

論文審査の結果の要旨

氏名 深谷 亮

近年、光による誘電性や磁性の制御を目指して、光誘起相転移を起こす物質の探索が盛んに行われてきた。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の変化が生じる現象である。その条件として、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を隔てられた状態にあることが必要である。このような物質群の一つとしてシアノ架橋金属錯体がある。この物質は混合原子価錯体であり金属の価数状態により磁性相が変化するため、光励起による電荷移動を介した様々な磁性制御の試みがなされてきた。本論文では、その中でも $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ をとりあげている。この物質は、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示す。過去の研究でこの系では、金属間電荷移動 $[\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}]$ バンドの光励起を引き金とする低温相から高温相への光誘起相転移が生じること、準安定な高温相では配位子-金属電荷移動 $[\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe(III)}]$ バンド(以下 LMCT バンド)励起により元の低温相へ戻ることが知られていた。しかし、高温相を基点とした低温相への光誘起相転移は未報告であった。本論文はこの点に着眼し、高温相を基点とした低温相への光誘起相転移の探索とその過渡変化を明らかにし、光誘起相転移の機構を明らかにすることを目指したものである。特に、シアノ(CN)基の伸縮振動モードが架橋された金属の価数に敏感であることに着目し、共鳴ラマン分光法を用いることで光励起に伴って生じる過渡的な金属価数状態を判別し、光誘起相転移の動的な振る舞いを明らかにした。本論文は全5章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、過去の光誘起相転移の研究の背景、本論文で対象とするシアノ架橋金属錯体の構造、物性、同物質で過去に報告されている光誘起相転移について記述されている。後半では、赤外振動分光法、特にラマン分光の理論について概説されている。

第3章は実験手法に関する章であり、試料作成、磁化率温度依存性、赤外スペクトル、レーザー光源およびラマン分光の実験配置などの詳細が記述されている。

第4章には、本論文の中核をなす実験結果と考察が記述されている。まず、Fe-Mn間の金属価数4つの状態に対するCN伸縮振動モードを経験則に基づき波長632.8 nm及び488.0 nmの励起ラマンスペクトルから同定した。特に、 $\text{Fe(III)-CN-Mn(III)}$ でのCN伸縮振動は赤外吸収では観測されないもので本研究により初めて観測可能となった。次に、高温相においてLMCTバンド励起に共鳴する光照射下でのラマン分光から、高温相から低温相への光誘起相転移が生じていることが見出された。各金属価数に対応する4つのラマン線の時間変化を計測し、 Mn(II) から Fe(III) への電荷移動を仮定したモデルによる解析を行っている。光誘起相転移の初期過程では、1つの副格子での電荷移動に伴う、隣接するサイトのみでの金

属価数変化を考慮したモデルが実験結果をよく再現することが示された。また、温度ヒステリシス内において高温相から低温相への光誘起相転移効率が温度低下とともに抑制されることも見出された。この結果は、光誘起相転移の過程でポテンシャル障壁が存在し、熱活性的に障壁を乗り越えることで相転移が進行しているものと解釈された。この現象を説明するために、Fe-C間およびN-Mn間の距離を配位座標とする基底状態および励起状態のポテンシャルに基づくモデルが提唱された。フランク-コンドンの原理に基づく光学遷移と励起状態内緩和を考慮した結果、温度低下に伴う高温相から低温相への光誘起相転移効率の減少は、光励起状態における熱分布を反映している可能性が高いことが示唆されている。

第5章は、総括であり本論文のまとめが述べられている。

以上のように本論文は、共鳴ラマン分光法を用いてシアノ架橋金属錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の高温相を基点とした光誘起電荷移動過程の動的な振る舞いを、金属価数状態の変化の観点から明らかにしたものである。本論文は、実験手法としてのラマン分光法の有用性を示すと同時に、混合原子価錯体における光学物性、光誘起磁性相変化の機構解明に資するところが大きく、物性物理学の発展に寄与すると判断される。

尚、本論文の中核をなす研究内容は指導教員らとの共同研究として学術雑誌に公表、及び公表予定であるが、論文提出者が自ら主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与は十分であると判断する。またこの件に関して共同研究者の同意承諾書が提出されている。

したがって、審査委員全員一致で博士（理学）の学位を授与できると認める。