

四核スピントスオーバー錯体 $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ の光誘起状態の励起波長依存性

京大院理,筑波大数理物質^A

西原大志, 渡辺浩, 毛利真一郎, 二瓶雅之^A, 大塩寛紀^A, 田中耕一郎

The laser frequency dependence of light-induced state in the tetranuclear spin crossover complex $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$

Department of Physics, Kyoto University

Graduate School of Pure and Applied Science, Tsukuba University^A

T. Nishihara, H. Watanabe, S. Mouri, M. Nihei^A, H. Ohshio^A, and K. Tanaka

Abstract

We succeeded to obtain and observe that maximum fraction of light-induced state sensibility depend on the laser frequency about tetranuclear spin-crossover complex, $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$. The temperature dependence of the light-induced state suggests that the spin state of the other iron() ion can be converted to the high spin state during a short time at low temperature.

1. 序論

鉄二価スピントスオーバー(SCO)錯体は、 Fe^{2+} のスピント状態が配位子場の大きさによって、高スピント状態($S=2$, HS)と低スピント状態($S=0$, LS)の二つの状態をとりえる物質である。この二つの状態を温度、圧力、そして光といった外場によって切り替えることができる。またスピント転移は構造変化も伴う。この転移では分子間の協力的相互作用が重要な役割を果たしていると言われている[1]。光照射スピント転移では、それに起因すると思われる非線形現象が報告されている。例えば、励起光がある強度以上でないとスピント転移が起こらないという閾値特性が挙げられる。他には、照射直後すぐに転移が起こるのではなく、しばらく経ってから転移が始まる、孵化時間も報告されている[2]。

一分子中に Fe^{2+} が複数含まれる多核 SCO 錯体

は、単核 SCO 錯体とは異なった振る舞いも示す。

図1は一分子中に二つの Fe^{2+} を含む複核 SCO 錯体 $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpm})$ の光照射によるスピント転移を示している。LS-LS 状態の試料に 0.92, 1.92 eV の光を各々照射すると、それぞれ LS-HS 状態、HS-HS 状態へと転移する。このように多核 SCO 錯体では光誘起スピント転移の励起波長依存性が報告されている[3]。

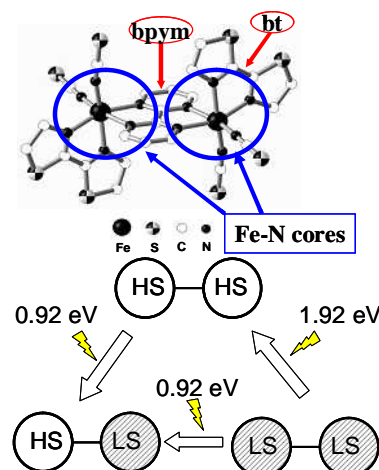


図1 $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpm})$ 分子と光誘起スピント転移

本研究で扱う $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ 分子は一分子中に四つの Fe^{2+} が含まれている四核 SCO 錯体である。それぞれの Fe^{2+} がスピン転移することで、複数のスピン状態が可能である。そのため、この分子でも $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpm})$ のような光誘起スピン転移の波長依存性が期待される。図 1 にこの試料の分子構造を示す。Fe1 から Fe4 の Fe^{2+} が CN を介して正方形を形成している。Fe1 と Fe3 は二つの炭素と四つの窒素が配位し LS 状態になっている。一方 Fe2 と Fe4 は六つの窒素が配位していて、温度スピン転移を起こす。単結晶を形成すると、Fe2 の配位子同士が結合することで正方形が歪み、Fe2 と Fe4 の二段スピン転移を示すようになる[4]。

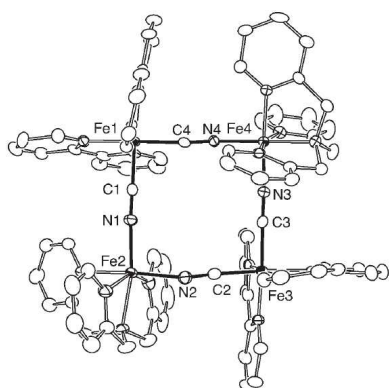


図2 $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ 分子

図 3 に磁化率 (χ_m) と温度 (T) の積 $\chi_m T$ の温度依存性を示す。T は HS 状態である Fe^{2+} の数に比例した量である。100K 以下では全ての Fe^{2+} が LS 状態にあるが、温度上昇とともに大きな Plateau を持つ二段スピン転移を示す。X 線構造解析から Plateau では Fe2、それ以上の温度では Fe2 と部分的に Fe4 が HS 状態であることが報告されている [4]。また、低温で 2.48 eV の光を照射すると、Fe2 が部分的にスピン転移することが確認されているが、完全に転移させることはできていない [5]。

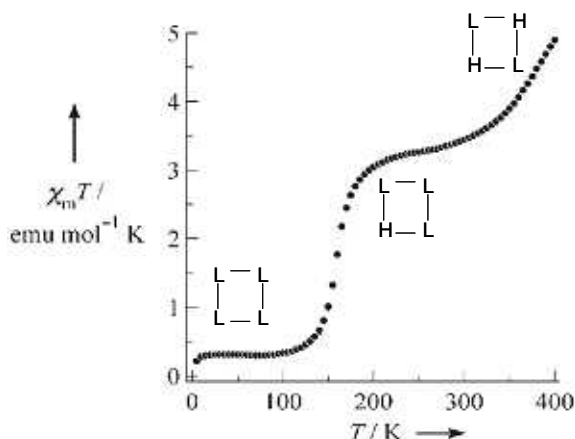


図3 $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ スピン状態の温度変化

本研究では四核 SCO 錯体 $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ の光照射によるスピン転移を調べた。複核 SCO 錯体 $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpm})$ で光スピン転移の励起波長依存性が見られたように、他の波長によっては完全に Fe2 を転移させられ、更に Fe1, Fe3, Fe4 など変えられることが期待される。適切な励起光を選択するため、拡散反射スペクトルの温度依存性を測定した。そして磁化率測定から光誘起スピン転移を調べた。その結果、光誘起スピン転移の励起波長依存性が確認され、10K にて 1.83 eV の光を照射することにより Fe2 を完全に HS 状態へと転移させることができた。

2. 実験

本実験では試料が非常に小さいため、吸収スペクトルの代替として、拡散反射スペクトルの温度依存性を調べた。拡散反射スペクトルは、以下の式に表されるように吸収スペクトルと類似したものである。

$$\frac{\alpha(\omega)}{S(\omega)} \propto -\log\left(\frac{R_s(\omega)}{R_{ref}(\omega)}\right) \dots (1)$$

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、参照試料の拡散反射強度である。参照試料には可視域に吸収がないので KBr を用いた。

また Quantum Design 社製の磁気特性測定システムを用い、磁化率の光照射効果を調べた。測定では単結晶試料を用いた。まず 10 K にて磁化率の照射光波長依存性を測定した。照射光は Nd:YAG の二倍高調波レーザー (2.33 eV) とダイオードレーザー (0.95, 1.49, 1.57, 1.83, 3.06 eV) を用い、光ファイバを使って各々を試料に照射した。磁化率の変化が飽和したところで光照射を止め、1 K/min で昇温させながら磁化率を測定した。

3. 実験結果と考察

図 4 に拡散反射スペクトルの温度依存性を示す。温度変化とともに 2.0 eV 以上のエネルギー領域のスペクトルが増減した。この吸収帯は HS 状態 LS 状態の d-d 遷移と MLCT バンドに起因する吸収帯の重ね合わせと考えられる。図 3 のスピントランスの温度依存性と比較したが、それとの相関は今のところわかっていない。

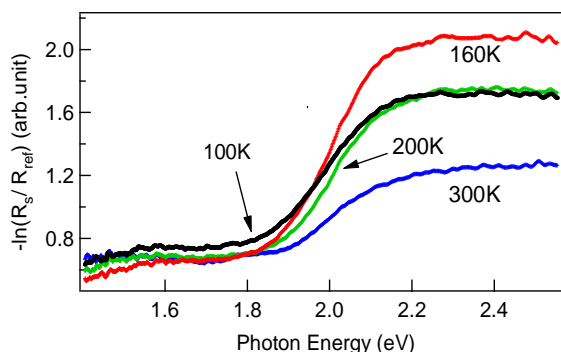


図 4 $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)$ の拡散反射スペクトルの温度依存性

次に磁化率の光照射効果を示す。図 5 に 10K における光照射下での HS 割合 (γ_{HS}) の生成過程を

示す。ここで、HS 割合とは T を用いて見積もった量で、一分子中の HS 状態にある Fe^{2+} の個数を表している。10K で試料に光を照射すると、どの波長の光でも HS 割合は増加した。これは光照射によって Fe^{2+} のスピン状態が LS 状態から HS 状態へと転移していることを示している。表 1 に励起光の照射条件と最終的な HS 割合を示す。生成される光誘起状態の HS 割合は照射光のエネルギーによって異なり、2.0 eV 以下の光ではほぼ $\text{HS}=1$ となっている。特に 1.83 eV の光では他の光の半分の強度で効率よくスピントランスを起こすことができている。

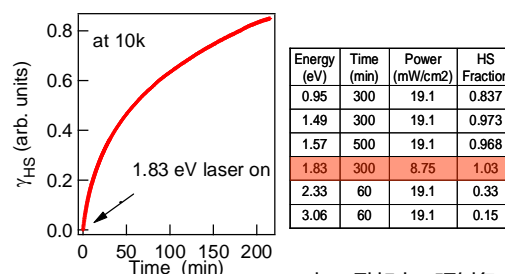


表 1 励起光の照射条件と生成された光誘起状態の HS 割合

図 5 10K で $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)$ に 1.83 eV の光を照射した時の HS 割合の時間変化

図 6 に 10K で生成した光誘起状態の HS 割合の温度依存性を示す。10K から 1 K/min で温度を上げていくと、いずれの波長の光で生成された光誘起状態の HS 割合も 40K から減少し始め、70K では励起前の状態に完全に緩和している。70K 以上では 10K と同じ強度の光を照射しても光誘起 HS 状態は生成することができなかった。1.83 eV で生成された光誘起 HS 状態は Plateau と同じ HS 割合である。X 線構造解析から 2.48 eV で生成した光誘起 HS 状態が $\text{Fe}2$ のみであったことから [5]、この状態も $\text{Fe}2$ のみが完全にスピントランスしていると考えられる。

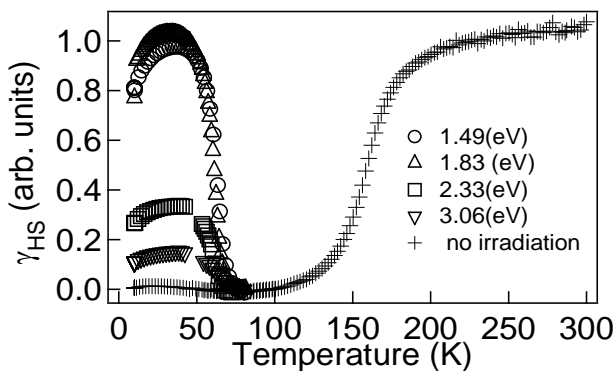


図 6 10K にて各光で生成された $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ の光誘起状態のHS割合の温度変化。(+)は光照射していない時の温度変化。

図 7 に 10 K での拡散反射スペクトルと各エネルギーの光で生成された光誘起状態のHS割合を示す。この図から光スピン転移の効率が低かった 2.0 eV 以上の光は吸収が高く、逆に効率が高かった 2.0 eV 以下の光は吸収が低いことがわかる。これは、吸収の大きい高エネルギー側の光では試料の表面しかスピン転移させず、吸収の少ない 2.0 eV 以下の光では結晶全体を転移させることができたためだと考えられる。

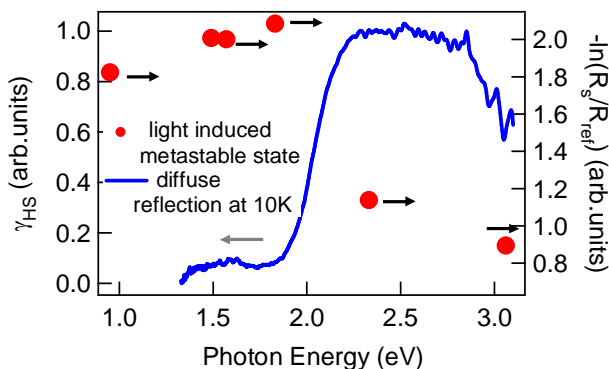


図 7 10K での拡散反射スペクトルと光誘起 HS 状態の励起波長依存性

また J. F. Letard らは、似た配位子を持つ SCO 錯体において、相転移温度が高いほど、光誘起状態を生成できる温度は低くなると提唱している [6]。Fe2 は相転移温度が 160K で、光誘起状態は 70K 以上で生成できなかった。同じ配位子を持つ

Fe4 の温度転移は 380K で、Fe2 のそれと比べて十分高いことから、Fe4 の光誘起状態は極低温においてのみ生成が可能であると考えられる。

4.まとめと今後の展望

複核 SCO 錯体 $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ の光誘起状態には励起波長依存性があり、1.84 eV の光では Fe2 を完全に HS へ転移させることができた。これは拡散反射スペクトルと比較すると、2.0 eV 以下の励起光では吸収が低いいため、結晶全体を転移させることができたと考えられる。また、Fe2 のスピン転移の温度依存性と光誘起状態の温度依存性から、Fe4 の光誘起スピン転移は極低温でのみ観測されることが期待される。

今後は、反射系を用いて極低温で光照射による Fe4 のスピン転移を観測する。Fe2 と Fe4 の光誘起状態の生成緩和ダイナミクスを測定することにより、分子間や分子内の相互作用どうなっているか調べていきたいと考えている。

参考文献

- [1] Andreas Hauser, Top Curr Chem 234, 155 (2004)
- [2] Y. Ogawa, et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 3181(2000)
- [3] N. Ould Moussa, et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 107205 (2005)
- [4] M. Nihei et al, Angew. Chem. Int. Ed **44**, 6484(2005)
- [5] H. Oshio, PDSTM2006
- [6] J. F. Letard et al, Chem. Eur. J **11**, 4582-4589 (2005)