

長期海外滞在派遣報告書

理学系研究科化学専攻
大越研究室（10期生）
博士二年 中村一輝

派遣先:light and material laboratory(University of Rennes, France)

派遣期間:2023/6/1 – 2023/7/5

研究課題:シアノ架橋型 CoW 錯体における光相転移ダイナミクスの解明

研究背景

固体における相転移はスイッチング材料として有用であり、とりわけ分子性磁性体はその分子設計性の高さから多くの機能が導入されたものが報告されており、新規機能性材料として期待されている。その中でもシアノ架橋型金属集積体は機能性のみならず、スピントロニクスや電荷移動による相転移を起こし、機能性スイッチング材料としての可能性を秘めている。特に、金属に Co と W を用いた、シアノ架橋型 Co-W 錯体においては、大きな面白い物性の特徴として、ヒステリシスを伴った、温度誘起電荷移動相転移と低温における光誘起磁化現象があり、この相転移は $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ (高温相)と $\text{Co}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ (低温相)間の電荷移動誘起スピン転移に由来している。このような興味深い性質を持つ錯体を応用するうえで、温度相転移のヒステリシスが室温に存在していることは重要である。そこで申請者は室温において双安定性を示す二次元型シアノ架橋型 CoW 錯体 $\text{Cs}^{+}_{0.1}(\text{H}_5\text{O}_2^+)_{0.9}[\text{Co}(\text{4-bromopyridine})_{2.3}\{\text{W}(\text{CN})_8\}]$ (**CsCoW**)を合成した。その後の研究により本錯体は低温(3 K)における光誘起磁化現象において異なる二つの波長の光を用いることで光可逆の相転移が可能であることが分かった。

研究目的

シアノ架橋型 CoW 錯体の相転移のメカニズムは電荷移動誘起スピン転移 (Charge-transfer-induced spin transition: CTIST)と判明しているが、そのダイナミクスについては解明されていない。そこで今回、自身の合成した温度相転移、並びに可逆光相転移を示すシアノ架橋型 CoW 錯体を用いることで CTIST の相転移ダイナミクスを解明し、さらに温度ヒステリシスを持つ要因と今後の研究において相転移温度やキュリー温度を上げるために重要な要因についての解明を目指す。

研究方法

受け入れ先研究機関は光相転移におけるダイナミクスをポンププローブ分光法を用いて数多く解明している。今回、共同研究先のもつフェムト秒スケールでのポンププローブ分光法の技術を用いることで本錯体の示す電荷移動相転移のメカニズムおよび温度ヒステリシスを持つ要因、ダイナミクスの解明を目指す。測定手法としてはポンプ光としては光相転移の際に用いた光を

使用し、プローブ光としては白色光を選択した。時間スケールとしては短時間の 0-5 ps の領域、および、0-800 ps の長時間の領域について測定を行った。また必要に応じて中間の時間領域についても行った。

研究結果・考察

本錯体を用いた測定の短時間領域測定の結果、特定部分の波長の減衰および、別の波長領域での増大が観測された。また、どちらの波長領域においても揺動を伴った波状に吸光度が変化していた。さらに、増大した波長においてはより短い波長領域において一時的に相転移前後とは異なる新しい電荷状態をとっていることが示唆された。さらに長時間領域の測定では減衰した波長については大きな変化はなく短い時間領域で相転移の反応がすべて終わっていることが示唆されたものの、増大を示していた波長領域に関しては長時間領域においても増大を示していた。以上の結果から、一時的な新規の電荷状態に加え、相転移が多段階で起きていることが分かった。本結果は今後 Eric Collet 教授と更なるディスカッションを重ね、適宜追加実験を行うことで採取的に論文化を行う方針である。

現地での生活

筆者が滞在を行ったレンヌはパリから tgv(新幹線のようなもの)で西に一時間半ほどで着く都市であり、自然豊かで文化的な街であった。近くにはモンサンミッシェルやサンマロといった観光地もあり、大変にぎわっていた。また、6月のレンヌは一年で一番日が長い月であり、日没が10時を超える。そのため、五時、六時頃から仕事を終えた人々が公園や街中のテラス席などでゆっくりしておりさらに、湿度も気温もあまり高くなく、晴れの日もおおいため筆者自身ものびのびと快適な生活を行うことができた。研究生生活としては午前中に研究室に赴き実験を行い、お昼ご飯は研究室の皆と食べていた。また、週に1,2回ほどは研究室の行きつけのバーに行き、ビール等のお酒を飲むこともあった。午後は引き続き実験や解析等を行い大体5時ごろには研究室から帰る日々を行っていた。生活面での日本との大きな違いは日曜日にやっている店が少ないことである。そのため土曜日のうちに日曜日用の食事を購入しておかないと大変なことになる。ただし、観光地に行くと日曜日でも多くの店はやっていたので旅行では特に困らなかった。研究での大きな違いはディスカッションの気軽さである。英語やフランス語には日本語のような根強い敬語がないため議論が対等に進むことが多かったように感じた。



行きつけのバーの写真

謝辞

今回の長期海外派遣に際し、サポートを頂いた大学関係者の皆様、さらに本研究を支えてくださったレンヌ第一大学の light & material 研究室の Eric Collet 教授をはじめ、Gael Privault, Laurent Gu erin, Marius Herv e, Lorenc Maciej といった多くの人に支えてもらいながら達成することができました。また、長期海外滞在派遣という海外で研究を行う貴重な機会を下さった MERIT プログラム、指導教官である大越慎一教授にこの場を借りて感謝申し上げます。ありがとうございました。