

トピックス

放射光 X 線を使った鉄(II)錯塩の非平衡定常状態の研究

守友 浩

名古屋大学大学院工学研究科, さきがけ研究「光と制御」領域
〒464-8603 名古屋市千種区不老町Study of Nonequilibrium Steady State of Fe(II) Complex Salt
by Means of Synchrotron-Radiation X-ray

Yutaka MORITOMO

Department of Applied Physics & PRESTO, JST
Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, JAPAN

Abstract

In this article, we introduce our recent investigation at SPring-8/BL02B2 on the *nonequilibrium steady state* of photoexcited spin-crossover salts, which consists of Fe^{2+} complexes and counter cations. The Fe^{2+} complex takes two states; one is the low-spin state ($S=0$) and the other is the high-spin state ($S=2$). The photoexcitation can convert the low-spin site into the high-spin state, and hence, a finite the high-spin site is excited balancing with the thermal relaxation process. When the excitation power exceeds a critical value, we observe a *dynamical phase transition* into the high-spin condensed state.

1. はじめに—錯塩と光誘起構造—

錯体¹⁾とは, 遷移金属イオンに配位子と呼ばれている複数の原子や分子がかなり強く結合した原子集団であり, 19世紀から今日に至るまで精力的な研究が続けられている。こうした錯体ユニットから構成される塩を「錯塩」と呼ぶ。我々は, こうした錯塩の構造を, ユニット内部構造と外部構造として捉えている。内部構造とは, 遷移金属イオンと配位子との結合距離や結合角である。内部構造は, 遷移金属イオンの電子配置と強く結合している。例えば, 本稿の中心テーマである鉄(II)錯塩では, 鉄イオンの高スピン ($t_{2g}^6 e_g^2$; $S=2$) 状態から低スピン (t_{2g}^6 ; $S=0$) 状態への相転移に伴い, 鉄と配位子との距離が10%程度短くなる。他方, 外部構造とは, 錯体ユニット間の距離や配列をさす。例えば, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ は, 温度・圧力等の外部摂動に対して, さまざまな超周期構造が誘起されることが知られている。こうした内部及び外部構造の自由度が, 錯塩の豊かな物性の根源である。さらに, 鉄イオンが中央にはまり込んだポルフィリンを主構造とする錯体はヘム鉄と呼ばれ, 重要な生体物質の一つである。

さて, 錯体科学の発展のきっかけがその美しい色であったこと分かるように, 錯体と可視光は強く相互作用する。つまり, 錯体は可視領域(数 eV)の光子を吸収し, 1) 遷移金属イオンの電子配置を変化させたり, 2) 配位子から遷移金属へ電子を移動させたり, するのである。こうした電子励起は, さまざまな格子緩和を引き起こし, 準安定構造や過渡的構造をもたらすことが期待される。例えば, 劉ら^{2,3)}は高圧ラマン散乱分光法により, 混合原子価錯体 ($\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$) に光照射をすると, 混合原子価状態 ($\text{Au}^{1+}-\text{Au}^{3+}-\text{Au}^{1+}-\text{Au}^{3+}$) から単一原子価状態状態 $\text{Au}^{2+}-\text{Au}^{2+}-\text{Au}^{2+}-\text{Au}^{2+}$ へと相変化が引き起こされることを見出した。これは, 光励起による $\text{Au}^{1+}-\text{Au}^{3+} \Rightarrow \text{Au}^{2+}-$

Au^{2+} の電荷移動が, 相変化を引き起こされたものと考えられる。したがって, 可視レーザーと放射光 X 線構造解析を組み合わせることによって, 1) 錯塩の電子物性・構造物性のより深い理解や, 2) 新しいタイプの光による物性制御方法, が得られると考えている。世界的に見ても, こうした研究は始まったばかりであり, 我々はこれが21世紀の物性研究の一つの方向であると信じている。そして, その研究の延長線上には, ヘム鉄・等の生体现象の解明, 光励起状態での電子分布の決定, 等が横たわっている。

本稿では, 可視レーザーと放射光 X 線構造解析を組み合わせた研究の一例として, SPring-8/BL02B2 で行われた鉄(II)錯塩の非平衡定常状態の研究を紹介したい。第二章では, 鉄(II)錯塩の物性とその研究背景を駆け足で紹介する。第三章では, 「非平衡定常状態」および「動的相転移」という耳慣れない言葉を噛み砕いて説明したい。その後, 粉末回折法による鉄(II)錯塩の構造解析(第四章)と光照射下その場構造解析による非平衡定常状態の研究(第五章)について紹介する。第六章では, X 線回折法と相補的な研究手法である, 過渡吸収法による非平衡定常状態の研究を紹介する。第七章では, 今後の展望として, 時間分解 X 線回折の展開について言及する。

2. 鉄(II)錯塩と LIEEST 現象

鉄(II)錯塩では二価の鉄イオンが六つの配位子に囲まれており, d 電子の軌道準位が配位子場分裂している。配位子場がなければ(または, 小さければ), フント結合により全スピン角運動量が最大 ($S=2$) になるような電子配置をとる (Fig. 1 参照)。しかしながら, 配位子場が強くなると, 電子がエネルギーの低い三つの軌道を占有するため, 全スピン角運動量が 0 となる。[図中の 5T_2 や 1A_1 は, 多電子系の電子配置を表すシンボル⁴⁾である。] 今後, こ

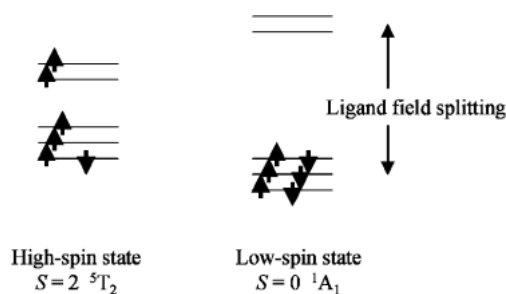


Figure 1. Electronic configurations for the high-spin and low-spin states of Fe^{2+} .

れら二つの電子配置を、それぞれ、高スピン状態 ($S=2$) 及び低スピン状態 ($S=0$) と呼ぶ。鉄(II)錯塩の多くでは、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。これは、低温では、熱収縮により配位子場が強くなるためである。この現象のために、鉄(II)錯塩はスピントロソオーバー錯体と呼ばれている。

最も有名なスピントロソオーバー錯体は、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($\text{ptz}=1\text{-propyl-tetrazole}$) である。この化合物は、有機化合物としては珍しく高い対称性 (菱面晶: R_3 ; $Z=2$)⁵⁾ 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。つまり、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]$ 錯体が結晶中で機能性ユニットを形成しているのである。さらに、 $(\text{BF}_4)^+$ カチオンが $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]$ 錯体の隙間を埋め、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。この転移に伴い激しい構造変化が起こり、 Fe-N の結合長が 2.2 \AA から 2.0 \AA まで短くなる。

Huaser ら⁶⁾ は、低温で、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ に緑色 (波長 514.5 nm) 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相変化が引き起こされることを見出した。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から緩和する過程で、一部が高スピン状態へと緩和する。この高スピン状態は、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、光照射時間とともに高スピン・サイトの濃度が増大する。高スピン・サイトの濃度が一定の値を超えると、構造変化を伴った協力的な相変化が引き起こされる。この高スピン状態は準安定であり、光を切っても高スピン状態が永続的に持続する。近年では、幾つかのスピントロソオーバー錯体において、光誘起準安定構造の単結晶 X 線構造解析^{7,8)} がなされている。さて、LIESST が起こる必要条件是、この高スピン状態の寿命が十分に長いこと、である。この条件は低温でしか成立しない。なぜならば、温度上昇に伴い、高スピ

ン状態の寿命は熱活性的減少するからである。実際、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ では 60 K 以下でしか LIESST 現象が観測されない。

近年では、この LIESST 現象は「光誘起相転移 (photo-induced phase transition: PIPT)」の一種であると認識されている。しかしながら、LIESST 現象は緩和時間が長い実験室の時間スケールでは定常状態には至らず、時間とともに高スピン濃度が変わってしまう。そのため、「相転移」現象としての研究は困難である。そこで、我々は、光励起下での定常状態 (「非平衡定常状態」) の実現、を目指して研究を開始した。

3. 非平衡定常状態と動的相転移

ここで、簡単な思考実験を行なう。上述したように、 60 K 以上の高温で、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ を光励起しても LIESST 現象は起こらない。つまり、高スピンサイトの熱緩和が早いため、永続的な準安定状態が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。式で書けば、

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

となる。ここで、 I は光強度 (α 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。さて、この定常状態は、光励起 \Rightarrow 熱緩和 \Rightarrow 光励起のサイクルが繰り返されている状態で熱平衡状態ではない。この意味で、「非平衡定常状態」という。「非平衡定常状態」の分かりやすい例は、高速道路での車の流れ、である。ある区間に流入する車とその区間から流出する車を光励起過程と熱緩和過程に、それぞれ、対応させればよい。ここで、高スピン・サイト間に相互作用、例えば、高スピン・サイトが隣同士に来るとエネルギーが下がる、を Switch on する。この場合は、 n_{HS} が臨界値に達する光強度 I_{th} で相転移 (高スピン・サイトの凝集) が期待される。これは、「非平衡定常状態」の相転移なので、「動的相転移」と呼ばれている。高速道路の例を持ち出せば、「渋滞」に対応するわけである。

もう少し、微視的に考察するために、Fig. 2 に光励起定常状態の模式的に描いた。一つの丸が、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]$ 錯体を表している。白丸は低スピン状態、黒丸は高スピン状態である。光励起過程は、(光強度に比例する) 一定の確率で、白丸を黒丸に (オセロゲームの様に) 裏返す。逆に、熱緩和過程は黒丸を白丸に裏返す。どちらの過程でも、どの駒がひっくり返されるかは、全くデタラメ (random) である。したがって、黒丸の割合は光強度とともに単調に増加する。ここまで準備したら、隣接する黒丸の間の相互

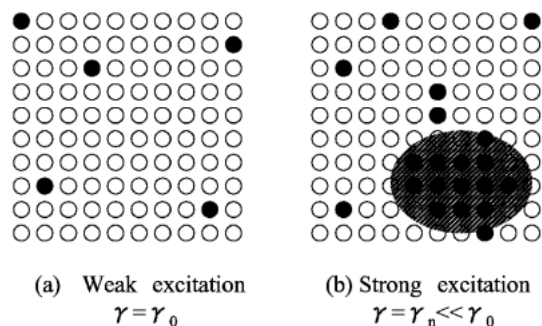


Figure 2. Schematic pictures for spin-crossover complex under (a) weak and (b) strong excitations. Open and filled circles represent the low-spin and photo-excited high-spin ions, respectively. Hatching in (b) indicates the high-spin dense region. The relaxation rate constant γ_n in the hatched region is much smaller than γ_0 in the ground state.

作用を Switch on する。つまり、「隣接する黒丸は白丸になり難く」、するのである。弱い光励起 (左図) の場合は、黒丸の割合が小さく、黒丸が隣接する確率は低い。そのため、上記の相互作用は、黒丸の割合や分布に、ほとんど影響を及ぼさない。しかしながら、光強度が強くなると、右図のように、黒丸が隣接し始める。「隣接する黒丸は白丸になり難い」での、熱緩和過程は、選択的に、孤立した黒丸を裏返す。したがって、黒丸の分布の時間変化を追えば、あたかも、黒丸が凝集 (図中、ハッチ部分) するのに見えるはずである！これが、動的相転移である。しかも、黒丸は凝集することにより、その寿命を増加させる。つまり、黒丸の割合も (相互作用がない場合に比べて) 大きくなるのである。

4. 粉末法による有機化合物の構造解析

有機化合物のような大きな単位胞を持ち対称性の低い結晶の構造解析は、通常、単結晶法で決定される。これは、粉末法ではブラック反射の分離が困難であるためである。しかしながら、単結晶試料が常に得られるとは限らない。最も顕著な例は、金属ドーパされたフラーレンや金属内包フラーレンである。粉末法なしには、これらの構造決定は不可能であったらう。粉末法が重要になるもう一つの場合は、試料が烈しい構造相転移を示す場合である。構造相転移がおこると、結晶がマルチ・ドメインになったり、双晶・モザイク等が導入される。これらの結晶の不完全性は、単結晶回折法での構造解析を著しく困難にする。他方、粉末回折法はこれらの不完全性には影響されないのので、構造相転移の研究に大きな威力を発揮する。本稿で扱っている $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ も、高スピン状態—低スピン状態の相転移の際、激しい構造変化を伴うため低温構造が報告されていなかった。

我々⁵⁾は、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の低温相の構造を決定するために、SPring-8/BL02B2 ビームラインにおいて X 線粉末回折実験を行った。試料を粉末化し、0.5 mm ϕ のガラ

スキャピラリーに封入した。X 線の波長は 1 Å で、IP の露光時間は 30 分程度であった。Rietveld 解析で得られた高温相の原子座標は、単結晶法⁹⁾で得られた値と一致した。さらに、低温相の粉末回折パターンを解析した結果、高温相と同じ空間群 ($R\bar{3}$; $Z=3$) で再現できることが分かった。これらの構造解析により、 Fe^{2+} から配位子までの距離が、スピン状態の変化に対応して、2.2 Å から 2.0 Å まで減少することが示された。さらに、加藤ら¹⁰⁾は MEM/Rietveld 法で鉄イオンと配位子との間の結合電子の分布を明らかにした。

5. 非平衡定常状態の構造解析

$[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の非平衡定常状態を調べるに、光励起を行いながら X 線粉末回折パターンを測定する必要がある。そこで、試料を 0.5 mm ϕ のガラスキャピラリーに封入し、CW: YAG レーザー (532 nm) を照射しながら、X 線回折パターンを測定¹¹⁾した。試料位置でのレーザーのスポット・サイズは、直径 2 mm 程度であった。532 nm の光は、低スピン状態の鉄イオンの d 電子を別の d 軌道へ励起する (Fig. 6 参照: 532 nm は 2.25 eV である。)。この光遷移は、双極子遷移ではない (禁制遷移である) ので吸収係数が小さく、キャピラリーにつまった試料を一樣に励起することが可能である。

Fig. 3 は、励起光強度の関数として、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の粉末回折パターンを示したものである。測定温度は、LIESST 現象の観測されない 91 K である。最も下の回折パターン (太線) は低温相、最も上の回折パターン (破線) は高温相のものである。励起光強度が 49 mW までの回折パターンでは顕著な変化は観測されなかった。しかしながら、55 mW と 70 mW のデータでは、18.7 度と 19.4 度の反射の低角側に肩が観測される。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。こうした構造は、第二相の存在を示唆している。

Fig. 4 は、光照射下での粉末回折パターンの Rietveld 解析の例である。図中のクロスは実験データ、実線は計算結果である。励起光の強度が弱い (a) 図では、単相モデルでの Rietveld 解析で、データが再現されている。この回折パターンには、Bragg 反射の線幅の増大や第二相の出現は観測されていない。つまり、光励起下でも、均一な物質相 (「非平衡定常状態」) が実現されているのである。他方、励起光強度が高い回折パターン ((b) 図) は、二相モデルでデータを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 (=2.12 Å) は、第二相が高スピンサイトが凝集した相であることを示唆している。

Fig. 5 に、(a) 格子定数、(b) Fe-N 結合長、そして、(c) 第二相の質量分率を励起光強度の関数としてプロット

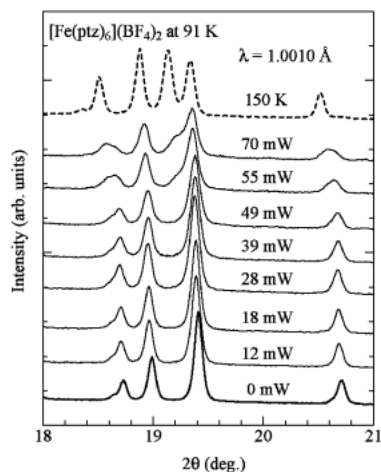


Figure 3. In situ synchrotron-radiation X-ray powder diffraction patterns under various excitation power for $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ at 91 K. The thick solid curve is the powder pattern without photo-excitation. The various diffraction patterns are quickly (< 2 min.) recovered when the excitation light is turned off. The broken curve is the powder pattern at 150 K in the high-temperature phase.

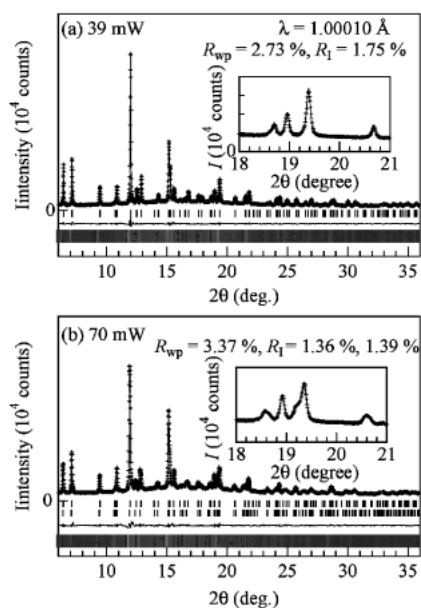


Figure 4. In situ synchrotron-radiation X-ray powder patterns (crosses) under various excitation field of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (a) 39 mW and (b) 70 mW. The solid curve represents the results of the Rietveld refinement with (a) single rhombohedral ($R\bar{3}m$; $Z=3$) structure and (b) two rhombohedral structures. The inset shows the magnified powder patterns (crosses) together with the Rietveld refinement (solid curve). The lower pictures show Debye-Scherrer powder rings.

した。光強度が臨界値 (= 50 mW) に達すると、高スピ sites が凝集した第二相が出現する。この振る舞いは、まさに、思考実験で期待したとおりである。つまり、高スピ sites 間に相互作用により、 n_{HS} がある濃度以上になると、雪崩的に、 n_{HS} が増大するのである。これが、「動

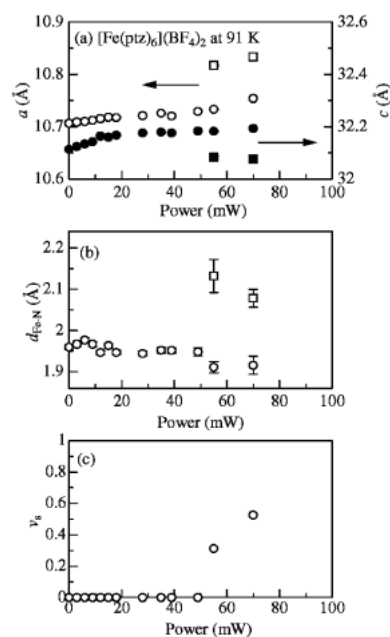


Figure 5. Excitation power dependence of (a) lattice constants, a and c , (b) Fe-N4 bond distance $d_{\text{Fe-N}}$ and (c) mass fraction v_s for the secondary phase for $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ at 91 K. Square symbols represent the values for the photo-induced secondary phase.

的相転移」である。

6. 過渡吸収法による動的相転移の研究

このように、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ において、(1)「非平衡定常状態」が均一な相として存在し、(2)臨界光強度で「動的相転移」が起こる、ことが示された。次の我々の興味は、光強度 P と秩序変数である高スピ sites の濃度 n_{HS} との関係である。高スピ状態の $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]$ 錯体の可視領域の吸収帯を利用すると、 n_{HS} は容易に測定することができる。Fig. 6 に、高温相 (破線) と低温相 (実線) とでの $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の吸収スペクトルを示した。2.3 eV 付近の吸収帯は、高スピ sites の光遷移 (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_{1g}$) に対応する。励起光を照射しながら、この吸収帯の透過率を測定 (過渡吸収法¹²⁾) することにより、 P と n_{HS} との関係を決めることができる。実際に、実験に使用したのは Ar^+ レーザーの 514.5 nm 線 (図中、矢印) である。

Fig. 7 は、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ における、 P と n_{HS} との関係である。測定温度は、LIESST の起こらない 77 K である。黒丸は光強度の増加過程、白丸は減少過程である。光履歴に注意して、励起光を当てながら、その強度を増加、もしくは、減少させた。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 (= 60 mW/cm²) を越えると、 n_{HS} が急激に上昇し一定値 (= 0.5) に達する。光強度の減少過程では、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。なぜならば、この現象を利用すれば、

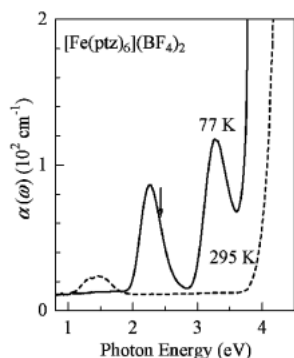


Figure 6. Absorption spectra of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ crystal at 77 K (low-spin state) and at 300 K (high-spin state). Downward arrow represents the probe and the excitation photon energy.

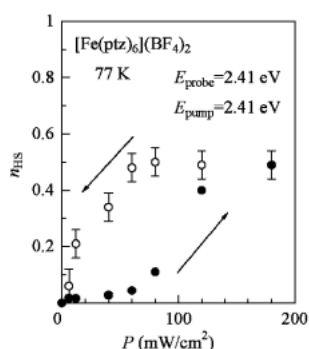


Figure 7. Density n_{HS} of the high-spin molecules against excitation power density P in $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ at 77 K.

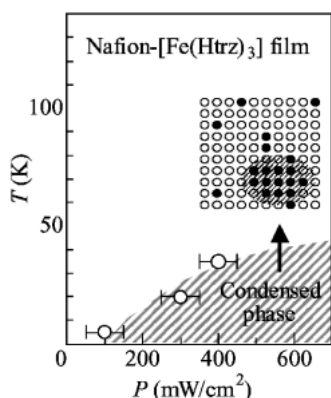


Figure 8. Phase diagram of the Nafion- $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ film against excitation power density P and temperature T . The hatched region represents the condensed phase of the excited high-spin molecules. Insets show the distribution pattern of the high-spin molecules.

励起光により高透過率状態と低透過率状態との間を可逆的にスイッチできるからである。

Fig. 8 に示したものは、過渡吸収法で決定された Nafion- $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ 膜の非平衡定常状態に関する温度—光強度相図¹³⁾である。Nafion- $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ 膜は、最低温度まで LIEEST を起こさない。また、膜であるので過渡

吸収の実験に適している。図のハッチをした部分が、高スピン・サイトが凝集した領域である。この凝集状態は、緩和時間が比較的長い低温領域にしか出現しない。実は、こうした「動的相転移」の振る舞いは高スピン状態と低スピン状態を、それぞれ、偽スピンに置き換えたイジングモデルのモンテ・カルロ・シミュレーションで半定量的に再現¹³⁾することができている。

7. 将来展望—時間分解 X 線回折に向けて—

本稿では、スピントロスオーバー錯体において、光励起により「非平衡定常状態」が実現することを紹介した。スピントロスオーバー錯体では、光励起された高スピン状態の緩和時間が長い（数秒—数分）ため、CW : YAG レーザーで「非平衡定常状態」が維持できるのである。現在、他のスピントロスオーバー錯体を用いて、「動的相転移」の研究を行っているところである。しかしながら、他の多くの物質系では、励起状態の緩和時間が短いため、「非平衡定常状態」を維持するのが極めて困難である。

この問題を解決し我々を未知の世界に導いてくれる実験手法が、時間分解 X 線回折である。パルスレーザー光を用いれば、瞬間的な励起光強度を、CW レーザー励起の場合の 10^6 – 10^9 倍に増大することが可能である。したがって、緩和時間が短くても、十分な密度の光励起サイトを生成することができる。こうした光励起の直後では、通常では考えられない非平衡である「過渡的構造」が実現することが期待される。さらに、パルスレーザー光と X 線との遅延時間をスイープすることにより、「過渡的構造」の形成・緩和ダイナミクスを研究することが可能となる。

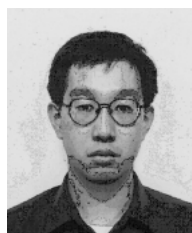
時間分解 X 線回折を行なうためには、1) X 線セレクターで X 線を切り出す方法と 2) X 線検出器に時間応答性を持たせる方法がある。SPring-8/BL40XU には、X 線セレクターが準備されており、数ナノ秒程度の（白色）X 線を 1 kHz で取り出すことが可能である。我々は、基盤研究 S（「放射光粉末構造解析による光励起状態の構造決定」平成15年度—平成19年度：代表者 守友 浩）の研究課題として、こうした研究に邁進する所存である。

謝辞

本研究は、多くの方々との共同研究の成果です。特に、試料合成を行った小島憲道教授、モンテ・カルロ・シミュレーションを行った川本徹博士、BL02B2 の担当者であり本研究を強力に推進した加藤健一氏には感謝します。また、JASRI の高田昌樹博士、名古屋大学の中村新男教授、坂田誠教授には高所からの助言を頂きました。また、過渡吸収実験を行った劉曉俊博士（当時、PRESTO ポスドク）にも感謝します。本研究は特定利用課題（「光照射下放射光 X 線粉末構造解析による光誘起現象の研究」平成14年度後期—平成17年度前期：代表者 守友 浩）の研究成果の一部です。

参考文献

- 1) 例えば, 田辺行人監修, 「新しい配位子場の科学」, 講談社
- 2) X. J. Liu, Y. Moritomo, A. Nakamura, S. Matsuba and N. Kojima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1267 (2000).
- 3) X. J. Liu, Y. Moritomo, M. Ichida, A. Nakamura and N. Kojima: *Phys. Rev.* **B61**, 20 (2000).
- 4) 例えば, 今野豊彦著, 「物質の対称性と群論」, 共立出版
- 5) Y. Moritomo, K. Kato, A. Nakamoto, N. Kojima, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1015 (2002).
- 6) A. Hauser, J. Jętcic, H. Romstedt, R. Hinek and H. Spiering: *Coord. Chem. Rev.* **190-192**, 471 (1999).
- 7) M. Marchivie, P. Guionneau, J. Howard, G. Chastanet, J. Letard, A. Goeta and D. Chasseau: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 194 (2002).
- 8) J. Kusz, H. Spiering and P. Gutlich: *Appl. Cryst.* **34**, 229 (2001).
- 9) L. Wiehl: *Acta Cryst.* **B49**, 289 (1993).
- 10) K. Kato (unpublished).
- 11) Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, A. Nakamoto, N. Kojima, M. Takata and M. Sakata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2609 (2002).
- 12) X. J. Liu, Y. Moritomo, T. Kawamoto, A. Nakamoto and N. Kojima: *Phys. Rev.* **B67**, 012102 (2003).
- 13) X. J. Liu, Y. Moritomo, T. Kawamoto, A. Nakamoto and N. Kojima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1615 (2003).



守友 浩

名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻

E-mail: moritomo@nano.nuap.nagoya-ac.jp

専門: 遷移金属化合物の構造物性, 遷移金属酸化物の物性探索

略歴:

- 1964年 埼玉県川口市生まれ
- 1992年 東京大学大学院理学研究科博士課程終了 博士(理学)
- 1992年 日本学術振興会特別研究員 (PD)
- 1994年 技術研究組合オングストロームテクノロジー研究機構 研究員
- 1996年 名古屋大学理工科学総合研究センター 助教授
- 2002年 現職
- 1997年-2000年 さきがけ研究21「状態と変革」領域
- 2001年- さきがけ研究21「光と制御」領域