

スピントロニクスオーバーラップ錯体の光励起下の動的相転移

守友 浩

名古屋大学工学研究科 さきがけ研究 21

1. 背景

二価の鉄錯体化合物の多くでは、高スピン状態と低スピン状態のエネルギーが拮抗している。そのため、温度低下に伴い、高スピン状態から低スピン状態へと相転移する。最も有名な鉄錯体化合物は、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyl-tetrazole) である。この化合物は、遷移金属錯体としては珍しく高い対称性 (菱面晶 R-3; Z=2) [1] を有している。鉄イオンは、ptz に属する6つのN原子に配位されている。さらに、 $(\text{BF}_4)^+$ カチオンが $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]$ 錯体を取り囲み、その負の電荷を中和している。室温では鉄イオンは高スピン状態 (高温相) であるが、温度の低下に伴い、 $T_c = 130 \text{ K}$ で低スピン状態 (低温相) へと相転移する。この転移に伴い、Fe-N の結合長が 2.2 Å から 2.0 Å まで短くなる。そのため、この相転移は、激しい構造変化を伴う。

Huaser ら[2]は、低温で、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ に緑色(波長 514.5nm)の光を照射することにより、低スピン状態から高スピン状態へと変化することを見出した。この現象は、Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) と呼ばれている。LIESST は、以下のように解釈されている。低スピン状態のサイトが光励起状態(photo-excited state)から緩和する過程で、一部が高スピン・サイトへと緩和する。この高スピンサイトは、配位子を遠ざける格子変形を伴うため、比較的安定で寿命が長い。そのため、光照射とともに高スピン・サイトの濃度が増大する。

2. 光励起定常状態とその動的相転移 (思考実験)

高温では、高スピンサイトの寿命は熱活性的減少するので、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ を光励起してもLIESST は起こらない。つまり、高スピンサイトの熱緩和が早いため、如何なる準安定状態も実現しないのである。しかしながら、光励起下では、有限の濃度の高スピンサイトが励起されているはずである。そして、高スピンサイトの濃度 n_{HS} は、高スピンサイトの光励起過程と熱緩和過程との釣り合いで決まるはずである。式で書けば、

$$dn_{\text{HS}}/dt = I n_{\text{HS}} - (1-n_{\text{HS}})$$

となる。ここで、 I は光強度(は定数)、 τ は緩和時間である。右辺を零と置くことにより、光励起定常状態での高スピンサイトの濃度 n_{HS} を導くことができる。もし、高スピンサイト間に相互作用があれば、 n_{HS} が臨界値に達する光強度 I_{th} で相転移が期待できる。この思考実験を現実のものにするためには、光励起下で試料の物性を調べなければならない。中でも、構造物性 (格子定数、結合長、結合角) は最も基本的な物性である。

3. 光照射下その場構造解析[3] - 凝集相の出現 -

上記の思考実験を確かめるために、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ における光励起下その場構造解析をおこなった。測定温度は、LIESST の観測されない 91K である。励起光の強度が弱い上図では、単相モデルでの Rietveld 解析で、データを再現できた。つまり、光励起下でも、均一な物質相 (光励起定常状態) が実現されているのである。さらに、光強度を増大させると、回折パターンに明確な変化が観測された。この回折パターンの変化は、光励起の ON/OFF に対して可逆的である。この回折パターンは、二相モデルで再現することができた。第一相の格子定数や Fe-N の結合長は、

光励起をしていない試料(低温相)のものに近い。他方、第二相の格子定数は、低温相と高温相との中間的な値である。そして、比較的長いFe-N結合長($\approx 2.12\text{\AA}$)は、第二相が高スピンサイトの凝集相であることを示唆している。

4. 光強度と高スピン濃度との関係[4]

次に、我々は、光強度と秩序変数である高スピンサイトの濃度 n_{HS} との関係を調べた。[Fe(ptz)₆](BF₄)₂ では、550nm 付近に高スピンサイトの光遷移($A_1 \rightarrow T_{1g}$)に対応する吸収帯が出現する。励起光を照射しながらこの吸収帯の透過率を測定することにより、光強度と n_{HS} との関係を決定した。但し、相転移が一次である可能性があるため、光履歴に注意して実験を行なった。測定温度は、LIESST の起こらない 77K である。増加過程の光強度が弱い領域では、 n_{HS} はほぼ零である。しかしながら、光強度が臨界値 ($I_{\text{th}} = 60 \text{ mW/cm}^2$) を越えると、 n_{HS} が急激に上昇し一定値 (= 0.5) に達する。減少過程では、大きな光履歴を描いている。この透過率の光履歴は、応用の観点からも重要である。

参考文献

- 1 . Y. Moritomo, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 71(2002)1015.
- 2 . A. Hauser, et al., Coord. Chem. Rev. 190-192(1999)471.
- 3 . Y. Moritomo, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 71(2002)2609.
- 4 . X. J. Liu, et al., Phys. Rev. B in press