

■第12回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

放射光粉末回折法による光誘起構造物性の研究

加藤健一 (細理化学研究所)

1. はじめに

構造物性研究とは、物質の構造と電気抵抗率や磁化率等の物性との相関を明らかにすることにより、物性の発現機構を解明し、さらに新規物質開発に資することを目的とした研究である。SPring-8に代表される高輝度放射光を用いた回折法を駆使することにより、構造物性研究は、これまでの原子位置レベルの構造情報を基にした研究から、物性を担う結合電子の分布を直接観る研究へと革新をとげてきた¹⁻⁴⁾。ここでは、放射光粉末回折法を用いた光誘起相転移物質における電子分布レベルでの構造物性研究について紹介する。

2. 光誘起相転移における構造物性研究

近年、光誘起相転移 (Photo Induced Phase Transition: PIPT) と呼ばれる一種の相転移現象が、応用研究だけではなく基礎研究の面からも注目を浴びている。光誘起相転移とは、特定の波長 (ここでは可視領域) と強度をもつ光を物質に照射することにより、新たな物質相へと巨視的に変化する現象である。この現象は、Fig. 1に示したように、照射後から光励起状態が基底状態に緩和するまでの時間で分類すると理解しやすい。ある一定の時間幅をもった光を物質に照射し基底状態から励起状態へと変化した場合、照射後の励起状態の寿命が約 10^3 秒以上のものを、ここでは永続的光誘起相転移 (永続的 PIPT) と呼ぶことにする (Fig. 1 Left)。一方、それとは対照的な現象として、寿命が約 10^{-1} 秒以下のものを、過渡的光誘起相転移 (過渡的 PIPT) と呼ぶことにする (Fig. 1 Right)。永続的 PIPT に分類される代表的な物質として、スピנקロスオーバー錯体や遷移金属シアノ錯体が知られている。過渡的 PIPT 物質としては、有機電荷移動錯体などが挙げられる。過渡的 PIPT の特徴は、温度や圧力のような外場による相転移とは異なり、相転移速度と相転移効率を自在に制御できる可能性を秘めていることである。これらの特徴を有効活用すれば、エネルギーロスの極めて少ない超高速光スイッチングや光記録素子の開発への道が拓ける。実際に、有機電荷移動錯体 (EDO-TTF)₂PF₆ において、0.2ピコ秒以内に光反射率が50パーセント以上変化することが見出されている⁵⁾。これは、光子1フォトンで約500分子を励起していることに相当する。この光学的特性の高速変化は、この物質の絶縁体相から金属相への変化と対応づけて考えられているが、実験的に観測されてはいない⁶⁾。そもそも、このような過渡的光応答が過渡的 PIPT を伴っ

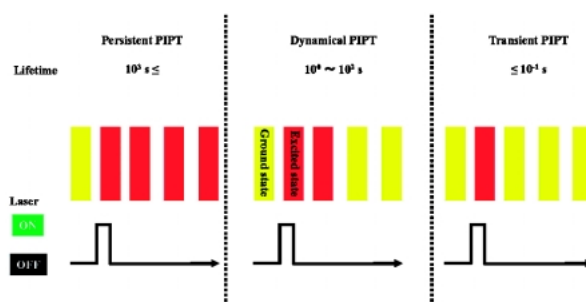


Fig. 1 Classification of photo induced phase transition (PIPT) into three kinds of PIPT by lifetime of the excited state after photo irradiation.

ているのかも自明ではない。一方、永続的光応答では、永続的 PIPT が伴っていることが、いくつかの物質で実験的に明らかにされている。例えば、あるスピנקロスオーバー錯体において、単結晶回折法を利用した永続的光誘起相の構造解析が行われている⁷⁾。この物質の遷移金属と配位子との結合距離と角度の観点からは、光誘起相と温度誘起相との間に有意な差は無い。この実験結果は、原子位置レベルにおいては、光誘起相と温度誘起相の結晶構造は何ら変わらないことを意味している。本研究は、光と熱という全く異なる外場が本当に同様な構造を与えるかどうかという疑問に答えるには、原子レベルではなく、物性を担う結合電子レベルで構造を観る必要があるという視点に基づいている。

3. 放射光粉末回折法による電子密度レベルでの構造解析

原理的には、X線回折法を用いればX線は電子により散乱されるため、電子の三次元空間分布を直接観ることができるはずである。実際には、一般的に良く使われている実験室系のX線回折装置で得られる回折データには、X線強度が弱いために、多くの電子が局在する位置、つまり原子位置の情報は含まれていても、結合電子のような非局在化した電子の情報はほとんど含まれていない。実験室系と比較して1億倍程度輝度が高い第三代放射光施設SPring-8を利用すれば、結合電子の情報まで含んだ回折データが得られる。このような統計精度の高い回折データに解析手法としてマキシマムエントロピー法 (MEM)⁸⁾を適用すると、データのもつ情報をありのままに実空間上で可視化することにより、物性を担う結合電子を観ることが

可能となる¹⁻⁴。

これまで回折法による電子密度レベルでの光誘起構造物性の研究が行われてこなかった原因の一つとして、高い統計精度の回折データを得るために必要な量の結晶に対しては、可視光で励起される割合が数パーセントに過ぎないことが考えられる。これは、励起光である可視光とプローブ光である X 線との 4 桁に及ぶ波長の差により生じる、結晶への透過率の違いに起因したものである。放射光 X 線を用いた回折法には単結晶法と粉末法があるが、本研究で粉末法を採用した最大の理由は、この点を実験的に克服し光により粉末一粒一粒、すなわち試料中の分子のほとんどを励起できる可能性があると考えたからである。粉末法では、第三代放射光の高エネルギー特性を利用した透過配置によるカメラ法を利用すれば、一度に全く同じ光照射条件で構造解析に必要なデータセットが得られる。また、単結晶法とは異なり、試料回転による光照射の条件変化を考慮する必要が無いことも、電子密度解析を行う上で重要な因子となると考えた。

4. 永続的光誘起相転移を示す物質の電子密度解析

遷移金属シアノ錯体の一つである $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は、永続的光誘起磁気転移を示すことで知られている。低温で波長 532 nm のパルスレーザーをワンショット照射すると、磁化が消滅し 1 時間以上その状態が保たれる⁹。また、この物質は、温度誘起によっても同様な磁化率の変化を示すが、その磁気的変化に伴う電子密度レベルはもちろん原子位置レベルの構造変化さえも明らかにされていなかった¹⁰。これは、数 10 ミクロン以上の単結晶ができないことが原因であると考えられる。光誘起構造を明らかにするためには、まず、放射光を用いた粉末回折を利用し温度誘起構造を明らかにすることが先決であると考えた。実験は、SPring-8 の粉末回折ビームライン BL02B2 に設置されている大型デバイセラーカメラ¹¹を利用して行った。粉末回折において、最終的に得られる構造の精度は、データの精度と確度とに密接に関わっている。ここでいう精度とは、統計精度と角度分解能を指し、確度とは、デバイセラーリングの強度均一性を指す。以上の点に細心の注意を払い得られた回折データを、類似物質に基づく構造モデルからリートベルト解析¹²により構造精密化を行った。その結果、高温相の立方晶から低温相の正方晶への構造相転移に伴い、 MnN_6 が作る八面体に大きなヤーンテラー歪みが生じていることが明らかになった。一方で、 FeC_6 八面体の歪みは、 MnN_6 と比較して僅かであることがわかった。この Mn に六配位した N の配位子場により、高温相の Mn(II)-Fe(III) から低温相の Mn(III)-Fe(II) へと形式価数が変化していることが示唆された。つまり、磁気変化に伴う Mn から Fe への電荷移動の可能性が考えられる。そこで本研究では、電荷移動とヤーンテラー歪みに伴う軌道秩序状態を直接明らかにするために、更に

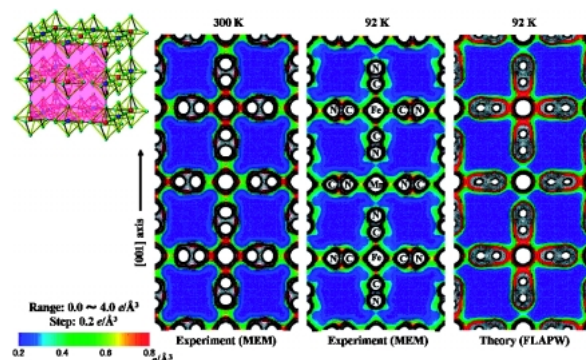


Fig. 2 Contour map of charge density distribution on (100) plane by experiment at 300 K (left), experiment at 92 K (middle) and theory at 92 K (right) of $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

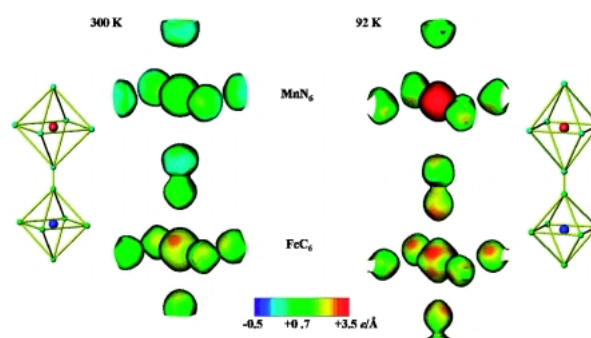


Fig. 3 Experimental electrostatic potential on charge density isosurface ($1.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$) at 300 K (left) and 92 K (right) of $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

MEM による電子密度解析¹³を行った。その結果を、Fig. 2 に (100) 面の電子密度分布の等高線図として示した。高温相と低温相の最も顕著な違いは、Mn と N との間の結合性にある。高温相 (Fig. 2 Left) では、Mn と N との結合は ab 面内と c 軸方向ではほぼ等方的であるのに対して、低温相 (Fig. 2 Middle) では、c 軸方向の結合がほぼ切れて ab 面内のみがつながっている異方的な結合形態へと変化しているのがわかる。一方で、Fe と C との間の結合の異方性は、それと比較してほとんど見られない。この Mn-N 間の結合の異方性の起源を明らかにするために、実験で得られた原子配置に基づいて理論的に電子密度分布を解析した (Fig. 2 Right)。その結果は、実験結果と結合の異方性について定性的に良い一致を示していた。理論と実験により得られた電子密度分布を比較することにより、低温相における ab 面内の結合は、Mn 電子の軌道秩序によるものではなく、Mn と N の強い混成軌道に起因したものであることがわかった¹⁴。Fig. 3 には、実験による電子密度分布をもとに解析し得られた静電ポテンシャル¹⁵を示した。高温相と低温相との顕著な違いが Mn のポテンシャルに見られる一方、Fe のポテンシャルの違いは少ないのが一見してわかる。MEM 電子密度分布から、Mn と

Feそれぞれの電子数を積算したところ、Mnの電子数は23.0(2)から21.4(2)まで減少していたが、Feは22.9(2)から23.0(1)へととなり変化は見られなかった。これは、当初予想されていた結果と異なるが、Feはシアノ基との結合が強いためFe単体よりもFe(CN)₆分子として振る舞うため、減少したMnの電子は、Feに局在しているのではなくFe(CN)₆分子中を遍歴していると解釈することができる¹⁶⁾。さらに、この物質の永続的PIPTにおける結晶構造は、この温度誘起による高温相とも低温相とも異なる第三の結晶対称性を持つこともその後の研究によりわかってきた¹⁷⁾。

5. 動的光誘起相転移を示す物質の光照射下電子密度解析

スピントロニック錯体は、遷移金属シアノ錯体と同様に、永続的光誘起相転移を示す物質として知られている。スピントロニック錯体の中でもFe(phen)₂(NCS)₂は、約60 K以下で、可視光を照射するとFeの電子状態がLow Spin (LS)からHigh Spin (HS)に変化し、そのHS状態は9時間経過しても5%程度しか元のLS状態に戻らない¹⁸⁾。これが、Light Induced Excited Spin State Trapping (LIESST)と呼ばれる現象である。本研究では、このLIESST現象が観測されない92 Kで可視光を照射すると、LS状態からHS状態になることを見出した。この現象は光照射を止めると数秒程度で基底状態に緩和するため、永続的PIPTと過渡的PIPTとの中間的な光励起寿命をもつ現象として、動的PIPTと呼ぶことにする (Fig. 1 Middle)。この光励起状態は光照射後の寿命が短いため、長距離秩序を形成し相転移を起こしているかどうかを明らかにするには、連続光の照射下で回折データを測定する必要がある。そのため、SPring-8のBL02B2の粉末回折計に可視光レーザーを照射するシステムを導入した。Fig. 4のように、入射X線、入射スリット、ダイレクトビームストッパー、回折X線、試料観察用顕微鏡、ガス吹き付け型低温装置全てと干渉しないように、光学系(シャッター、ミラー、レンズ)を配置した。この配置ではレーザーがX線検出器であるイメージングプレート(IP)に直接当たることになるため、IP前面を黒紙で覆った。試料は、温度変化等による通常の実験では、内径100 μmから500 μm程度のガラスキャピラリーに詰める。光照射の実験においては、励起光である可視光の試料に対する浸入長は、せいぜい10 μm程度である。従来通りの試料充填法を使うと、一見均一に励起されているように見えても、実際は、断面を見ると表面だけが励起されていることになる。そこで、試料をガラス粉末等の結晶ではない透明材料と混合し光のパスを作り、また、キャピラリーの中にさらに細かいキャピラリーを入れ中空状態にすることにより、励起効率の向上に努めた。以上の光照射システムと試料充填法を利用し、Fe(phen)₂(NCS)₂の試料を92 Kまで

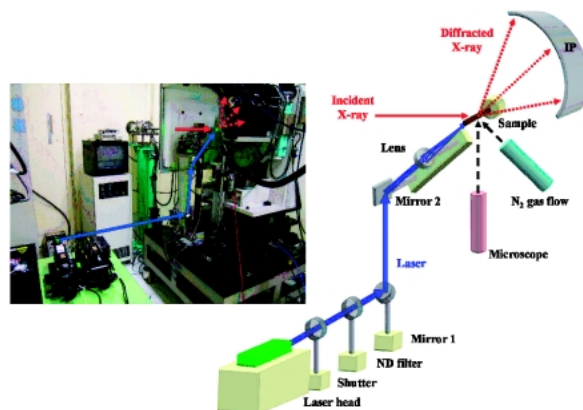


Fig. 4 Photo and schematic of *in-situ* photo irradiation system with powder diffractometer at SPring-8 BL02B2.

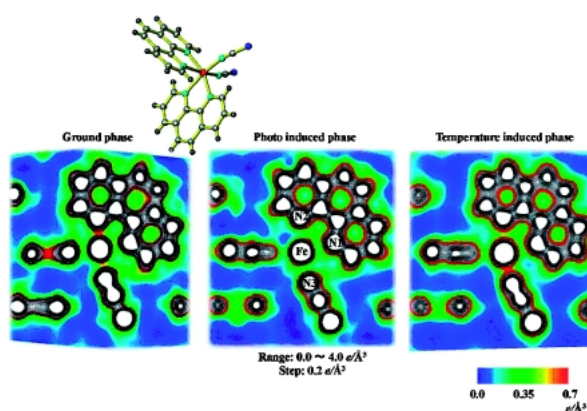


Fig. 5 Contour map of charge density distribution on Fe-N plane at 300 K (left), 92 K (middle) and 92 K under photo irradiation (right) of Fe(phen)₂(NCS)₂.

冷却しその場で光を照射したところ、励起効率を従来の数%から数十%まで一桁引き上げることに成功した。一方で、励起効率は向上したが、S/N比(ガラスからの散乱と試料からの回折強度との比)が悪化したため、X線の露光を11時間かけて行い、電子密度レベルの構造解析が可能な統計精度を確保した。このようにして得られた光照射下の回折データに対して、光励起相は高温HS相を、非光励起相は低温LS相をそれぞれ初期構造モデルとして、2相混合によるリートベルト解析¹²⁾を行った。その結果から、光励起相は、高温HS相や永続的光誘起相であるLIESST相と、原子位置レベルの構造は同等と見なせることがわかった。つまり、Feと配位子(N)との距離から見ると、光照射により低温LS相は光誘起HS相に相転移したとすることができる。この光誘起HS相に対して、温度誘起HS相と結合電子も含めて構造が同様か否かを明らかにするために、MEMによる電子密度解析¹³⁾を行った。Feと結晶学的に非等価なN1, N2, N3との結合中心の電子密度の高さの平均に着目すると、光誘起HS相は0.25 e/Å³で、低温LS相(0.52 e/Å³)と高温HS相(0.50 e/

Å³)と比較して、半分程度であることが実験的に明らかになった (Fig. 5)。電子密度レベルで観ることによって初めて、光励起状態の構造は、実は温度変化では存在しえない特異な結合性をもったものであることが明らかになった¹⁹⁾。また、光誘起 HS 相に対して基底状態の Fe-N 間の結合距離は約10%短いことから、光励起により抑制された Fe-N 間の結合が、永続的光誘起相転移よりも4桁も速い速度で基底状態に戻る起源となっていると考えられる。

6. 総括と今後の展望

本研究で、永続的 PIPT を示す RbMn[Fe(CN)₆]においては、光誘起により結晶対称性が変化するとともに、温度誘起の電子密度レベルでの構造解析から Mn-N 結合の低次元化と Mn から Fe(CN)₆ への電荷移動が明らかになった。Fe(phen)₂(NCS)₂の動的 PIPT 相においては、原子位置レベルでは温度誘起相とほとんど変わらないにも関わらず極端に抑制された Fe-N 間の結合状態が、動的 PIPT の起源となっていることがわかった。最も寿命が短い過渡的 PIPT では、格子系までもが変化するのか、もしくは電子系のみの変化が追従しているのかを知ることは重要かつ興味深い。今後は、本研究では成し得なかった過渡的光誘起相転移現象の解明に向けた研究を展開していきたいと考えている。そのためには、放射光の高輝度性だけではなく超短パルス性を最大限に活用した時間分解回折法が必須である。私自身、数年前からその開発と応用研究を行ってきたが、過渡的光誘起構造相転移をとらえるまでには至っていない。その原因には様々な克服しなければいけない試料上また実験上の問題もあるが、最も重要なことは、構造と物性の変化を放射光実験に合わせて精度良く対応させるために、光反射率等の物性をその場で同時に測定することであることが、これまでの実験結果からわかってきた。同時測定により、構造変化と物性変化が全く同時に起こっているのか、もしくは一方が他方の前駆現象となっているのかを電子分布のレベルで明らかにすることができれば、光誘起相転移現象だけではなく放射光構造物性の研究において、革新をもたらすものと考えられる。

謝辞

今回の受賞に至るまでには、特に3名の先生方から多大なるご指導を頂き感謝申し上げます。高田昌樹主任研究員(理研)には、研究テーマの設定について、また学生時分から研究だけではなく研究者また社会人としてのあり方についてご指導頂いた。守友浩教授(筑波大)には、光誘起相転移に関する様々な知見、また研究の方向性について常日頃からご指導またご議論頂いた。私を研究者の道に導いてくださった坂田誠教授(名大)は、常に厳しくも温かい目でご指導頂いた。

また、本研究で得られた成果は、多くの先生方との共同研究により成し遂げられたものであり、この場を借りて感

謝申し上げる。遷移金属シアノ錯体とスピントロニクス錯体の研究は、それぞれ、橋本和仁教授・大越慎一教授グループ(東大)と小島憲道教授グループ(東大)との共同研究であり、良質な試料を頂いた。静電ポテンシャル解析と理論解析は、それぞれ、田中宏志准教授グループ(島根大)と浜田典昭教授グループ(東京理科大)との共同研究であり、有益な議論をして頂いた。

参考文献

- 1) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, M. Sakata and Y. Moritomo: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2190 (1999).
- 2) K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, N. Hamada and Y. Moritomo: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2137 (2005).
- 3) K. Kato, Y. Ohishi, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata and Y. Moritomo: Phys. Rev. B **71**, 012404 (2005).
- 4) K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, H. Tanaka and N. Hamada: Phys. Rev. B **77**, in press 081101 (R) (2008).
- 5) M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi and S. Koshihara: Science **307**, 86 (2005).
- 6) S. Aoyagi, K. Kato, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Sue-matsu, M. Sakata and M. Takata: Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 3670 (2004).
- 7) N. Huby, L. Guerin, E. Collet, L. Toupet, J.-C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki and K. Tanaka: Phys. Rev. B **69**, 020101 (R) (2004).
- 8) M. Sakata and M. Sato: Acta Cryst. A **46**, 263 (1990).
- 9) H. Tokoro, S. Ohkoshi and K. Hashimoto: Appl. Phys. Lett. **82**, 1245 (2003).
- 10) S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Utsunomiya, M. Mizuno, M. Abe and K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B **106**, 2423 (2002).
- 11) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata and N. Ikeda: Nuc. Inst. Methods Phys. Res. A **467-468**, 1045 (2001).
- 12) E. Nishibori, E. Sunaoshi, A. Yoshida, S. Aoyagi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata: Acta Cryst. A **63**, 43 (2007).
- 13) H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi and M. Sakata: J. Appl. Cryst. **35**, 282 (2002).
- 14) K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, M. Sakata, M. Umekawa, N. Hamada, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto: Phys. Rev. Lett. **91**, 255502 (2003).
- 15) H. Tanaka, Y. Kuroiwa and M. Takata: Phys. Rev. B **74**, 172105 (2006).
- 16) K. Kato, Y. Moritomo, H. Tanaka, H. Tokoro, S. Ohkoshi and M. Takata: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 123602 (2007).
- 17) Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto: Phys. Rev. B **68**, 144106 (2003).
- 18) M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Letard, A. E. Goeta and D. Chasseau: J. Am. Chem. Soc. **124**, 194 (2002).
- 19) K. Kato, M. Takata, Y. Moritomo, A. Nakamoto and N. Kojima: Appl. Phys. Lett. **90**, 201902 (2007).

● 著者紹介 ●



加藤健一

独理化学研究所 播磨研究所 放射光科学総合研究センター 高田構造科学研究室 研究員

E-mail: katok@spring8.or.jp

専門：回折物理，放射光構造物性

【略歴】

1998年3月，名古屋大学工学部卒業，
2000年3月，名古屋大学大学院工学研究科博士課程前期課程修了，2001年3月，名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程中退，2001年4月，勲高輝度光科学研究センター研究員，2006年5月，博士(工学)，2006年10月より現職