

複核スピנקロスオーバー錯体の光誘起現象と緩和過程

Photo-excitation and relaxation process in binuclear spin-crossover system

Shin-ichiro Mouri^A, Nawel Ould Moussa^{A,B}, Sébastien Bonhommeau^B, Gábor Molnár^B,
José-Antonio Real^C, Azzedine Bousseksou^B and Koichiro Tanaka^A

^A Department of physics, Kyoto University, kitashirakawa oiwaketyo, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502, Japan.
Tel : +81-75-753-3746, Fax : +81-75-753-3757, 3c273@scphys.kyoto-u.ac.jp

^B Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC/CNRS/UPR8241), Centre National de la Recherche Scientifique, 205, route de Narbonne 31077, Toulouse, France.

^C Department de Química Inorgánica Institut de Ciencia Molecular, Facultat de Química de la Universitat de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain

Abstract

Stochastic treatment based on Ising-like model and master equation is one of the good candidates for describing photo-induced phase transition dynamics. In this model, we can evaluate the effects of interactions more precisely than rate equation method. We have studied generation and relaxation process in the binuclear spin crossover complexes $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2]_2(\text{bpym})$ using by infrared absorption spectroscopy. The relaxation curves show non-sigmoidal behavior and have long tails. However, in our stochastic treatment, relaxation curves usually become sigmoidal behavior. We could reproduce experimental curves only after considering the distribution of intra-molecular energy barrier that is brought by the inhomogeneity of the sample. We conclude that this inhomogeneity sealed the effects of interactions on the dynamics in this sample. We also touch on the mechanism of the generation of the HS-LS state in the paper.

1. 序論

光誘起相転移現象は、非平衡開放系における協力現象だと考えられており、光誘起相の生成過程や緩和過程に興味が集まっている¹。最近の研究では、光誘起相と熱平衡相を擬 spin Ising 系に見立て、生成及び緩和における光誘起相の時間発展を確率論的な方法によって記述しようとする試みが為されている²。こうしたモデルでは、ダイナミクスに及ぼす分子間相互作用の影響をキチンと評価出来ると言う点で rate 方程式を用いる方法などに比べて意義深い。

鉄()スピנקロスオーバー錯体は、温度変化や光照射によって HS 状態と LS 状態の間のスピン転移引き起こすことが出来る物質である³。特に、水素結合や共有結合のネットワークを通じて分子間に働く協力的相互作用が、スピン転移のダイナミクスに大き

な影響を及ぼしていると考えられる。

我々は、複核スピנקロスオーバー錯体ファミリー $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2]_2(\text{bpym})$ に着目している。この錯体は、1 分子に 2 つの鉄()イオンが存在する。共有結合を通じて局所的に働く分子内相互作用と、分子間力に起因する長距離の分子間相互作用とが共存し、そのバランスにより興味深いスピン転移現象が観測される。実際、 $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ では温度変化と共に、HS-HS 状態から HS-LS 状態を経て LS-LS 状態へと 2 段階の転移が見られる。更に、最近の我々の研究により、低温 LS-LS 状態において光励起を行う際に、励起波長によって HS-HS 状態と HS-LS 状態を選択的に励起出来ることが明らかになった^{4,5}。

この様な複核錯体において光誘起状態の

生成、緩和過程を調べる事で、相互作用の競合効果がダイナミクスにどのような影響を及ぼすかを明らかに出来ると期待される。

本稿では、まず2章で赤外分光実験によって求めた $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ の光誘起相の生成と緩和のダイナミクスの結果を紹介する。次に、3章において、Ising like modelをベースとした新しい確率論的な動力学モデルを紹介し、4章で、実験結果に対する考察を行う。

2. 振動分光実験

2-1 振動分光スペクトル

図1は、10Kにおける $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})\text{KBr}$ ペレット試料のCN伸縮モードの低温相、光誘起HS-HS状態(可視光照射:1.57eV)、光誘起HS-LS状態(近赤外光照射:0.92eV)における赤外吸収スペクトルである。赤外吸収は島津製Prestige21 FTIR分光器を用いて行った。A,BのシグナルはHS状態に固有なピークで、C,DのピークはLS状態に固有のピークである。従って、これらのモードの積分強度の比から、HS割合を見積もることが可能である。

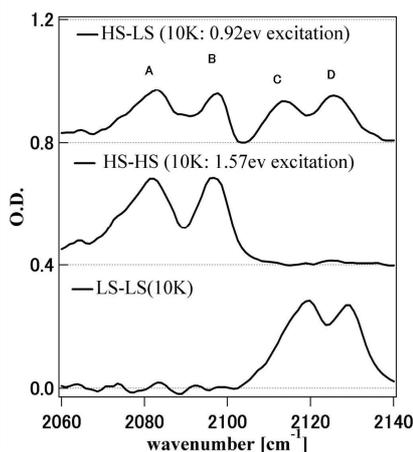


図1 10Kにおいて $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ 赤外吸収スペクトル。上からHS-LS状態(近赤外光照射)、HS-HS状態(可視光照射)LS-LS状態でのスペクトル

2-2 生成ダイナミクス

図2中の点線は、赤外吸収測定から求めた

15Kにおける光誘起相生成に伴うHS割合の時間変化を表している。は可視光照射によるHS-HS状態生成、は近赤外光照射によるHS-LS状態生成の様子を示す。は可視光照射により作ったHS-HS状態に近赤外光を当てた後の時間変化を示したものであり、HS-LS状態が生成される事がわかる。

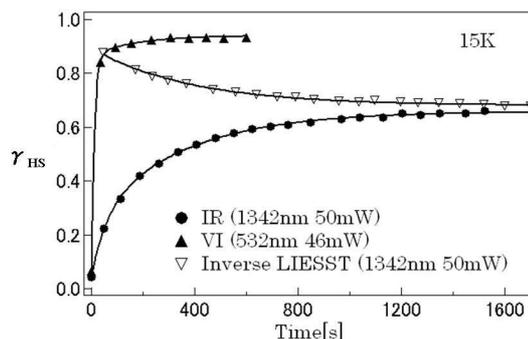


図2 15Kにおける光誘起相の生成ダイナミクス。(近赤外光照射:0.92eV 可視光照射:1.57eV)は近赤外光照射によるInverse LIESST現象のダイナミクス

2-3 緩和過程

図3の点線は、赤外吸収測定から求めた様々な温度における光誘起相からの緩和曲線である。(a)は、HS-HS相から、(b)はHS-LS相からの緩和を示す。いずれの曲線も長いtailを伴ったなだらかな緩和を描き、協同性の強いスピントスオーバー錯体などで見られるS字的な振る舞いは見られない。

3. 動力学モデルと数値計算

3-1 Ising like model

次に、我々は、生成と緩和を表す動力的な方程式を導く。今、高スピン状態を $=+1$ 低スピン状態を $=-1$ の擬スピンで表現する。2つの副格子AとBを考え、その上での平均場近似を用いたIsing-likeなmodelを考えると(1)式のように書ける⁶。 J_1 及び J_2 は分子間の相互作用であり、 J_{local} は分子内相互作用を表現している。平均場近似は、分子間相

相互作用にだけ用いる。複核錯体では、 J_1 及び J_2 を正とし（強磁性的） J_{local} を負（反強磁性的）とすることでこのモデルにより2段階の熱的相転移を上手く再現できることが知られている⁶。は縮退度を考慮した高スピンと低スピンのエネルギー差で、その大きさは温度に換算し約 650K 程である（文献7のより）。 $J_1=J_2$ を仮定すると、この物質の温度相転移を再現するパラメーターの組（ $J_1=J_2, J_{local}$ ）を一意に選ぶ事が出来る。

3-2 動力学的方程式

我々は、K.Boukkedhaden らの方法⁸に従いマスター方程式から、HS 割合の時間変化を記述する動力学的方程式(2)を導出した。遷移確率としては Arrhenius-like dynamics を用いた。同一分子中のスピン間の揺らぎを無視する近似を用いている。Ising-like モデルを用いたこれまでのモデル⁸と異なるのは分子内相互作用には平均場近似を用いていない点にあり、分子内相互作用が0となる極限では従来のモデル⁸と等価である。 E_{act}^0 は、相互作用や J_{local} が無い時の energy barrier で、分子内振動に起因すると考えられる^{2,3}。 τ_0 は集団的な格子振動に由来する定数である。

3-3 数値計算の結果

図4(a)は、このモデルを用いた典型的な緩和曲線である。これは、強磁性的な分子間相互作用が強く働いていることに起因する S 字的な振る舞いを示す。 J_1 の値が小さくなると S 字的な振る舞いが弱くなるが、 E_{act}^0 や、

J_{local} の大きさは、転移の時間スケールとだけ関係し、緩和曲線の形とは殆んど関係しない。

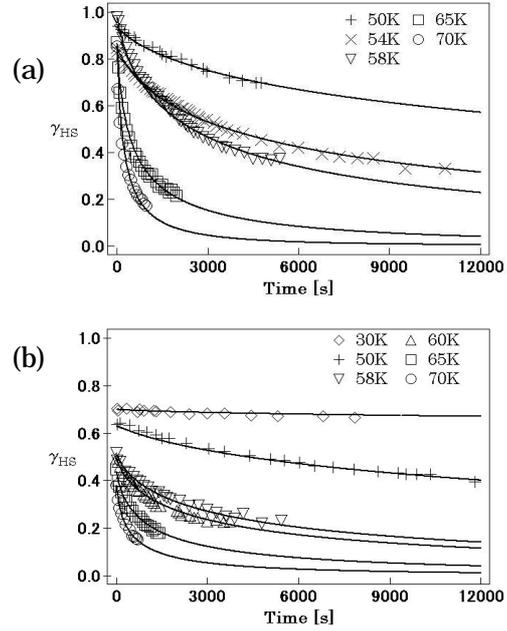


図3 光誘起相からの緩和曲線の温度依存性 (a)HS-HS 状態から (b)HS-LS 状態から

図4(b)は、 E_{act}^0 がガウス分布に従ってある幅 σ_{act}^0 を持つと仮定した時の緩和曲線である。ガウス分布の幅を大きくすると S 字性が消えて、長い tail を伴うなだらかな緩和が見られるようになることが分かる。

3-4 実験結果の Fitting

図3に示すように、この物質は S 字的な緩和と挙動を示さないことから、 E_{act}^0 にある程度の分布があると考えられる。図3の実線は、各温度において3-2で示した動力方程式により実験データを Fitting したものである。Fitting パラメーターは E_{act}^0 の大きさとその分布幅 σ_{act}^0 である。HS-HS からの緩和については、 E_{act}^0 を約 1100K、HS-LS からの

$$H_{MF} = J_A \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_{iA} \cdot \langle \sigma_{jA} \rangle + J_A \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_{iB} \cdot \langle \sigma_{jB} \rangle + J_B \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_{iA} \cdot \langle \sigma_{jB} \rangle + J_B \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_{iB} \cdot \langle \sigma_{jA} \rangle + J_{local} \sum_i \sigma_{iA} \cdot \sigma_{iB} + \frac{\Delta}{2} \sum_i (\sigma_{iA} + \sigma_{iB}) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} n_{HS} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4\tau_0} e^{-\beta E_{act}^0} e^{\beta J_{local}} [\{ \text{Sinh}(\beta E_A) + \text{Sinh}(\beta E_B) \} - \{ m_A \text{Cosh}(\beta E_A) + m_B \text{Sinh}(\beta E_B) \} + m_B \text{Sinh}(\beta J_{local}) \{ m_A \text{Sinh}(\beta E_A) - \text{Cosh}(\beta E_A) \} + m_A \text{Sinh}(\beta J_{local}) \{ m_B \text{Sinh}(\beta E_B) - \text{Cosh}(\beta E_B) \}] \quad (2)$$

$$E_A = J_1 m_A + J_2 m_B + \Delta_A \quad E_B = J_1 m_B + J_2 m_A + \Delta_B$$

緩和については、 E_{act}^0 を約 1250K にすると結果を良く再現出来る。いずれの場合も E_{act}^0 は 300K 前後とかなり大きな値を示す。

4. 考察

4-1 生成

図 2 の の振る舞いから、近赤外光が Inverse LIESST 効果と呼ばれる光照射による HS 状態から LS 状態への転移を引き起こすことが解る。また、図 2 において と の変化の時定数はほぼ一定である。LS-LS 状態における赤外光照射では、まず逐次的に HS-HS 状態が生成されると同時に Inverse LIESST 効果も起こり HS-LS 状態へ戻る効果も生じる。故に、最終的に HS-LS 状態が生成されると考えられる。HS-LS 状態では Inverse LIESST 効果を起こす吸収帯が 0.92eV からシフトする為、HS-HS から LS-LS への転移が起こらないと考えられる。

4-2 緩和

複核錯体の長い tail を伴うなだらかな緩和は Ising-like モデルで活性化 energy barria E_{act}^0 の分布を考えることで始めて説明がつく。緩和における相互作用の効果は、この不均一性によってかき消されていると言える。複核スピנקロスオーバー錯体では 1 分子に 2 つの鉄()イオンが存在する。従って、一方の錯体イオンのスピン転移に伴う分子の立体配置の変化が他方の錯体の振動状態へ大きな影響を及ぼすと考えられる。この様な周囲の配位子場の揺らぎと非一様性が energy barria のばらつきをもたらしていると予想される。

5. 結論とまとめ

複核スピנקロスオーバー錯体の赤外吸収分光を行い、近赤外光照射による HS-LS 状態生成に Inverse LIESST 機構が深く関与している事を見出した。また、光誘起相から

の緩和は長い tail を伴うなだらかな振る舞いを示す。この緩和は、energy barria の分布を考慮した確率論的モデルにより説明できる。今後は、HS-LS 状態での近赤外域の吸収スペクトルを正確に測定することと、energy barria の分布と関係すると考えられる低波数領域の分子内振動スペクトルの時間変化を直接観測し、その緩和への役割を詳細に議論する必要がある。

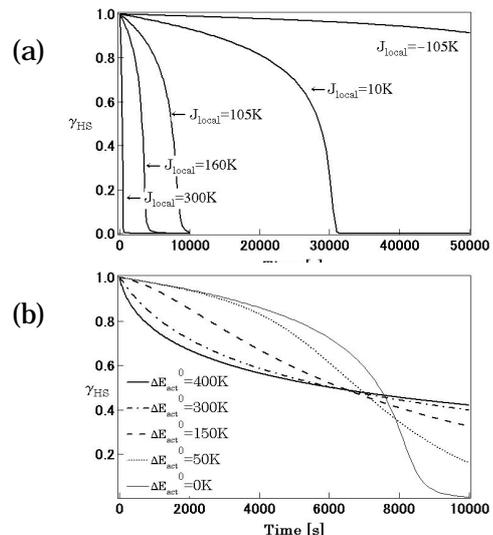


図 4 モデル計算による光誘起相からの緩和曲線

参考文献

1. "Photo-induced phase transition" edited by K.Nasu (worldScientific, Singapore) (2004)
2. K.Boukheddaden et. al. Phys. Rev.B, **62** (2000)14796; 14806
3. "Topics in current chemistry" edited by P.Gutlich, Springer-Verlag. (ISBN 3-540-40395-7,8,9) (2004)
4. N. Ould Moussa et.al. Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 107245
5. G.Chastanet et. al. J.Matter.Chem. **14** (2004) 3516
6. A. Bousseksou et. al. J. Phys. France 3 (1993) 1463
7. J-A. Real et.al, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 4650
8. K.Boukheddaden et. al. J. Appl. Phys. **93** (2003) 7103