

(論文内容の要旨)

光誘起相転移現象は、局所的な光応答がきっかけとなり、協同性が働くことで起こる巨視的な相変化である。光誘起相転移を示す物質の多くは基底状態以外に複数の準安定状態を持つ多重安定性を示す。光のエネルギーは数万度の熱エネルギーに相当する為、多重安定性を持つ系では、生成や緩和の際に多重安定性を反映した多様な状態が現れる事が期待される。強相関電子材料や有機錯体など、これまで光誘起相転移現象の対象であった物質では、熱平衡状態での相転移を扱うモデルすら十分に確立されておらず、実験結果と理論モデルを比較するのが難しいという問題点があった。そこで、本論文では、まず、多重安定性を持ち、熱的相転移を記述するモデルが十分に確立している系である複核鉄(II)スピנקロスオーバー錯体を用い、多重安定性を持つ系特有の光誘起相の生成・緩和ダイナミクスを明らかにすることを目的として、光照射下で磁化率測定や振動分光を行った。さらに、熱平衡状態を再現するモデルを動的過程へ拡張し、光誘起相転移ダイナミクスを記述するモデルを考案し、数値計算を行って実験結果と比較した。

鉄(II)スピנקロスオーバー錯体は、温度、圧力、磁場といった外部パラメータを変えることで、錯体中心の Fe^{2+} イオンと最近接の N 原子が作る Fe-N 八面体が伸縮し High spin (HS: $S=2$) と Low spin (LS: $S=0$) の 2 つのスピン状態間の協力的な相転移が起こる。光照射によってもこのスピン相転移が起こることが知られている。本論文で扱った複核鉄(II)スピנקロスオーバー錯体群 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ ($\text{L}=\text{bt}, \text{bpym}$) は、1 分子に 2 つの Fe-N 八面体が含まれ、HS-HS 状態、HS-LS 状態、LS-LS 状態の 3 つの(準)安定状態を持ち、多重安定性を示す。熱平衡状態では、この複核スピנקロスオーバー錯体の相転移現象は、サイト内結合を含む 2 副格子 Ising-like モデルによって再現されることがわかっていた。このモデルによるとこの系では、分子間相互作用と分子内相互作用の競合の結果、多重安定性が現れると考えられる。

温度変化によって HS-HS 状態から HS-LS 状態を経て LS-LS 状態と 2 段階に緩和する複核錯体 $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ では、これまで、低温の LS-LS 状態において可視光(647 nm)を照射することによって磁化率が変化する事がわかっており、光照射によって HS-HS 状態が生成されていると考えられていた。本論文では、可視光(647nm)を用いたラマン分光によって、この状態が HS-HS 状態である事を確定した。更に、近赤外光(1342nm)照射下での磁化率測定と、ラマン分光を行い、中間状態である HS-LS 状態が生成されることを示した。これは、波長によって選択的に光誘起相を励起出来るという多重安定性特有の現象を観測したと考えられる。HS-LS 状態から HS-HS 状態の生成(可視光励起)、HS-HS 状態から HS-LS 状態の生成(近赤外光励起)なども見出しており、多重安定性を持つ系で異なる準安定相間を励起波長によって自在にスイッチング出来ることを初めて示した。更に、赤外分光を用いることで、この物質の光誘起相の生成・緩和ダイナミクスを測定し、拡張指数関数に似たなだらかな緩和曲線が得られる事を見出した。

次に、温度によってスピン転移を示さず HS-HS 状態が基底状態である複核錯体 $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ において、低温で近赤外光(1342nm)を照射することで、HS-HS 状態の 20% を HS-LS 状態へと転移させることが出来る事も示した。更に、可視光(785nm)を照射することでこの HS-LS 状態を HS-HS 状態へ戻せることも明らかにした。

最後に、マスター方程式をベースとした確率論的手法を用いることで、2 副格子 Ising-like モデルから緩和現象をあらわす動力学的方程式を平均場近似を用いて導出し、複核スピנקロスオーバー錯体の緩和ダイナミクスを議論した。数値計算を行い、分子間相互作用と分子内相互作用の大きさを変化させることによって多重安定性を反映した多様な緩和曲線が得られることを示した。更に、初期値のわずかな違いによっても緩和経路に大きな違いが現れる事も見出した。このモデルによって実験で得られた複核錯体の緩和曲線を再現するには、温度相転移から決めたパラメータより小さいパラメータを用いる必要があることもわかった。この違いは、光誘起相の不均一性に由来すると考えられる。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、光誘起相転移現象を示す物質の一つである複核鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の光誘起スピン転移現象を、光照射下の磁化率測定、ラマン分光、赤外分光などの実験的手法と、2 副格子 Kinetic Ising-like モデルと呼ばれる理論モデルを用いて研究したものである。多重安定性は、光誘起相転移現象の特徴の一つである。しかし、強相関物質や有機錯体に代表される典型的な光誘起相転移材料では、その複雑な相転移挙動をモデル化するのが困難であり、実験と理論モデルの比較を行うことが非常に困難な状況であった。本論文では、熱平衡状態の性質が、実験、理論の両面で詳しく調べられている複核鉄(II)スピנקロスオーバー錯体と呼ばれる物質を用い、多重安定性を持つ物質で特異な光誘起相転移ダイナミクスが見られることを明らかにしている。

複核鉄(II)スピנקロスオーバー錯体は、多重安定性を持つ物質で、サイト内結合を持つ 2 副格子 Ising-like モデルによってその熱平衡状態での挙動が詳しく調べられている物質である。本論文では、その多重安定性を持つ点に着目し、励起波長を変えることで、多数の準安定状態間を自在にスイッチング出来ることを実験によって示している。また、熱平衡状態を記述するモデルを確率論的な取り扱いを用いて非平衡現象を扱えるように拡張し、非平衡状態である光誘起相からの緩和現象を記述する動力学的方程式を導出し、光誘起相からの緩和現象を詳しく調べている。

複核鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の一つである $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ は温度を下げることによって HS-HS 状態から、HS-LS 状態を経て LS-LS 状態へと 2 段階の転移を示す。本論文では、この物質の LS-LS 状態において、可視光照射(647nm)により HS-HS 状態が、近赤外光照射(1342nm)により HS-LS 状態が、選択的に励起出来ることを、磁化率測定、ラマン分光、赤外分光によって明らかにした。技術的に難しい近赤外光ラマン分光系を構築した事で、このような特異な光誘起現象を見出すことが出来たと考えられる。この物質系では、反強磁性相互作用やゼロ磁場分裂の影響により、磁化率測定で生成や緩和ダイナミクスを正確に測定するのは難しいと考えられていた。本論文では、赤外スペクトルでスピン変化に敏感な CN モードを用いることで、その困難を回避し、緩和曲線を測定し、なだらかなスピン転移が起こることを示している。

更に、温度変化でスピン転移を示さない複核錯体 $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ において、近赤外光照射により HS-HS 状態から HS-LS 状態への転移が起こることも見出している。スピנקロスオーバー錯体で可視光照射によって、基底状態の HS 状態を LS 状態へ転移させることは容易でなく、近赤外光を用いる事でこのような転移が可能になったと考えられる。

また、本論文では、サイト内結合を持つ 2 副格子 Ising-like モデルを Kinetic なモデルに拡張することで、緩和ダイナミクスを議論できる方程式を導出している。この手法により、これまで、議論されてきた高スピン割合 γ_{HS} に加えて、HS-LS pair γ_{HL} の数や、2 つの副格子の対称性の破れをあらわすパラメータ Φ という 3 つのオーダーパラメータの時間発展が計算できるようになった。この手法を用いて、数値計算によって、光誘起相からの緩和過程において、様々な準安定相を経由する興味深い多段階のダイナミクスが現れる事を示している。緩和曲線を再現するには、温度相転移を再現するように定めた相互作用パラメータを弱める必要がある事も示している。これは、平均場近似を用いたこのモデルでは、複核錯体の光誘起相の不均一性を取り込めていないためだと考えられる。

本論文は、多重安定性を持つ物質において、実験と理論モデルを比較しながら光誘起相転移ダイナミクスを調べた先駆的な研究といえる。また、前述した結果は、多重安定性を持つ物質で選択的に光誘起相を励起出来ることを示した点、及び多様な緩和経路が見られる可能性をモデル計算により議論した点で今後の光誘起相転移研究を行ううえで基本となると考えられる。以上のことから、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。