

論文内容の要旨

論文題目 Photoinduced charge-transfer process in cyano-bridged metal complexes studied by Raman spectroscopy
(シアノ架橋金属錯体における光誘起電荷移動過程のラマン分光法による研究)

氏名 深谷 亮

物性物理学において、光は物質の電子状態やフォノン状態などの物性をプローブするのに有用なツールである。一方、近年では物性制御や光照射によって新たな物質相を創成するための重要な役割も担っている。光誘起相転移を示す物質の探索は、光物性分野において重要かつ注目を浴びている研究テーマである。光誘起相転移とは、光照射による局所的な状態変化が引き金となり、電子-格子相互作用などの協力現象を介して巨視的な物質相へ変化する現象である。この現象が起こりうる条件として、物質が多重安定性を持つ系であり、それぞれの物質相がポテンシャル障壁で隔てられた状態にあることが必要である。このような条件を基にして、現在までに数多くの光誘起相転移物質が発見され、幅広く研究が行われている。

シアノ架橋金属錯体は、可逆な光誘起磁性相転移を示す物質として精力的に研究が進められている。この物質群は混合原子価錯体であり、金属の価数状態によりスピンをもつ磁性相が変化するため、光による電荷移動を引き金とした磁性制御の実現に非常に適している。

可逆な光誘起磁性相転移を示すシアノ錯体の中で、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は室温付近から 200 K 程度まで磁化率の温度ヒステリシスを示し、およそ 12 K で自発磁化を示す。この物質は Fe と Mn がシアノ基(CN)で架橋された 3 次元的なネットワークを組んだ構造であり、高温相で Fe(III)-CN-Mn(II)(立方晶)、低温相で Fe(II)-CN-Mn(III)(正方晶)の価数状態および結晶構造をもつ。温度による磁化率相転移は、Fe-Mn 間の電荷移動および Mn(III)の Jahn-Teller 歪みによる構造変化で生じていることが知られている。一方、Rb:Mn:Fe の組成比を変化させることにより、磁化誘起第 2 高調波発生、圧力誘起磁極反転、強誘電性と強磁性の共存など様々な現象、物性を示すた

め、多様な準安定状態の存在が示唆されており、光誘起相転移を研究する上では非常に興味深い物質である。

現在報告されている $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の光誘起磁性相転移は、金属間電荷移動[MM'CT: $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III})$]バンドの光励起による $\text{Fe}(\text{II})\text{-CN-Mn}(\text{III})$ (低温相) から $\text{Fe}(\text{III})\text{-CN-Mn}(\text{II})$ (高温相) への価数変化が引き金となっている。また光で生成した高温相と同じ価数状態を持つ光誘起相は、配位子-金属間電荷移動[LMCT: $\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$]バンド励起により元の低温相に戻る。一方、この物質における高温相を基点とした光誘起相転移は報告されていない。高温相を基点とした場合では、光誘起相転移に伴い純粋な低温相が生成される、もしくは新たな物質相が発現するかもしれない。可逆な光誘起相転移のメカニズムを理解するためには、双方向の中間状態を含めた光誘起相転移過程に関する知見を得ることが重要である。

そこで、本研究では高温相を基点とした光誘起相転移の探索および高温相から光誘起相への相転移過程を明らかにし、そのメカニズムを解明することを目的としている。シアノ架橋金属錯体の光誘起相転移メカニズムを理解するためには、引き金となる金属間の電荷移動過程の知見を得ることが非常に重要である。シアノ基の伸縮振動モードは架橋した金属の価数に非常に敏感であり、ラマンや赤外吸収分光で観測可能である(図1:挿入図)。このためこれらの分光は、シアノ基の伸縮振動モードから金属の価数状態が特定でき、相転移に寄与する金属間の電荷移動過程を直接観測できるという点で非常に有効な手法である。しかし赤外吸収分光と比較すると、ラマン分光による研究例は非常に少ない。金属の価数変化に伴う光誘起相転移を理解するためには、赤外吸収で得られる情報をラマンスペクトルで補完することも重要である。また共鳴ラマン分光法を用いることにより、電子とCN伸縮振動モードとのカップリングも議論することができる。そこで、本研究ではラマン分光を用いて光誘起電荷移動過程を観測し、共鳴ラマン分光によりCN伸縮振動モードの共鳴特性に関する知見を得た。

本論文では、はじめに $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ で観測される4つのCN伸縮振動モードを、経験則に基づき488.0 nm励起と632.8 nm励起ラマンスペクトルから同定した(本論文 Sec. 4.1)。相転移が結晶中で部分的に生じて高温相と低温相が共存している場合、 $\text{Fe}(\text{II})\text{-CN-Mn}(\text{II})$ (高温相) と $\text{Fe}(\text{II})\text{-CN-Mn}(\text{III})$ (低温相) の価数状態の他に、その2つの価数状態が隣接する部分で価数状態 $\text{Fe}(\text{II})\text{-CN-Mn}(\text{II})$ と $\text{Fe}(\text{III})\text{-CN-Mn}(\text{III})$ も存在する。したがって $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ では、相転移に伴い4つの価数状態が観測される。 $\text{Fe}(\text{III})\text{-CN-Mn}(\text{III})$ のピークは赤外吸収スペクトルでは観測されないCN伸縮振動モードである。488.0 nm励起ラマンスペクトルで観測された $\text{Fe}(\text{II})\text{-CN-Mn}(\text{II})$ (高温相) と $\text{Fe}(\text{II})\text{-CN-Mn}(\text{III})$ (低温相) の強度比を温度に対してプロットすると、磁化率の温度ヒステリシスと同様の振る舞いを示した。488.0 nm励起と632.8 nm励起ラマンスペクトルを比較すると、488.0 nm励起でのみ $\text{Fe}(\text{III})\text{-CN-Mn}(\text{III})$ のピークが観測された。これは共鳴効果によるものと考え

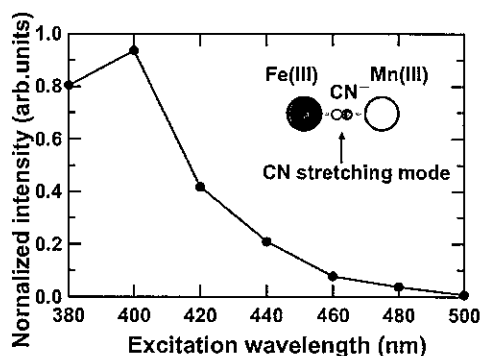


図1: $\text{Fe}(\text{III})\text{-CN-Mn}(\text{III})$ ピーク強度の励起波長依存性。挿入図: CN伸縮振動の概念図。

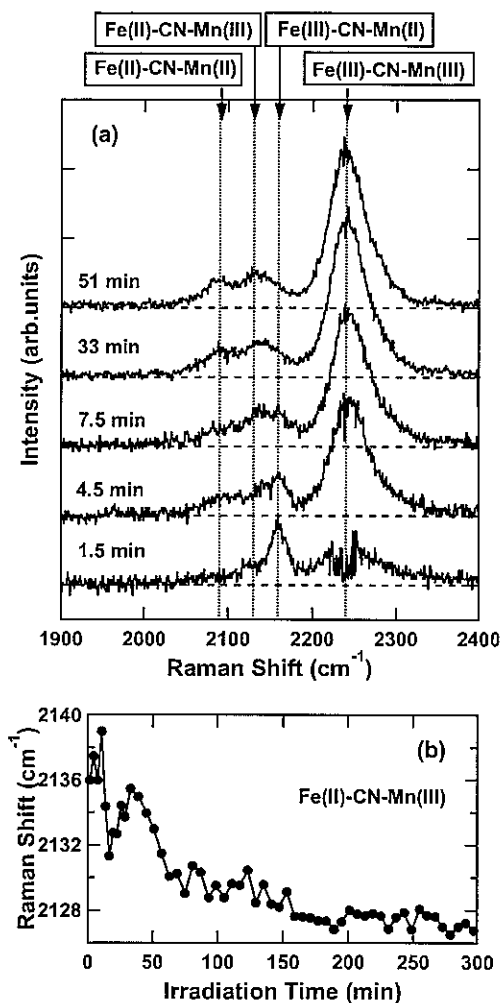


図 2: (a) 395 nm 励起ラマンスペクトルと (b) Fe(II)-CN-Mn(III) (低温相) ピーク周波数の照射時間依存性.

詳細に調べるため、395 nm 励起でラマン分光測定を行った。光照射とともに Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) のピーク強度が減少し、Fe(II)-CN-Mn(III) (低温相) のピークが現れた (図 2(a)). また Fe(II)-CN-Mn(II) と Fe(III)-CN-Mn(III) に対応したピークも同時に現れた。観測された各価数状態に対応したラマンピークは光照射とともに周波数シフトを示した (図 2(b)). これは局所的に生成された Fe(II)-CN-Mn(III) (低温相) と、その周りを囲む Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) との格子不整合による歪みに起因していると考えられる。また各 CN 伸縮振動モードに対応したラマンピーク強度の照射時間依存性は、Mn(II) から Fe(III) への電荷移動を仮定したモデルでよく再現できた (本論文 Sec. 4.3). したがって、LMCT 励起により結果的に Mn(II) から Fe(III) への電荷移動が生じていると考えられる。

ヒステリシス内における Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) から Fe(II)-CN-Mn(III) (低温相) への光変換効率は温度低下とともに抑制され、相転移温度以下の 210 K ではほとんど変換されなかった (図 3) (本論文 Sec. 4.4). この振る舞いは、光誘起相の生成に熱エネルギーが必要であることを明瞭に示している。光誘起電荷移動のメカニズムを理解するため、Fe-C と Mn-N の原子間距離を配位座標にとり、励起状態にエネルギー障壁が存在する断熱ポテンシャルモデルを提案した (本論文

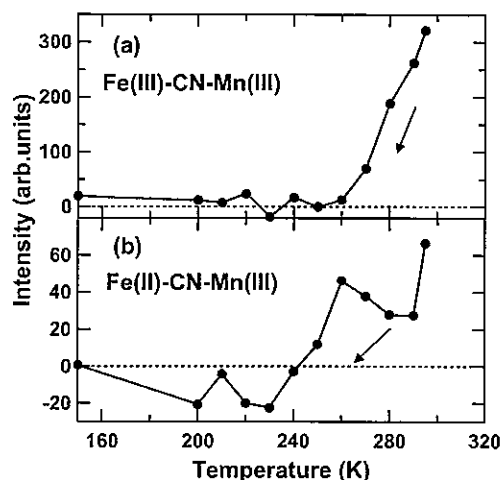


図 3: (a) Fe(III)-CN-Mn(III) と (b) Fe(II)-CN-Mn(III) の光生成過程の温度依存性. 矢印は冷却過程を表している.

られる。そこで本論文では、共鳴ラマン分光により Fe(III)-CN-Mn(III) の共鳴条件を明らかにした (本論文 Sec. 4.8). 500 nm 励起では Fe(III)-CN-Mn(III) のピークは観測されないが、短波長励起に伴い Fe(III)-CN-Mn(III) のピーク強度が増加し、そのピークの積分強度は 400 nm 励起で最大となった (図 1). この結果は、Fe(III)-CN-Mn(III) の CN 伸縮振動モードが 405 nm に吸収ピークをもつ LMCT バンドと強くカップルしていることを示唆している。

高温相において LMCT バンドに共鳴した 395 nm の光を照射すると、ラマンスペクトルが劇的に変化することを見出した (本論文 Sec. 4.2). この現象を

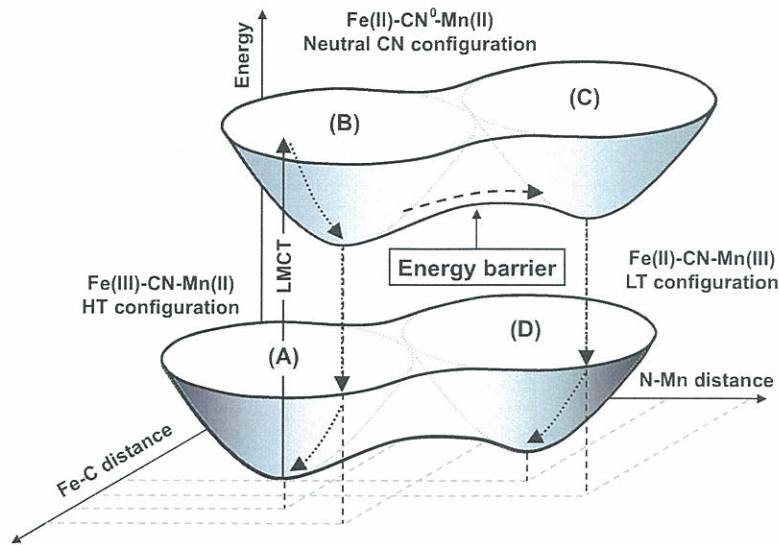


図 4: ヒステリシスループ内における光誘起電荷移動過程の概念図. (A) Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相), (B) 高温相寄りの Fe(II)-CN⁰-Mn(II), (C) 低温相寄りの Fe(II)-CN⁰-Mn(II), (D) Fe(II)-CN-Mn(III) (低温相) における断熱ポテンシャル曲面. 上向き矢印は LMCT 励起, 下向き点線矢印は緩和過程, 破線矢印は熱活性過程を表している.

Sec.4.5). 励起状態 Fe(II)-CN⁰-Mn(II) は, 中性のシアノ基(CN⁰)の位置が Mn 寄り (高温相寄り) または Fe 寄り (低温相寄り) によって二重井戸ポテンシャルを形成すると推測され, その 2 つの極小点の間にエネルギー障壁が存在すると解釈した (図 4). このモデルを用いて, Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) から Fe(II)-CN-Mn(III) (低温相) への熱活性過程を伴った光誘起電荷移動過程を理解することができた.

150 K 以下において, 照射により Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) のピーク強度は減少するが, それに伴い生成されるはずの Fe(III)-CN-Mn(III) は増加しなかった. これは低温相内で孤立して残存している Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) で光誘起電荷移動が生じているためと解釈できる. さらに低温の 30 K では, Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) の減少とともに Fe(III)-CN-Mn(III) のピークが現れ, ヒステリシス内と同様の Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) ドメインでの光誘起電荷移動が再び開始された. しかし励起状態にエネルギー障壁が存在するため, 相転移温度以下では電荷移動を示さないと考えられる (本論文 Sec. 4.6). 低温相に囲まれた Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) ドメインは, 熱相転移により結晶構造が立方晶から正方晶に変形し, *ab* 面内の原子間距離が短くなると考えられる. これに伴って, 図 4 に示した励起状態(B)と(C)の極小値がお互い近づくことによりエネルギー障壁が消失すると解釈することで, 相転移温度以下での温度領域の光誘起電荷移動過程を説明することができた(本論文 Sec. 4.7).

以上のように本論文では, ラマン分光法を用いて RbMn[Fe(CN)₆]における高温相を基点とした光誘起電荷移動過程の動的振る舞いを価数状態変化の観点で調べた. 高温相から低温相への光誘起相転移は 2 つの相が混在した中間状態を経て実現はするものの, ヒステリシス内では光のエネルギー以外に熱エネルギーが必要であることを本論文で明らかにした.