スピンクロスオーバー錯体 Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]における 低温での光照射効果

横山悟司,渡辺浩,毛利真一郎,Gábor Molnár^A,José-Antonio Real^B, Azzedine Bousseksou^A,田中耕一郎 京都大学大学院理学研究科, CNRS^A, バレンシア大学^B

Light-induced effect in spin crossover complex Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄] at low temperatures

Satoshi Yokoyama, Hiroshi Watanabe, Shinichiro Mouri, Gábor Molnár^A, José-Antonio Real^B, Azzedine Bousseksou^A and Koichiro Tanaka

Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University CNRS, France^A, Universitat de València, Spain^B

Abstract

We have found light induced effects in spin crossover complex $Fe(pyrazine)[Pt(CN)_4]$ which has a simple tetragonal structure with 3D covalent networks at low temperature. We confirmed an incubation period and threshold behavior for excitation power in the generation process. Moreover, sigmoidal relaxation curves were observed. These behaviors are evidences that this compound has the high cooperativity in the spin-crossover phase transitioin.

1. はじめに

Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]は Fe²⁺イオンのス ピン状態が、S=2の high spin 状態とS= 0の low spin 状態の間で変化するスピン クロスオーバー転移を示す錯体の一種で ある。この物質は図1に示すように単純 な正方晶を形成している[1]。この物質の 注目すべき特徴として、共有結合による 三次元ネットワーク構造を持っているこ とがあげられる、多くの錯体が水素結合 ネットワークによる比較的弱い結合を持 つのに対し、この系では共有結合による 強い協同性が期待される。実際、室温に おいて大きなヒステリシス(~30K)を伴っ たスピン転移を起こすことが確認されて いる[2]。また、このヒステリシス内でパ ルスレーザーを1パルス照射することで、 high spin 状態と low spin 状態が混合した 中間状態が生成されるという報告がある



図1: Fe(pyrazine)[Pt(CN)4]の結晶構造

[2]。この変化は、ヒステリシスの上肢で 光照射した場合と、下肢で光を照射した 場合のどちらでも起こるという、双方向 なものであるが、まだその起源は明らか になっていない。

本研究では、Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]の強 い協同性の効果を解明するために、低温 low spin 状態での光照射により準安定な high spin 状態を生成する LIESST(light induced excited spin state trapping)現象を 調べる。生成された準安定な high spin 状 態からの緩和ダイナミクスを拡散反射法 により詳細に研究し、定性的なモデルに より議論をおこなう。

2. 実験方法

本実験で用いたFe(pyrazine)[Pt(CN)₄]は 粒径1ミクロン以下の粉末状の試料であ る。この粉末試料をサファイア基板に挟 み、パルス励起後の拡散反射スペクトル の時間変化を測定した。光誘起変化をお こすポンプ光には連続波発振のNd:YAG レーザー(=532nm)を使用した。プロー ブ光にはハロゲンランプを用い、試料か らの拡散反射光をシングル分光器と冷却 CCDの組み合わせにより分光した。スペ クトル分解能は3nmである。参照光とし て、可視域に吸収のないKBr 粉末からの 拡散反射光を用いた。

また拡散反射スペクトルは、以下の式 に表される様に吸収スペクトルと類似し たものである。

$$\frac{\alpha(\omega)}{S(\omega)} \propto -\log\left(\frac{R_s(\omega)}{R_{ref}(\omega)}\right)$$

ここで、, S, R_s, R_{ref},はそれぞれ吸収係数、 散乱係数、サンプルからの拡散反射強度、 参照実験で得られた KBr 粉末からの拡散 反射強度である。

3. 実験結果と考察

図2にlow spin状態(LS)とhigh spin状態(HS)の拡散反射スペクトルを示す。HS 状態のスペクトルを見ると、2.4eV 付近 に吸収が存在しているが、これはさらに



図 2: LS 状態、HS 状態の拡散反射 スペクトル。挿図は拡散反射スクト ルから見積もった HS 割合と磁化率 測定から見積もった HS 割合。黒丸 は拡散反射測定から見積もった HS 割合で、実線は磁化率測定より見積 もった HS 割合である。

高エネルギー側にある Metal ligand charge transfer 遷移 (MLCT バンド)の裾である と考えられる。また 1.8eV 以下の領域に 吸収帯が見られるが、これは HS に特有 の⁵T₂から⁵E への遷移に対応する吸収で ある。HSからLSへの転移にともなって、 1.8eV 以下に存在していた吸収帯が消失 し、MLCT バンドの裾に加え 2.2eV 付近 に吸収帯が出現していることがわかる。 この2.2eV 付近の吸収は、LS に特有の¹A₁ から¹T₁への遷移に対応する吸収だと考 えられる。ピークが2つ存在しているの は、配位子場が立方対称からずれている ために準位が分裂したためである。また 図2の挿図は、HS でのスペクトルを基準 として、2.2eV 付近に出現した吸収帯の 面積から見積もった HS 割合(HS)と、磁 化率測定から見積もった HS 割合を比較 したものである。転移温度に若干のずれ (~2K)が見られるものの、ほぼ一致してい る。

図 3 は 15K における光照射前(LS)、光 照射後 (PIHS:1W/cm²の強度のレーザー を 1300 秒照射)のスペクトルを比較した ものである。光照射によって、HS に特有 の 1.8eV 以下の吸収(A)が増加し、LS に 特有の 2.2eV 付近の吸収(B)が減少した。



図 3:光照射下での拡散反射スペクトル。 LS は光照射前、PIHS は 1W/cm²の強度 で 1300 秒レーザー照射したときのスペ クトル。破線は高エネルギー側に存在す る MLCT バンドの裾を見積もったもの である。挿図は吸収帯 A,B の大きさを、 各励起強度に対してプロットしたもの である。光照射前と、1W/cm² で励起し たときでの吸収強度を基に規格化した。

このことから光照射によって LS から HS へとスピン転移が起こったことが確認さ れる。また、MLCT バンドの裾を基準と した吸収帯 B の面積が LS 割合に比例す ると仮定し、光照射によって生成された HS 相の割合を求めた。

図4は15Kにおいて光照射を行ったと きの生成過程を示したものである。照射 後200秒程度はほぼ直線的にHS割合が 増加するが、その後は飽和に近づきゆっ くりと増加する。また0.3W/cm²照射時に は、20秒程度の間ほとんどHS割合が変 化しない「孵化時間」が観測された。こ れは分子間に協同性が働き、生成の初期



段階では周りにLSが多いのでHSに転移 しにくいためである[3]。

HS 割合の励起強度依存性をプロット したのが図5である。1W/cm²の強度で励 起したときには、ほぼ95%程度のHS 相 が生成された。また励起強度が 0.15W/cm²以下ではほとんどHS 相が生成 されず、0.15W/cm²以上では生成される HS 相の割合が急激に増加した。このよう な照射強度に対する閾値的な振る舞いは 協同性が強く働いていることを示唆して いる。



図 6 に準安定な photo-induced high spin 状態からの緩和曲線を示す。緩和の初期 段階には 30 秒程度の早い緩和が見られ、 その後 S 字型の緩和曲線が観測された。 現象論的にはこのような S 字型の緩和曲 線は、緩和速度が次のように high spin の 割合に依存すると説明されてきた[4]。 $k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T, \gamma_{HS} = 1)$.

 $\exp(\alpha(T)(1-\gamma_{HS}))\cdots(1)$

ここで は加速項である。図6を見ると、 HS>0.5 では実験で得た曲線と理論曲線 がよく一致しているが、 HS<0.5 では大 きく外れている。このような振る舞いは 他のスピンクロスオーバー錯体でも観測 されており、緩和の裾が長くなるのは反 強磁性的な相互作用が働くためだと考え られている[5]。また、このときフィッテ ィングパラメーターとして求めた加速項 は (T=10K)=7.6 となった。これは、同様 にS字型の緩和がみられる典型的なスピ ンクロスオーバー錯体である $Fe(ptz)_6(BF_4)_2$ に お け る 加 速 項

(T=10K)=5 に比べ大きな値となってい る[4]。このことから、この試料において 強い協同性が働いていることが確認され た。ここで得られたパラメータを用いて、 生成における励起強度依存性についても 計算をおこなったが、実験データを再現 することはできなかった。

また、弱い励起強度で HS 相を生成し た場合、生成される HS 相の割合も小さ くなるが、この状態からの緩和は、強励 起で生成した場合の緩和の途中段階で、 HS 割合が等しくなったところからの緩 和と比較して遅くなっている。これは、 試料になんらかの分布があり、弱励起の 場合には HS 相が比較的安定な部分のみ がスピン転移を起こし、その結果遅い緩 和が観測されているのだと考えられる。

4. まとめ

低温(<30K)において Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄] に光照射することで spin 状態が変化する ことを観測した。励起強度に対する閾値



図 6: 光誘起相からの緩和曲線。白丸は 15K において、1W/cm²の強度で HS 割合 が飽和するまで生成した状態からの緩 和である。点線は(1)式より求めた緩和曲 線である。実線は一定割合だけ HS 相を 生成した状態からの緩和曲線で、緩和開 始時の HS 割合が一致するように時間を シフトして示したものである。

特性、孵化時間、S 字型の緩和などの振 る舞いが見られ、これらは協同性が強く 働いていることの証拠となっている。

これからの展望として、ヒステリシス 内でのパルス照射による変化のダイナミ クスなどを研究していく予定である。

参考文献

[1]V. Niel, J.M. Martinez-Agudo, M.C. Munoz,A.B. Gaspar, J.A. Real, *Inorg. Chem.* 40 (2001)3838

[2]S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A, Zwick, J.A.Real, J.J.McGarvey, A. Bousseksou *Angew. Chem.* 117 (2005) 4137

[3]K. Koshino, T. Ogawa, J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 2164

[4]A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinec, H.Spiering, *Coord Chem Rev* 190 (1999) 471

[5] H. Romstedt, A. Hauser, H. Spiering,

J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 265.