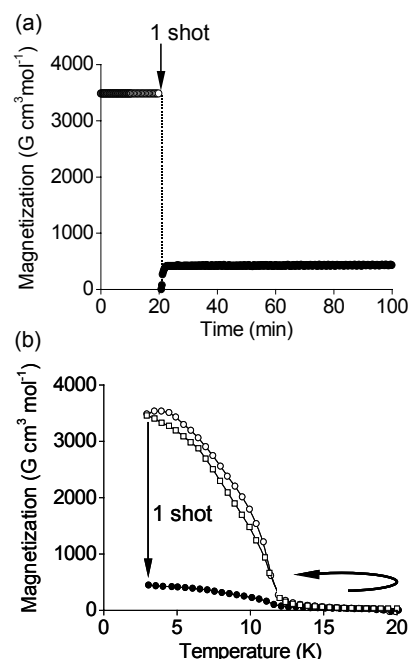


図 3 高密度パルスレーザー光を 1 ショット照射したときの磁化 - 温度曲線 (a) と磁化 - 時間曲線 (b) ($B_0 = 200\text{ G}$, 3 K)

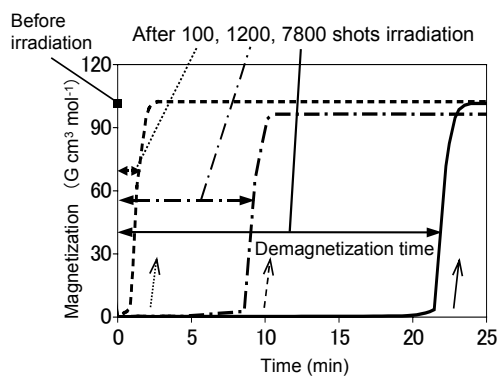


図 4 低密度パルスレーザー光を多数ショット照射したときの磁化消失時間 ($B_0 = 10\text{ G}$, 3 K)

遷移, 低温相で観測された 540 nm 付近の吸収帯はヤーン・テラー歪みを起した Mn^{III} の (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}, {}^5E_g$)、1100 nm 付近の吸収帯は (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$) の $d-d$ 遷移によるものだと考えられる。これらのことから、700 nm に観測されたブロードな吸収帯は電荷移動吸収帯 (IT バンド) だと考えられる。

[低温相の磁気秩序] 磁気特性の測定結果は、12 K 以下で低温相がフェロ磁性体となることを示唆している。分子場理論に基づき実験値から交換積分値を見積もると、 $+0.35 \text{ cm}^{-1}$ であった。低温相の強磁性は、 Fe^{II} 低スピンの仲介して交換相互作用が成り立っているものと考えられる。

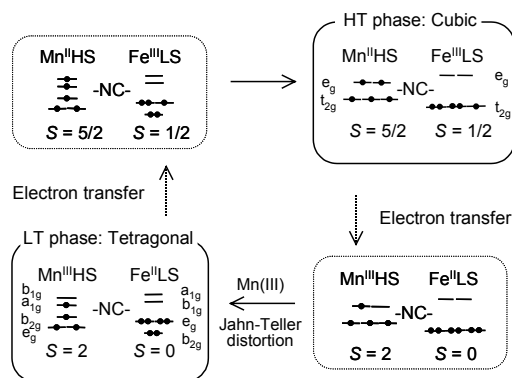


図 5 高温相と低温相の電子状態

4.2. RbMnFe シアノ錯体における光誘起相転移現象

[ワンショットパルスレーザー誘起光磁性] 波長 532 nm の光では磁化消失が観測されたが、355 nm の光ではほとんど観測されなかった。このことから、磁化消失現象は励起状態を経由して起こる光反応であると考えられる。また、光密度に閾値が観測されたこと、 $\Phi > 1$ であったことから、この現象には協同効果が働き、相転移的に発現しているものと考えられる。この光磁性現象のメカニズムを考察すると、光照射により低温相は $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$ と $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ の混合原子価状態に励起されると考えられ、このとき光が閾値以下であれば光励起状態は低温相へ失活するが、閾値以上であれば高温相へと構造相転移する、と考えられる。また、高温相は低温相と熱エネルギーで十分に隔てられているため、低温で維持されると考えられる。

[時間発展型光磁性] 閾値以下のレーザー光を多数ショット照射もしくは cw レーザー光を照射した場合は、光誘起相 (高温相) と低温相の中間に存在する準安定な相に一旦トラップされ、一定時間経過後、低温相へと戻ると考えている。この現象は、系に強い協同効果が働いているため緩和がなだれ的に発生するという、非平衡状態の時間発展的挙動と考えている。

5. 結論

シアノ架橋型金属錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ において、温度ヒステリシス $\Delta T (= 75 \text{ K})$ を伴った温度誘起の電荷移動型相転移現象を観測した。この相転移は Mn^{II} から Fe^{III} への電子移動と $\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_6$ サイトにおけるヤーン・テラー効果によって発現すると結論付けられた。また、低温相は 12 K で強磁性転移するフェロ磁性体であった。

異なる二種類の光磁性現象 ‘ワンショットパルスレーザー光磁化消失現象’ と ‘時間発展型光磁性’ を見出すことに成功した。高密度パルスレーザー光を照射すると、ワンショットで磁化が消失した。この現象は、金属間電子移動による磁性イオンの電子状態の変化と、 Mn^{III} のヤーン・テラー歪みによる準安定状態の発現が重要な役割となって達成されていると考えられた。また、低密度パルスレーザー光多数ショットまたは cw レーザー光を照射した場合、消失した磁化が暗所で突然回復するという時間発展型の光磁性現象を示した。この現象は、系に強い協同効果が働いているために緩和がなだれ的に発生するという、非平衡状

態の時間発展的挙動と考えられた。このような光磁性現象の報告例は本研究以外にはなく、新規な光磁性現象を見出すことに成功したと思われる。これは、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が量的には電子移動およびヤーン・テラー歪、巨視的には構造相転移および磁気相転移が複合した系であることに起因しているもので、基礎科学的にも興味深い現象であると考えられる。