

鉄スピントロソオーバー錯体結晶 における光誘起相の構造と 生成ダイナミクスの解明

課題番号：14340092

平成14～16年度科学研究費補助金

基盤研究 B(2)

研究成果報告書

平成17年3月

研究代表者 田中耕一郎
(京都大学大学院理学研究科教授)

目次

I. 研究組織および研究経費

1. 研究組織
2. 研究経費

II. 研究発表

1. 学術論文
2. 口頭発表（国際学会のみ）
3. その他の出版物

III. 研究成果

1. はじめに
2. 鉄ピコリルアミン錯体における振動分光と光誘起相転移
3. 鉄ピコリルアミン錯体における X 線吸収分光
4. 鉄ピコリルアミン錯体における X 線回折
5. 複核スピנקロスオーバー錯体における選択的光スピンスイッチング
6. 低周波揺らぎを見るためのテラヘルツ分光システムの開発とその評価
7. まとめと今後の展望
8. 謝辞

IV. 発表論文集

I. 研究組織および研究経費

1. 研究組織

研究代表者	田中耕一郎（京都大学大学院理学研究科教授）
研究分担者	永井正也（京都大学大学院理学研究科助手） 白井正伸（京都大学大学院理学研究科助手）
研究協力者	太野垣健（京都大学大学院理学研究科博士課程，現東京大学 J S T 研究員） 毛利真一郎（京都大学大学院理学研究科博士課程） 長谷川智晴（京都大学大学院理学研究科博士課程，現旭硝子株式会社） 片山郁文（京都大学大学院理学研究科博士課程） 広理英基（京都大学大学院理学研究科博士課程） 山田泰裕（京都大学大学院理学研究科博士課程） 岡村博（神戸大学理学部助教授） 難波（神戸大学理学部教授） 大柳 博（産業総合研究所） N. Ould. Moussa（LCC, CNRS, France） G. Molnár（LCC, CNRS, France） A. Bousseksou（LCC, CNRS, France） J. A. Real（Valencia, Spain） E. Collet（Rennes, France） H. Cailleau（Rennes, France）

2. 研究経費

交付決定額（配分額）

平成14年度	9,000,000 円
平成15年度	3,400,000 円
平成16年度	1,500,000 円

合計	13,900,000 円

II. 研究発表

(1). 学会誌等

1. スピנקロスオーバー錯体関連

1. 太野垣健 田中耕一郎
スピנקロスオーバー錯体の光誘起相転移と新しい物質相の創成
表面科学 **23**, 688 (2002)
2. Kamada M, Takahashi K, Doi Y, Fukui T, Tayagaki T, and Tanaka K
Photoelectron spectroscopic study on photo-induced phase transition of spin-crossover complex
Phase Transitions **75**, 847 (2002).
3. K. Tanaka and T. Tayagaki
A new spin-crossover-complex phase generated by photo-induced phase transition
Phase Transitions **75**, 689 (2002).
4. K. Takahashi, M. Kamada, Y. Doi, T. Fukui, T. Tayagaki, and K. Tanaka
Photoinduced phase transition of a spin-crossover complex studied with the combination of Sr and laser
Surf. Rev. Lett. **9**, 319 (2002)
5. 田中耕一郎
光によって創られる物質の巨視的秩序
応用物理 **72**, 697 (2003)
6. Nolwenn Huby, Laurent Guerin, Eric Collet, Loic Toupet, Herve Cailleau, Takeshi Tayagaki, and Koichiro Tanaka
Photoinduced spin transition proved by x-ray diffraction
Phys. Rev. B **69**, 020101 (2004)
7. Takeshi Tayagaki, Koichiro Tanaka, and Hidekazu Okamura
Modification of vibrational selection rules in the photo-induced spin-crossover phase
Phys. Rev. B **69**, 064104 (2004)
8. Hiroyuki Oyanagi, Takeshi Tayagaki and Koichiro Tanaka "Photo-induced phase transitions probed by X-ray absorption spectroscopy: Fe(II) spin crossover complex"
Journal of Physics and Chemistry of Solids **65**, 1485 (2004)
9. Okamura H, Matsubara M, Tayagaki T, Tanaka K, Ikemoto Y, Kimura H, Moriwaki T Nanba T
Infrared study of spin crossover Fe-picolyamine complex
J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1355 (2004)
10. N. Ould Moussa, G. Molnár, X. Ducros, A. Zwick, T. Tayagaki, K. Tanaka, A. Bousseksou
Decoupling of the molecular spin state and the crystallographic phase change in the spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ studied by Raman spectroscopy
Chem. Phys. Lett. **402** (2005) 503-509.
11. N. Ould Moussa, G. Molnár, S. Bonhommeau, A. Zwick, S. Mouri, K. Tanaka, J. A. Real, and A. Bousseksou
"Selective Photoswitching of the Binuclear Spin Crossover Compound $\{[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpm})\}$ into Two Distinct Macroscopic Phases"
Physical Review Letters, **94**, 107205 (2005)

2. 遠赤外 (THz) 分光法の開発

12. H. Hirori, K. Yamashita, M. Nagai, and K. Tanaka,
"Attenuated total reflection spectroscopy in a time domain using terahertz coherent pulses"
Japanese Journal of Applied Physics, **43**, L1287 (2004)

13. M. Nagai, K. Tanaka, H. Ohtake, T. Bessho, T. Sugiura, T. Hirosumi, and M. Yoshida
"Generation and detection of terahertz radiation by electro-optical process in GaAs using 1.56 μm fiber laser pulses", Applied Physics Letters, **85**, 3974 (2004)
 14. 永井正也, 田中耕一郎
"テラヘルツ時間領域分光の基礎"
月刊オプトロニクス, **23**, (11) 141 (2004)
 15. 広理英基, 永井正也, 田中耕一郎
"時間領域テラヘルツATR分光"
分光研究, **53**, (6) 361-363 (2004)
 16. Y. Ichikawa, M. Nagai, and K. Tanaka
"Direct observation of the soft-mode dispersion in incipient ferroelectric KTaO_3 "
Physical Review B, **71**, 092106_1-4 (2005)
-

2. 口頭発表 (国際会議)

1. "Extraordinary enhancement of the optical non-linearity in quantum paraelectric SrTiO_3 " (Invited),
Koichiro Tanaka
IQEC 2002, (June 23-27, 2002, Moscow, Russia)
2. "Photo-induced giant permittivity in KTaO_3 "
Ikufumi Katayama, Yuki Ichikawa, and Koichiro Tanaka
(EXCON 2002, July 21-26, 2002, Darwin, Australia)
3. "Surface-plasmon-assisted two-photon photoelectric emission and its dynamical behavior in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ "
Koichiro Tanaka, Tomonari Misawa, Masaya Nagai, and Yutaka Moritomo
(EXCON 2002, July 21-26, 2002, Darwin, Australia)
4. "Spatial evolution of photo-induced phase transition in the spin-crossover complex"
Takeshi Tayagaki and Koichiro Tanaka
(EXCON 2002, July 21-26, 2002, Darwin, Australia)
5. "Photo-induced anomalous Debye-type relaxator in strontium titanate",
Tomoharu Hasegawa and Koichiro Tanaka
(ICL2002, Budapest, Hungary, August 24-29th, 2002)
6. "High frequency nonlinear dielectric response in quantum paraelectric potassium tantalite",
Ikufumi Katayama, Masanobu Shirai, and Koichiro Tanaka
(ICL2002, Budapest, Hungary, August 24-29th, 2002)
7. "Symmetry lowering in the photo-induced phase in the Fe-spin-crossover complex" (Invited)
Koichiro Tanaka, Takeshi Tayagaki, and Hiroshi Ohyanagi
(NEDO Europe-Japan Meeting "Intelligent CT Materials", Rennes france, October 26-29th, 2002)
8. "Terahertz Time-Domain Spectroscopy in Incipient Ferroelectric KTaO_3 ",
Yuki Ichikawa, Masaya Nagai and Koichiro Tanaka,
(International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC03) Christchurch, New Zealand, Aug. 8, 2003)
9. "Tera-Hertz Time-Domain Attenuated Total Reflection Spectroscopy",
Hideki Hirori, Kumiko Yamashita, Yuki Ichikawa, Masaya Nagai, Koichiro Tanaka, Hideyuki Ohtake and Makoto Yoshida,
(The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves (IRMMW2003), Otsu, Oct 1, 2003)
10. "Multi-channel detection of the spectrum in THz region using chirped white light pulses",
Masaya Nagai, Junpei Yamashita, Kumiko Yamashita, Koichiro Tanaka,
(The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves (IRMMW2003), Otsu, Sep. 2003)
11. "Accurate measurement of phase shift on the surface-plasmon resonance",
H. Hirori, T. Arikawa, M. Nagai, K. Tanaka, H. Ohtake, M. Yoshida,
(Conference on Lasers and Electro Optics / International Quantum Electronics Conference, San Francisco, U.S.A., May 16-21, 2004)

- 1 2. "Wide-band multi-channel detection of THz waveform using a super-continuous chirped pulse",
M. Nagai, J. Yamashita, K. Tanaka,
(Conference on Lasers and Electro Optics / International Quantum Electronics Conference, San Francisco, U.S.A., May 16-21, 2004)
- 1 3. "Photoexcited carrier dynamics in potassium tantalate",
Ikufumi Katayama, Masayuki Watanabe, Tetsusuke Hayashi and Koichiro Tanaka,
(EXCON04, Cracow, Poland, July 6-9, 2004)
- 1 4. "Light Controlled ferroelectric order in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ",
Yasuhiro Yamada and Koichiro Tanaka,
(EXCON04, Cracow, Poland, July 6-9, 2004)
- 1 5. "Accurate determination of the complex dielectric constants by terahertz time domain attenuated total reflection spectroscopy",
H. Hirori, T. Arikawa, M. Nagai, K. Tanaka, H. Ohtake, M. Yoshida,
(Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics, Karlsruhe, Germany, Sep. 28, 2004)
- 1 6. "Generation and detection of terahertz radiation by non-resonant nonlinear process in GaAs using 1.56 μm fiber laser pulses", (Invited)
M. Nagai, S. Saito, H. Ohtake, T. Bessho, T. Sugiura, T. Hirosumi, M. Yoshida, and K. Tanaka,
(Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics, , Karlsruhe, Germany, Sep. 28, 2004)
- 1 7. "Complex dielectric constant of amino-acid solution revealed by THz Time-domain attenuated total-reflection technique"
T. Arikawa, K. Yamashita, H. Hirori, M. Nagai, and K. Tanaka,
(Optical Terahertz Science and Technol, Orlando, USA, 2005)

3. 関連出版物

1. Pulsed-ESR study of spin solitons as a probe of neutral-to-ionic phase transition of TTF-CA single crystal
C. Itoh, M. Shirai, K. Tanaka, K. Kan'no,
Phase Transitions (2002), 75, 839-846 (2002).
2. High-frequency nonlinear microwave response in quantumparaelectric potassium tantalate
Ikufumi Katayama, Masanobu Shirai, and Koichiro Tanaka,
J. Luminescence 104, 54-59 (2003).
3. Giant photo-induced dielectricity in SrTiO_3
Tomoharu Hasegawa, Shin-ichiro Mouri, Yasuhiro Yamada and Koichiro Tanaka,
J. Phys. Soc. Jpn. 72, 41-44 (2003)
4. Critical behaviors of photoinduced giant permittivity in potassium tantalate
Ikufumi Katayama, Yuki Ichikawa, and Koichiro Tanaka,
Phys. Rev. B 67, 100102(R) (2003).

III. 研究成果

1. はじめに

光誘起構造相転移は光照射により物質のマクロな秩序形成が起きる現象であり、非平衡開放系における相転移現象として注目されている。(一般的な背景は、研究発表(学会誌など[5], p- に掲載)を参考にされたい。)しかし、「光誘起構造相転移で発現する物質相は熱的相転移で現れる物質相とはたして同じか?」という光誘起相転移の本質に関わる疑問は未解明のままである。

最近、研究代表者は、光誘起相転移を示す物質の一つである鉄スピントロニックオーバー錯体結晶においてラマン散乱の測定をおこない、光誘起相は熱誘起相とは全く異なるラマンスペクトルを示すことを明らかにした[Phys. Rev. Lett. 86(2001), 2886]。この実験事実は、光誘起相は熱的相転移で現れる物質相とは全く異なる構造をもつことをあらわしている。これは、通常の熱平衡状態では現れない「隠れた対称性」が光誘起相で破れた可能性を示しており、物性科学の新しい方向性を切り開く結果として重要である。しかし、X線回折で見えるような長距離秩序や局所構造変化のダイナミクスに関しては全く明らかになっていない。そこで本研究では、鉄スピントロニックオーバー錯体結晶の光誘起相の構造を赤外分光、X線回折、THz波(遠赤外線)分光により決定すると共に、光誘起相転移のダイナミクスを構造解析の立場から調べることで、光誘起相転移現象のメカニズムを明らかにすることを目指した。

本研究のスタートポイントはラマン散乱測定であったが、ラマン散乱測定では可視レーザー光を使用するために、同時に光誘起相転移をひきおこすという欠点があった。ダイナミクスを測定するためには、相転移を誘起するための光と観測するための光を分ける必要がある。十分に弱い2ミクロンより波長の長い赤外線、X線、マイクロ波(磁気共鳴)は相転移を引き起こさないことを準備的な実験で確かめてあるので、ダイナミクスを系統的に追いかけていくには最適である。通常のダイナミクスの測定ではミリ秒以下の時間分解測定が必要であるが、鉄スピントロニックオーバー錯体結晶の光誘起相転移は分～時間のオーダーで進行していくことがわかっているので、通常の測定装置に光照射系を付加するだけで相転移ダイナミクスを捕らえることが可能である。この点が本研究の最大の特徴となった。

本研究では、まず、詳細な赤外分光をおこないラマン散乱との比較をおこなった。次に、光誘起相の構造を決定するために既設のX線回折測定に極低温下での測定が可能なクライオスタットを付加し、鉄スピントロニックオーバー錯体結晶の光誘起相と熱誘起相のX線構造解析をおこなった。これにより、光誘起相の長距離秩序を明らかにした。以上の結果から、光誘起相の構造について考察し、非平衡転移としての光誘起相転移を考察した。また、協力的相互作用を明らかにするために、複核のスピントロニックオーバー錯体に対し光誘起相転移の実験を行い、はじめて、光誘起相の波長選択的生成に成功した。さらに、協力的相互作用が弾性力からきていることを考慮して、遠赤外領域(THz)の分光装置を構築して、性能評価をおこなった。

以下では、それぞれの成果について概説する。

2. 鉄ピコリルアミン錯体における振動分光と光誘起相転移

(成果報告 (学会誌など) 1, 3, 7, 9)

鉄系スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ (以下、鉄ピコリルアミン錯体と呼ぶ) は、光誘起相転移を示す典型的な物質である。鉄ピコリルアミン錯体は、2価鉄の周囲にピコリルアミン分子の窒素原子が正八面体配位した物質である。図1に示すように鉄と窒素の原子間距離によって、鉄の 3d 軌道の配位子場分裂が決まる。分裂が小さい場合は $S=2$ の高スピン状態 (HS) をとり、大きい場合は $S=0$ の低スピン状態 (LS) をとる。2つのスピン状態間の

転移がスピנקロスオーバー転移である。鉄ピコリルアミン錯体は低スピン状態が基底状態であり、高スピン状態が準安定状態であるような多重安定性を持つ。図2の黒丸は、鉄ピコリルアミン錯体の磁気感受率から求めた高スピン状態の割合の温度変化を示す。高温相では常磁性 (高スピン状態, HTHS) を示し、転移点 122K、114K の2段階転移を経て低温相では反磁性 (低スピン状態, LTLS) を示す。この熱的スピנקロスオーバー転移は、2つの状態間の体積変化に起因する化学的圧力を協力的相互作用とした1次相転移である。

反磁性相において鉄の d-d 遷移を光励起することによって、図2の白丸に示すように約 40 K 以下では常磁性相が出現する。これを光誘起常磁性相 (PIHS) と呼ぶ。この光誘起現象は、LIESST(light induced excited spin state trapping)として多くのスピנקロスオーバー錯体系で知られている。それに加えて鉄ピコリルアミン錯体の LIESST は孵化時間、閾値特性を示すことから、協力現象を含む光誘起相転移であると考えられている。鉄ピコリルアミン錯体の光誘起常磁性相の吸収スペクトル、磁性は高温相に類似していることから、他の光誘起相転移物質系と同様に、光誘起相は高温相と同じであると考えられていた。また、低温相で光励起して得られる光誘起常磁性相の寿命は低温ほど長く、約 10 K では数時間と桁違いに長くなる。この特徴から、鉄ピコリルアミン錯体は光誘起状態の電子構造、格子構造の詳細な研究に適している。

まず、固体の固有振動モードを調べる分光法であるラマン散乱実験をおこなった。図3に (a) 300 K、(b) 70 K、(c) 30 K で測定した単結晶試料のラマン散乱スペクトルを示す。測定に用いた光は低温相で鉄の d-d 遷移に対応した光子エネルギー (2.33 eV) を持っている。それを反映して、40 K 以下では試料の色は赤色から黄色に変化し、ラマン散乱を測定するレーザー光が同時に光誘起相転移を引き起こすことがわかった。したがって、図3は(a) 高温相 (HTHS)、(b)

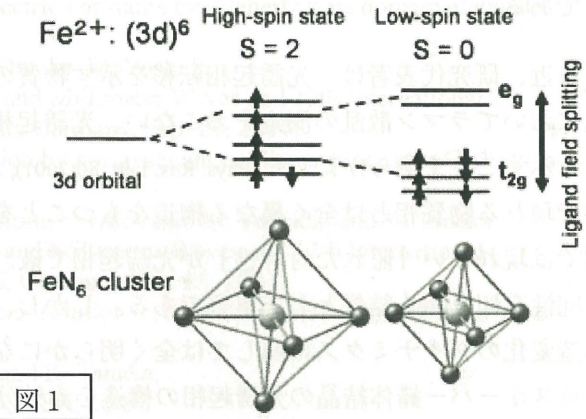


図1

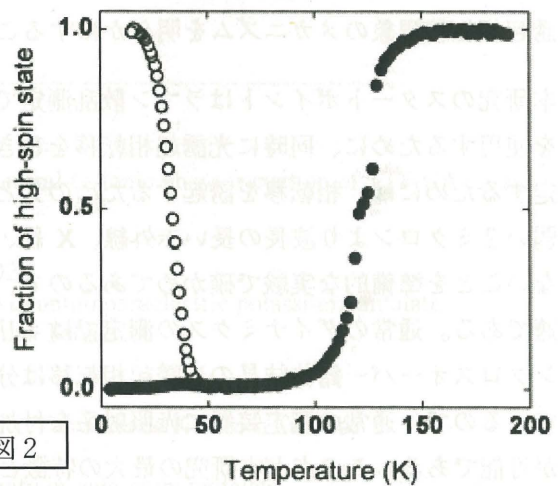


図2

まず、固体の固有振動モードを調べる分光法であるラマン散乱実験をおこなった。図3に (a) 300 K、(b) 70 K、(c) 30 K で測定した単結晶試料のラマン散乱スペクトルを示す。測定に用いた光は低温相で鉄の d-d 遷移に対応した光子エネルギー (2.33 eV) を持っている。それを反映して、40 K 以下では試料の色は赤色から黄色に変化し、ラマン散乱を測定するレーザー光が同時に光誘起相転移を引き起こすことがわかった。したがって、図3は(a) 高温相 (HTHS)、(b)

低温相 (LTLS)、(c) 光誘起常磁性相 (PIHS) に対応するラマンスペクトルである。ピコリルアミン分子のラマン散乱スペクトルとの比較から、高温相、低温相の p 1 から p 8 に示した信号はピコリルアミン分子内振動モードであると同定できる。高温相と低温相で振動モードの強度が異なるのは、熱的相転移による電子状態の変化を反映した共鳴効果の違いによる。励起光が低温相では鉄の d-d 遷移に共鳴しているため、低温相で増強されている振動構造 A は鉄の周りの局所構造と強く結合した振動である。光誘起相においてラマンスペクトルは劇的に変化する。この変化は一旦 70K まで昇温すると消失し、30K 以下に降温すると再び起きる可逆な変化であることが分かった。光誘起相には数多くの低温相では見られなかった振動モード B-G が現れた。これから、光誘起相に

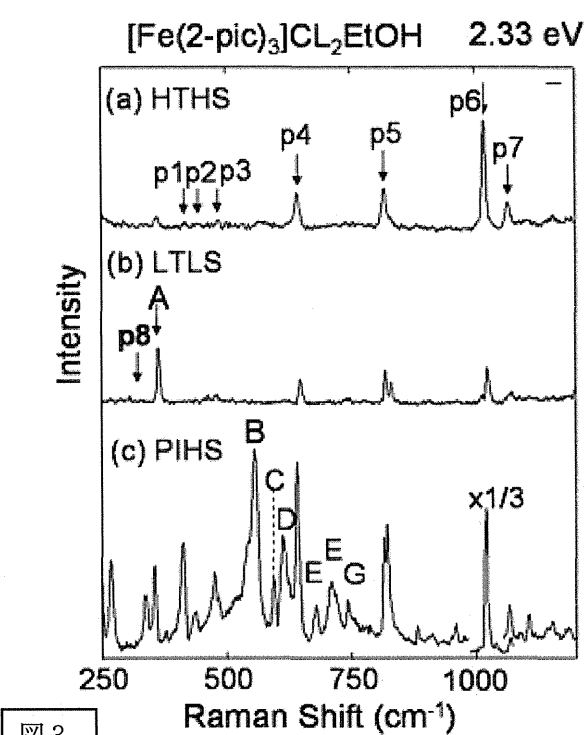


図 3

において何らかの対称性の破れが起きたと考えられる。対称性に関しては、赤外吸収選択則との比較を行うことが重要なので、赤外吸収スペクトルを測定した。図 4 に新たに出現した B-F の構造の部分のラマン散乱の拡大図 (上部) と対応する領域の赤外吸収スペクトル (下部) を示す。図 4 (a),(d) は高温相 (HTHS) の (b),(e) は低温相 (LTLS) のスペクトルである。強いラマン信号は、赤外吸収では弱くなっており、赤外吸収ではラマン信号以外のモードがよく観測されている。(C,D,E,F) すなわち、ラマン活性と赤外活性が反相関的な関係となっている。これは系に反転対称中心が存在するときの選択則である。実際、後で示す X 線回折の結果によると、高温相、低温相ではユニットセルに対称中心があることがわかっている。それに対し、図 4 (c),(f) で示した光誘起常磁性相 (PIHS) では、明らかに熱誘起相ではみられなかったラマン線が現れており、それらは赤外吸収スペクトルにおいても顕著に観測されている。これらの結果は、光誘起相において熱平衡状態では保たれていた反転対称性が破れた構造をもっていることを表している。

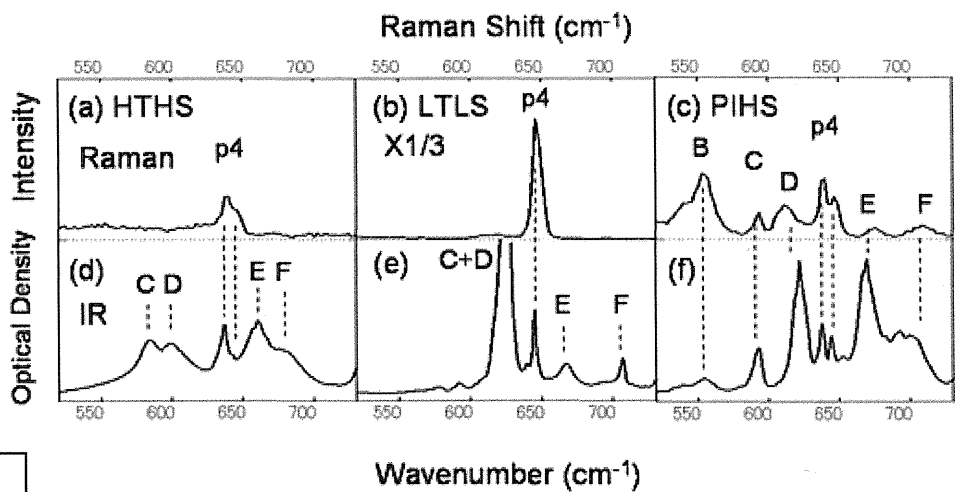


図 4

3. 鉄ピコリルアミン錯体におけるX線吸収分光

(成果報告 (学会誌など) 8)

スピנקロスオーバー錯体において光誘起相転移によって得られた光誘起常磁性相はどのような局所構造をしているのだろうか？鉄を中心とした窒素の八面体構造は、スピנקロスオーバー転移の機構に強く関与しており、光誘起相転移にも重要な役割を果たすと考えられる。そこで対称性の破れの起源を明らかにするために、鉄の周りの局所構造をX線吸収分光によって調べた。

X線吸収分光は、ある原子の内殻準位からの原子内電子遷移（例えば、1s から 4p の吸収など）を用いた原子選択的な構造解析手法である。注目する原子とその周りの原子の波動関数が干渉することにより、X線吸収スペクトルに振動構造が現れる。この特徴的な振動構造から、隣接する原子との距離、周りの原子の配置についての対称性などの構造を知ることができる。

図5に、蛍光X線検出法で測定した鉄のK吸収端のEXAFS(extended X-ray absorption fine structure)のフーリエ変換によってえられた鉄原子の最近接原子間距離の分布を表す。図5上図は150Kと5.1Kにおける原子間距離の分布関数を示す。それぞれ高温相 (HTHS)、低温相 (LTLS) に対応する。主要なピークは、最近接する窒素原子との距離を表しており、HTHSはLTLSより約0.2Å長く、X線構造解析の結果とも良く一致している。この伸張は、HTHSはLTLSより配位子場分裂が小さいことに対応している。図5下図に、5.1Kにおける光照射下での分布関数を示す。これは光誘起常磁性相 (PIHS) に対応する。比較のためにHTHSの結果を合わせて示した。PIHSの鉄-窒素間距離は、ほぼHTHSと同じことがわかった。PIHSの分布関数のピークは、HTHSに比べて強くなっている。

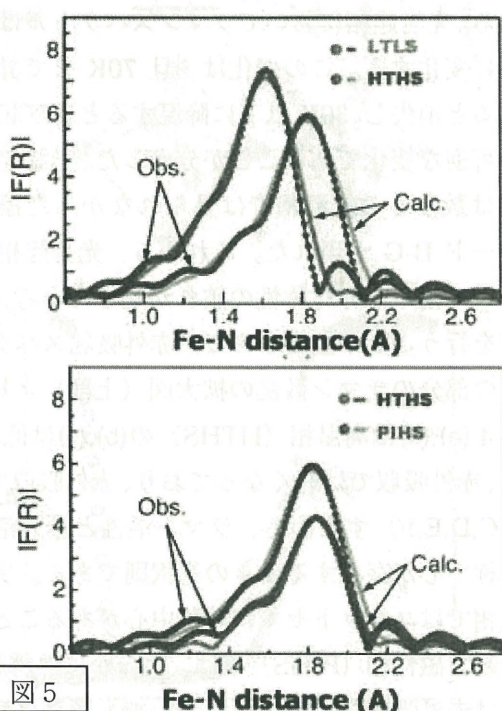


図5

この違いは、PIHSは低温(5.1K)で測定するので、熱振動による強度減衰（デバイワラー因子）が小さいと考えると理解できる。結論としては、光誘起常磁性相と高温相の鉄と窒素の原子間距離はよく似ているといえる。

ところが、窒素の次に鉄に近いピコリルアミン分子に含まれる炭素は違う振る舞いを示すことがわかった。炭素との間の距離分布を調べると、光誘起常磁性相は明らかに高温相より狭い分布を持っていることが判った。すなわち、ピコリルアミン分子自体は光誘起相で高温相とは異なる構造をとっている可能性が高い。

4. 鉄ピコリルアミン錯体におけるX線回折と光誘起相転移に関する考察

(成果報告 (学会誌など) 6, 7)

光誘起相の構造を決定するためにX線回折の実験をおこなった。試料は150ミクロン厚の単結晶であり、10Kまで冷やしながらか4軸の回折計とCCD2次元検出器によって測定した。1

70 Kと10 Kと光照射中の10 Kのデータについて詳しくデータ取得し、構造解析をおこなった。170 Kおよび10 Kでは、以前の結果と同様に $P2_1/c$ 空間群が得られた。光照射下では化他の温度域では格子定数を見積り、ユニットの体積の温度変化をもった。光誘起相の空間群高温相とかわらず、対称性の低下は起きていないことが明らかになった。また、図6にユニットセル体積の温度変化を示す。これから、光誘起相のユニットセル体積は3%程度低温相から増加するが、高温相の体積の温度変化の延長線上にあることがわかった。また、図7に示すように、光誘起相の緩和過程を詳細に調べ、相分離過程が進行していくことを始めて明らかにした。

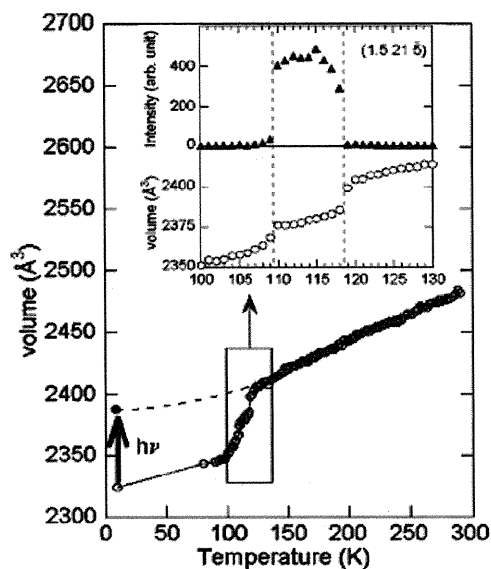


図6．鉄系スピクロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ のユニットセル体積の温度変化。挿入図に中間状態の拡大図および中間相だけで出現するブラッグピークの温度変化を示す。

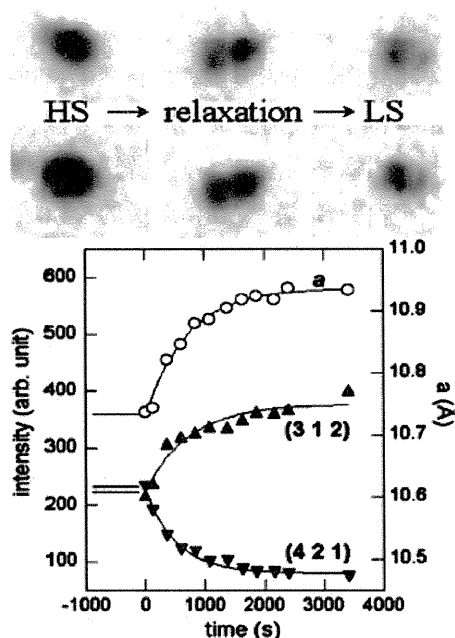


図7．鉄系スピクロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ の光誘起相の緩和過程。高スピン (HS) 相と低スピン (LS) 相の共存が観測された。

これまでのピコリルアミン系の振動分光、X線吸収分光の結果から、①スピンを担う鉄の最近接構造は熱的に誘起した相と同じであること、②その周りに配位した分子の構造が結晶の反転対称性を破るように変形しているは明らかである。今回、詳細な単結晶X回折実験をおこなった結果、低温で生成される光誘起高スピン相の空間群は高温での高スピン相のそれと完全に一致しており、格子定数も温度変化の範囲内にあることがわかった。このことから、光誘起相の平均構造は熱誘起相のそれと全く同じであり、ラマン散乱で観測された反転対称性の破れは平均構造からの局所的な乱れとして理解される。

以上の実験事実をまとめると、鉄ピコリルアミン錯体の光誘起相は(1)反転対称性の破れた構造をもつ、(2)高温相によく似た鉄と窒素の正八面体構造をもつ、ということになる。これらの実験事実は一見矛盾するようにも見えるが、以下の様な構造変化のモデルを考えると理解できる。すなわち、もともと格子定数が小さくなった低温度域で光により鉄と窒素の正八面体の膨張がお

こると、図8に示すようにそれらが大きな化学圧力を生じるように窒素原子を含むピコリルアミン分子に働き、その分子構造を変化させる。この分子構造変化がユニットセルに反転対称性の破れをもたらし、ラマン散乱スペクトルの劇的な変化として現れたと考えるのである。

では、なぜ熱平衡状態で現れない物質相が光誘起相転移によって初めて現れるのであろうか？そもそも、高スピン相はスピン自由度と軌道自由度が存在し大きな縮退度をもっている（図1）。そればかりでなく反転対称性からくる幾何学的縮退も有している。光誘起相転移は低温で起きるために、これらの縮退を解くような弱い相互作用が表に現れ、自発的に対称性が破れたと考えるのである。自発的対称性の破れは強誘電相転移などの相転移現象における普遍的な概念である。しかし、この場合は、変化は局所的な領域でのみおき、長距離秩序はない。これは、ガラス的な対称性の凍結ということもできる。光誘起相が、長距離で見ると秩序が保たれているが短距離では反転対称性がなくなっている状態であることは、通常の相転移現象とはまったく異なる極端に非平衡な条件であることを反映している。

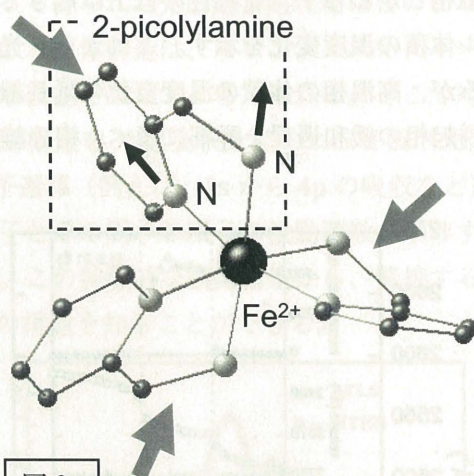


図8

5. 複核スピנקロスオーバー錯体における選択的光スピンスイッチング

（ 成果報告（学会誌など）11 ）

複核構造を持つスピנקロスオーバー錯体において、照射光の波長を変えることにより3種類のスピン状態の間を自由自在に相転移させることに成功した。まず、磁化率の温度変化から、低温での基底状態が複核の2つのスピンの共に低スピンである相（LS-LS 相）であることを明らかにした。また、可視域の光照射により複核の2つのスピンの反強磁性的に結合した状態（HS-HS 相）が生成されること、赤外域（1.3 μm）の光照射により2つのスピンの一方だけが高スピンの

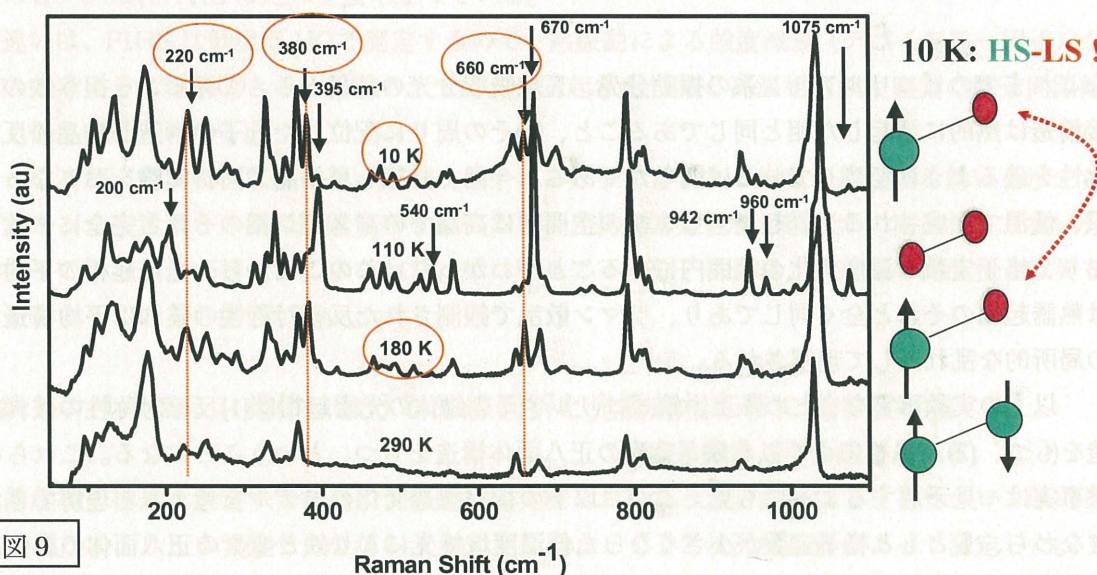


図9

ある中間スピン相 (HS-LS 相) が生成されることを明らかにした。さらに、ラマン散乱および赤外吸収の温度変化と光照射効果を詳細に調べることで、振動構造の点からも、照射光の波長をかえることで選択的に相転移を光誘起できることを明らかにした (図9)。これらの実験結果から、最近接の反強磁性結合と長距離の弾性力によるスピנקロスオーバー結合の競合が複数の準安定状態を導くとする発現機構を提案した。

6. 低周波揺らぎを見るためのテラヘルツ分光システムの開発とその評価

(成果報告 (学会誌など) 12-16)

スピנקロスオーバー転移に本質的に重要な役割を果たしていると考えられる、テラヘルツ帯のフォノンモードの詳細を調べるため、フェムト秒レーザーをベースとしたTHz波 (遠赤外線) 分光装置の作製、改良をおこなった。その結果、100 GHz-3 THzの周波数帯をカバーし、単結晶のみならず粉末状のスピנקロスオーバー錯体結晶においても分析を容易にするテラヘルツ時間領域全反射分光装置 (テラヘルツATR分光法) の開発に成功した。装置の評価として、半導体の表面プラズモンポラリトンや液体、フッ粉末微結晶の複素誘電率の精密決定をおこなった。

ATR技術は赤外域で簡便な粉末/液体試料の測定法として確立されている手法であり、テラヘルツ領域での実用化が待たれていた。本研究では様々なプリズムの開発、光学系の最適化、調整法の確立、データ解析法の開発をおこない、テラヘルツATR分光法の基盤を確立した。これをもちいて、半導体表面プラズマ共鳴や水溶液系、粉末試料などの誘電率、屈折率測定をおこなった。さらに、全反射分光の感度を最適化するためのプリズム配置に関する理論的解析、溶液のデータから溶質の情報を引き出すためのデータ解析法の開発などを行い、高い評価を受けた。図10に示した「超小型テラヘルツ全反射分光 (ATR) 装置」においては、アイシニング精機製の超小型フェムト秒レーザーからのパルス光をファイバー入力して、電気信号としてテラヘルツ電場振幅の情報が得られる。ATRプリズムとして半球レンズ、結像光学系として特注楕円面鏡を用いるなど、新しい技術要素を開発した。上部にあるATRプリズムの上に液体試料や粉末試料を置くだけで容易にスペクトル情報を得ることが可能である。

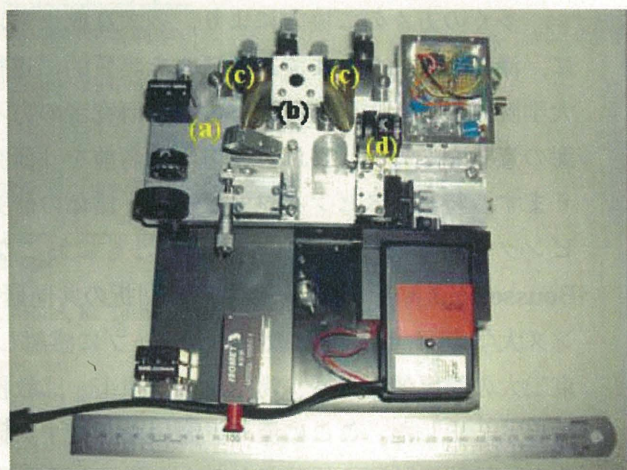


図10. 超小型テラヘルツ全反射分光 (ATR) 装置の分光ヘッド部。レーザーはこのヘッドの下に組み込むかファイバーでの入力が可能になっている。(a)の発生部はアンテナ素子とE0素子のどちらでもマウント可能な構造をとり、(c)の楕円面鏡は新設計で特注作製した。(b)は心臓部のATRプリズム測定部である。四角いテフロン板の中心にあけられた穴に、液体や粉末試料を置くだけで、容易にテラヘルツ分光測定ができる。

7. まとめと今後の展望

光誘起相転移により熱的相転移では現れない秩序が形成されることがわかった。新しい物質相を生み出すポイントは、光励起状態が自発的に破れる「隠れた対称性」を有していることであり、物質が内在している協力的相互作用と相俟って巨視的な秩序が誘起される。この設計指針に沿った物質開発が今後ますます面白い光誘起相転移現象を生み出すだろう。その意味で、物理と化学の分野のより一層の連携が必要になる。この時、物質がそれまで有している物性とはまったくかけ離れた特性の発現も考慮する必要がある。たとえば、磁性と誘電性は一見直交した物性であるが、励起状態ではお互いに関連しあい、光誘起相転移において一方から他方が生じる可能もあるのである。さらに、これまでの実験は励起電子状態から格子構造の変化が誘起される様子を主に可視スペクトルの変化として見てきたが、X吸収分光や、X線回折の手法をレーザー励起と併用することがますます必要になる。特に、非平衡開放系の問題としてこの現象をとらえると、今後はダイナミクスを時空間で追うことが非常に面白い課題である。光誘起変化のダイナミクスを調べるという目的には、レーザーとシンクロトロン放射光やX線レーザーなどの同期実験がますます必要になっていくものと考えられる。世界的に見てもこのような研究は隆盛の兆しがあり、今後日本においても大型X線光源における光誘起相転移の研究が急務であると考えられる。

8. 謝辞

多くの方々のご協力により、多大な成果を以って本研究を無事に終了することができたことに、深く感謝いたします。本研究を実質的に遂行したのは、申請書類には名前を挙げていない、大学院生の方々や国内、海外の共同研究者の方々であると言っても過言ではありません。その感謝の意味をこめて、これらの方々の名前を「研究協力者」として巻頭の研究組織の中に掲げてあります。特に、スピントロスオーバー錯体の研究の初期から支えてくれた太野垣健博士、複核スピントロスオーバー錯体の研究をともにこなった、フランス CNRS の国立錯体研究所の **A. Bousseksou** 博士のグループ、X線回折の共同研究をおこなった **E. Collet** 博士をはじめとするレンヌ大学の **H. Cailleau** 教授のグループに感謝します。国府田隆夫東大名誉教授をはじめとして、東工大の腰原伸也教授、物構研の那須奎一郎教授、大阪大の小川哲生教授とは様々な有意義な議論を致しました。ここに深く感謝いたします。研究の一部は、科学技術振興事業団さきがけ研究 21、旭硝子財団の援助でおこなわれました。最後に、研究を側面から支援してくださった、京都大学大学院理学研究科の多くの研究・教育支援組織の皆様に感謝いたします。

IV. 発表論文集

目次

<スピントロニクスオーバー錯体関連>

1. 太野垣健 田中耕一郎
スピントロニクスオーバー錯体の光誘起相転移と新しい物質相の創成
表面科学 **23**, 688 (2002)
2. Kamada M, Takahashi K, Doi Y, Fukui T, Tayagaki T, and Tanaka K
Photoelectron spectroscopic study on photo-induced phase transition of spin-crossover complex
Phase Transitions **75**, 847 (2002).
3. K. Tanaka and T. Tayagaki
A new spin-crossover-complex phase generated by photo-induced phase transition
Phase Transitions **75**, 689 (2002).
4. K. Takahashi, M. Kamada, Y. Doi, T. Fukui, T. Tayagaki, and K. Tanaka
Photoinduced phase transition of a spin-crossover complex studied with the combination of Sr and laser
Surf. Rev. Lett. **9**, 319 (2002)
5. 田中耕一郎
光によって創られる物質の巨視的秩序
応用物理 **72**, 697 (2003)
6. Nolwenn Huby, Laurent Guerin, Eric Collet, Loic Toupet, Herve Cailleau, Takeshi Tayagaki, and Koichiro Tanaka
Photoinduced spin transition proved by x-ray diffraction
Phys. Rev. B **69**, 020101 (2004)
7. Takeshi Tayagaki, Koichiro Tanaka, and Hidekazu Okamura
Modification of vibrational selection rules in the photo-induced spin-crossover phase
Phys. Rev. B **69**, 064104 (2004)
8. Hiroyuki Oyanagi, Takeshi Tayagaki and Koichiro Tanaka "Photo-induced phase transitions probed by X-ray absorption spectroscopy: Fe(II) spin crossover complex"
Journal of Physics and Chemistry of Solids **65**, 1485 (2004)
9. Okamura H, Matsubara M, Tayagaki T, Tanaka K, Ikemoto Y, Kimura H, Moriwaki T, Nanba T
Infrared study of spin crossover Fe-picolyamine complex
J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1355 (2004)
10. N. Ould Moussa, G. Molnár, X. Ducros, A. Zwick, T. Tayagaki, K. Tanaka, A. Bousseksou
Decoupling of the molecular spin state and the crystallographic phase change in the spin crossover complex [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ studied by Raman spectroscopy
Chem. Phys. Lett. **402** (2005) 503-509.
11. N. Ould Moussa, G. Molnár, S. Bonhommeau, A. Zwick, S. Mouri, K. Tanaka, J. A. Real, and A. Bousseksou
"Selective Photoswitching of the Binuclear Spin Crossover Compound {[Fe(bt)(NCS)₂]₂(bpm)} into Two Distinct Macroscopic Phases"
Physical Review Letters, **94**, 107205 (2005)

<遠赤外 (THz) 分光法の開発>

12. H. Hirori, K. Yamashita, M. Nagai, and K. Tanaka,
"Attenuated total reflection spectroscopy in a time domain using terahertz coherent pulses"
Japanese Journal of Applied Physics, **43**, L1287 (2004)
13. M. Nagai, K. Tanaka, H. Ohtake, T. Bessho, T. Sugiura, T. Hirosumi, and M. Yoshida
"Generation and detection of terahertz radiation by electro-optical process in GaAs using 1.56 μ m fiber laser pulses", Applied Physics Letters, **85**, 3974 (2004)
14. 永井正也, 田中耕一郎
"テラヘルツ時間領域分光の基礎"
月刊オプトロニクス, **23**, (11) 141 (2004)
15. 広理英基, 永井正也, 田中耕一郎
"時間領域テラヘルツATR分光"
分光研究, **53**, (6) 361-363 (2004)
16. Y. Ichikawa, M. Nagai, and K. Tanaka
"Direct observation of the soft-mode dispersion in incipient ferroelectric KTaO₃"
Physical Review B, **71**, 092106_1-4 (2005)