

# スピントスオーバー錯体 $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{PF}_6)_2$ における光照射効果と緩和ダイナミクス

京大院理<sup>A</sup>, LCC CNRS<sup>B</sup>, Institute de Physique de Rennes CNRS<sup>C</sup>, 京大 iCeMS<sup>D</sup>  
江口輝<sup>A</sup>, 渡辺浩<sup>A</sup>, 西原大志<sup>A</sup>, Nicolas Brefuel<sup>B</sup>, Eric Collet<sup>C</sup>, 田中耕一郎<sup>A,D</sup>

## Light irradiation effect and Relaxation Dynamics in spin crossover complex $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{PF}_6)_2$

Department of Physics Kyoto University<sup>A</sup>, LCC CNRS<sup>B</sup>,  
Institute de Physique de Rennes CNRS<sup>C</sup>, iCeMS Kyoto University<sup>D</sup>  
A. Eguchi<sup>A</sup>, H. Watanabe<sup>A</sup>, T. Nishihara<sup>A</sup>, N. Brefuel<sup>B</sup>, E. Collet<sup>C</sup>, K. Tanaka<sup>A,D</sup>

### Abstract

Two step relaxation from the photo-induced high spin (PIHS) state has been observed in two step spin-crossover complex  $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{PF}_6)_2$  by measuring the magnetic susceptibility. We have found there exists high spin (HS) - low spin (LS) ordering in the relaxation process by measuring the X-ray diffraction and infrared absorption. We can control the relaxation dynamics by changing the intensity of the pump light. Antiferromagnetic-like interaction may play a key role in making HS-LS ordering.

### 1. 序論

鉄二価スピントスオーバー (SCO) 錯体は外場や分子間の相互作用により中心の  $\text{Fe}^{2+}$  が  $S=2$  の High Spin (HS) 状態と  $S=0$  の Low Spin (LS) 状態間をスピントスオーバーする錯体である。この2つの状態は光によってもスイッチできることが知られており、この現象を Light Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) と呼ぶ[1]。

温度変化によるスピントスオーバーには様々な種類がある。特に、二段階のスピントスオーバーを示す SCO 錯体  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$  では中間相で HS-LS の副格子が現れるといった興味深い現象が報告されている[2]。しかしながら、光誘起状態やそこからの緩和過程で HS-LS のオーダーは見つかっていない。

図1に本研究で扱う SCO 錯体  $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{PF}_6)_2$  の HS 割合の温度依存性を示す。この

試料は  $T \sim 170 \text{ K}$  と  $T \sim 96 \text{ K}$  で二段階の温度スピントスオーバーを示し、 $96 \text{ K}$  付近での相転移ではヒステリシス ( $T_{1/2} \sim 99 \text{ K}$ ,  $T_{1/2} \sim 94 \text{ K}$ ) を伴った急峻な相転移を示す。このような温度変化の振る舞いから、この試料においても温度変化で HS-LS のオーダーが現れると期

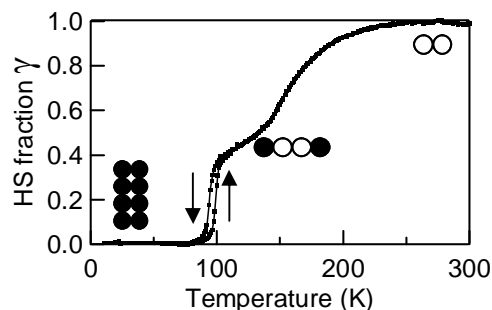


図1  $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{PF}_6)_2$  の HS 割合の温度変化。特徴的な温度領域で unit cell 内のスピントス状態を、白丸を HS、黒丸を LS で表す。

待され、更に、光照射によってHS-LSのオーダーができると期待される。

本研究では、始めにX線構造解析の結果から各温度でのunit cellの特徴を述べる。次に、磁化率測定の結果をもとに、この試料の光誘起HS (PIHS) 状態からの緩和に特異な振る舞いが見られることを示す。また、この振る舞いは励起光の強度を変えることで制御できることを述べる。赤外吸収測定の結果を示し、この現象は温度変化で見られたPlateau領域での状態が関係していることを明らかにする。最後に、これらの現象の起源として、擬似的な反強磁性的相互作用を考え、実験結果を議論する。

## 2. 実験方法

Quantum Design社製の磁気特性測定システム(MPMS2)を用い、磁化率の光照射効果を調べた。照射光はNd:YAGレーザーの二倍高調波(2.33 eV)を用い、光ファイバーを使って試料に照射した。用いた試料の形状は粉末である。

X線構造解析を行い、250 K(HS状態),135 K 84 K(LS状態)の各温度での結晶構造を調べた。

また、各状態を特徴付けるためにBruker Optics社製、顕微 FTIR (VERTEX 80V, HYPERION)を用いて光照射下での単結晶の赤外分光を行った。励起用に用いた光は2.33 eVである。

## 3. 実験結果と考察

図2にX線回折パターンの一部を示す。135 Kではc軸方向のピークの周期がHS状態(250 K)の半分になっている。このことから、unit cellがc軸方向に2倍に広がったことがわかる。

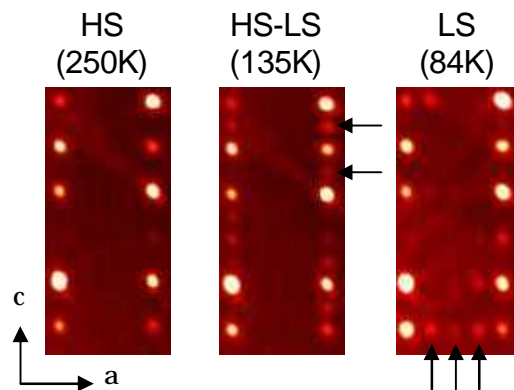


図2 X線回折パターンの一部。矢印は各相で新たに現れたピークを示す。

更に詳細なデータから、この温度ではunit cell内でスピンのLS-HS-HS-LSのオーダーを作っていることがわかった。以下この状態をHS-LS状態とする。この試料では錯体間にLS-HS-HS-LSのオーダーを作るような擬似的な反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。LS状態(84 K)ではa軸方向のピーク周期がHS状態の1/4になっており、unit cellがa軸方向に4倍に広がったことがわかる。このunit cellの変化を図1に黒丸と白丸を使って示す。

10 Kで2.33 eVの光を照射すると、すべてLS状態であったFe<sup>2+</sup>がほぼすべてPIHS状態へスピン転移した。この状態から光を切った後、1 K/minで昇温した。図3に10 Kで生成した光誘起状態のHS割合の温度依存性を示す。25 K付近からHS割合は減少し、30 K~50 Kと60 K~65 Kの2箇所大きく減少した。挿入図にHS割合の温度微分を示す。40 Kと61 Kの2箇所微分値が極小値を取っており、この2つの温度でHS割合が急激に減少していることがわかる。

図4に40 KでのPIHS状態の生成緩和ダイナミクスの強度依存性を示す。2.33 eVの光を20,24,97 mW/cm<sup>2</sup>の各強度で照射するとHS割合が増加した。励起強度が強い程、増加の

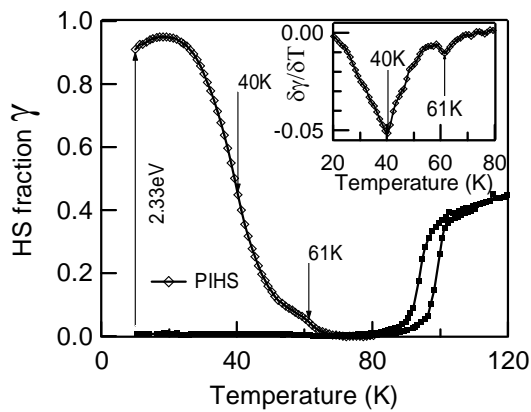


図 3 10 K で生成された  $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{PF}_6)_2$  の PIHS 状態の HS 割合の変化。菱形は PIHS 状態からの昇温過程、黒四角は光を当てないときの温度変化を表す。挿入図は温度による微分を示す。

割合は多くなっている。その後、同じ HS 割合 (0.7) に達したところで光照射をやめ、そこからの HS 割合の変化を測定した。光照射を止めた直後、HS 割合は急な減少を示すが、200 min を越えても 0 へ緩和しない長寿命の HS 成分が残る二段階の緩和を示した。長寿命成分は励起強度が弱く、長い時間かけて生成するほど多くなっている。

図 5 に赤外吸収スペクトルの温度変化と PIHS 状態からの時間変化を示す。縦方向の破線で示したピークを持つ吸収帯は HS 状態

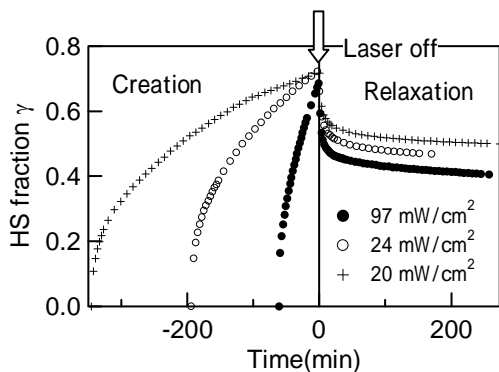


図 4 40 K における生成緩和ダイナミクスの励起強度依存性。時間原点は Laser を切った時刻である。

(260 K) から温度が下がるにつれて強度が減少しているため、HS 状態特有の吸収帯と考えられる。一方、縦方向の点線で示したピークを持つ吸収帯は HS 状態から、温度が下がるにつれて強度が増加しているため、LS 状態特有の吸収帯と考えられる。更に、\* の付いた吸収帯は HS-LS 状態から LS 状態へ転移すると同時に分裂する。

この試料に 10 K で 2.33 eV の光を照射すると、LS 状態特有の吸収帯が消失し、HS 状態特有の吸収帯が現れ、HS 状態と同じスペクトルになった。このことから、PIHS 状態は HS 状態と同じであると考えられる。この状態から、20 K に昇温し、光を切って 1 sec 経つと、HS 状態特有の吸収帯が減少し、HS-LS 状態と同じスペクトルになった。その後、\* の付いた吸収帯が分裂し、4 時間程度で LS 状態のスペクトルへと変化した。

以上のことから、この試料の光誘起過程と緩和過程は次のように考えられる。まず LS 状態に 2.33 eV の光を照射すると、HS 状態が生成される。続いて光を切ると直ちに HS-LS 状態へと緩和し、その後、数時間かけて LS 状態へと緩和する。

X 線構造解析の結果から、この試料には擬似的な反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。このような試料では、HS 状態よりも、LS-HS-HS-LS のように並んだ方がエネルギー的に安定と考えられる。そのため、40 K で HS-LS 状態は準安定状態となっていると考えられる。結果、すべての  $\text{Fe}^{2+}$  が HS である PIHS 状態から HS-LS 状態への緩和は速く起こり、LS-HS-HS-LS のオーダーのできている HS-LS 状態は長時間かけて LS 状態へと緩和したと考えられる。磁化率測定で見られた長

寿命成分は光誘起スピン転移と熱緩和の競合により、LS-HS-HS-LS のオーダーが部分的にできたため、緩和の遅いHS成分ができたと考えられる。励起強度依存性は、生成速度の変化によって、光誘起スピン転移と熱緩和のバランスが変化し、長寿命であるLS-HS-HS-LSオーダーの作られる量が変化したため、長寿命成分の大きさが変化したと考えられる。68 KがHS-LS状態になっていることや、磁化率測定と、赤外吸収測定でHS状態の緩和の時間スケールが異なっていることは、伝導型クライオスタットを用いたため、試料温度が正確に測れていなかったためと考えられる。

#### 4. まとめと今後の展望

SCO 錯体 $[\text{FeH}_2 \text{L}^{2-\text{Me}}](\text{PF}_6)_2$  の PIHS 状態からの緩和過程で二段階の緩和が見られた。この緩和過程では、励起光を切った直後の急

激に緩和する成分と 200 min を超えても緩和しない長寿命成分の 2 成分の緩和が存在する。X 線構造解析の結果と赤外吸収測定の結果から、励起光を切った直後、LS-HS-HS-LS のオーダーができていたことがわかった。励起強度を変えると長寿命成分を制御できる。この現象には、錯体間の擬似的な反強磁性的な相互作用が関係していると予想される。

今後は励起強度依存性や励起の温度依存性を赤外領域で調べることで、協同性と光誘起の関係を明らかにしていきたいと考えている。

#### 参考文献

- [1] A. Hauser, *Top. Cur. Chem.*, **234**, 155 (2004).
- [2] N. Huby et al., *Phys. Rev. B.* **69**, 020101(R) (2004)

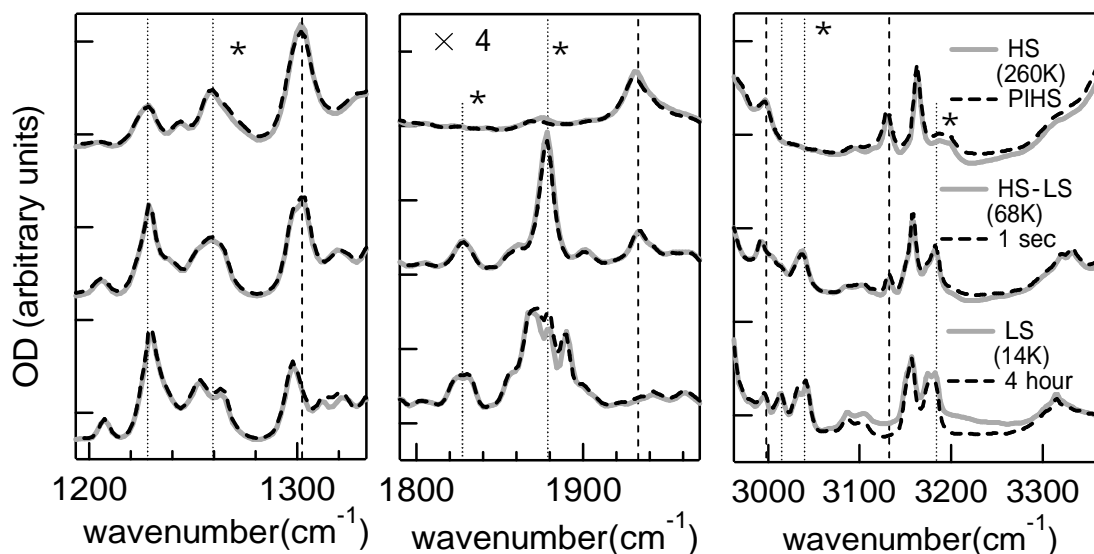


図5 赤外吸収スペクトル。実線スペクトルは温度変化、破線スペクトルはPIHS状態からの緩和過程のスペクトル。2番目のスペクトルは4倍に拡大している。縦の破線はHS状態特有のピーク、点線はLS状態特有のピーク、\*はLS状態で分裂を起こすピークを示す。