

1B14

ピコ秒時間分解 XAFS を用いた Fe(II) スピントロソオーバー錯体における 光誘起スピン転移・構造変化ダイナミクスの研究

(KEK・PF¹, ERATO・JST², 東工大院・理工³, 東大・新領域⁴, APS⁵, 自然科学研究機構⁶)

○野澤俊介^{1,2}, 佐藤篤志^{1,2,3}, 一柳光平^{1,4}, Chollet Matthieu^{3,5},

富田文菜^{2,3}, 藤井浩⁶, 足立伸一^{1,2}, 腰原伸也^{2,3}

はじめに

鉄(二価)錯体は電子状態、磁性、そして結晶構造におけるダイナミクスが強く結び付いており、近年、外部要因によって低スピン(LS)基底状態から高スピン(HS)励起状態へのスピン転移を示すスピントロソオーバー(SC)について、特に精力的に研究が行われている^[1]。HS 励起状態から LS 基底状態への緩和ダイナミクスの研究は基礎物性の理解のみならず、長寿命の HS 状態を持つ分子の設計においても重要であり、磁気記憶装置や双安定デバイスの開発に貢献することが期待される。また超高速スピン転移現象を用いたナノスケールでの機能素子といった新しい技術も提案されており、このような研究において、より短い時間スケールでの局所的なスピン状態・電子状態・構造の情報を得ることは必要不可欠である。

水溶液中において $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ は LS 状態であるが、光誘起によって励起スピン状態がトラップされる過程により、HS 状態を光学的に引き起こすことが可能であると示唆されている^[2]。超短パルスレーザーを用いた光学測定では、光励起後、準安定状態を経てサブピコ秒で HS 状態に至り、 $t_{\text{HS}} = 0.7 \text{ ns}$ で LS 状態に緩和すると考えられているが、そのスピン状態や分子構造について直接的な情報は得られていない。

放射光を用いた XAFS 実験は元素選択性に優れ、吸収元素周りの局所的な情報を与えるため、溶液中の錯体分子等の無秩序系においても適応可能な測定手法である。我々は、パルス放射光リング PF-AR に建設された時間分解 X 線実験専用ビームライン NW14A^[3]において、パルス X 線とパルスレーザーを同期させたポンププローブ測定法を XAFS 実験に応用^[4]させることで、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液中におけるピコ秒時間分解 XAFS 実験を行った。この研究により、鉄錯体溶液中の LS 基底状態から HS 励起状態への高速光誘起 SC に起因する、電子・スピン状態変化、および分子構造変化の励起・緩和ダイナミクスについて、直接観測に成功したので報告する。

実験

サンプルは 1,10-フェナントロリン、塩化鉄(II)、製精水から合成された $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液(50mM/l)である。プローブ光であるパルス X 線は Si 分光器で単色化され、エネルギー走査型の蛍光法にて XAFS スペクトルが測定される。ポンプ光としてパルス X 線と同期したフェムト秒レーザー(400nm, 150fs, 50mJ/cm²)を用いた。サンプル溶液はジェットノズルによって厚さ 300 μm の安定な液面に整形され、高強度レーザーからのダメージを防ぐためにマグネットギアポンプによって循環されている。

結果と考察

定常状態で測定された $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液 (LS) の Fe K 端 XAFS スペクトルを、図 1(a) の上部に実線で、レーザー励起後 50ps 後とレーザー励起前の差分スペクトルを、図 1(a) の下部に丸印で示した。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ における Fe 原子には窒素が 6 配位しており、この系における Fe 3d 電子の SC は、配位子場とフント則の競合に起因する。そのため Fe-N 間の結合距離の変化は SC と密接に関係している。丸印の差分スペクトルにおいて 7125eV に見られる正の

ピークは Fe 1s-4p 双極子遷移の増大を表しており、これはレーザー励起後 50ps の HS 励起状態において、Fe-N 間の結合距離が伸びたため Fe4p 軌道と N2p 軌道の重なりが減少し、その結果 Fe4p 軌道の空準位の状態密度が増加したことによる。XAFS スペクトルにおいて 7135eV 以上の EXAFS と呼ばれる振動構造は、配位子による光電子多重散乱の干渉効果を表し、Fe 原子周りの局所的構造情報を与える。差分スペクトルで観測される EXAFS 振動の変調は、主に中心金属である鉄と、第一配位元素である窒素の距離の変化を表す。

図 1(b) は $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の XAFS スペクトルにおいて、エネルギー 7125eV における強度の時間発展をプロットしたものである。その振る舞いは、X線のパルス幅に対応した $\sim 140\text{ps}$ で立ち上がり、 t_{HS} に対応したサブナノ秒で緩和していることがわかる。この時間発展は、光励起による金属-配位子間の結合長の増加によって、結晶場が変化し、それに伴う SC とその緩和に由来している。講演では、この超高速光誘起 SC における、Fe 3d 電子のスピンの状態変化、分子構造変化等について、さらに詳細に議論する予定である。

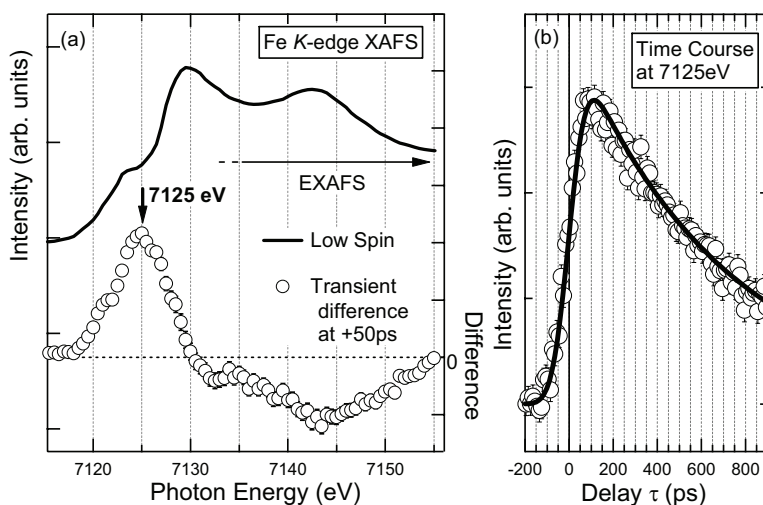


図 1. (a) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の LS 基底状態における XAFS スペクトルと(実線)、レーザー励起後 50ps における過渡吸収差分スペクトル(丸印)。(b) XAFS スペクトルにおいて 7125eV の成分強度における時間発展(丸印)と、ステップ関数を持つ一次減衰関数を、X 線の時間幅で畳み込んだフィッティング結果(実線)。

[1] J. K. McCusker *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 298 (1993).

[2] J. F. Letard *et al.*, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*.

[3] S. Nozawa *et al.*, *J. Synchrotron. Rad.* **14**, 313 (2007).

[4] T. Sato *et al.*, *J. Synchrotron. Rad.* **16**, 110 (2009).