

## Fe-Co 環状四核錯体における可視光及び高輝度 X 線誘起相転移

(筑波大院数物<sup>1</sup>・KEK/CMRC<sup>2</sup>) ○関根 良博<sup>1</sup>・二瓶 雅之<sup>1</sup>・熊井 玲児<sup>2</sup>・中尾 裕則<sup>2</sup>・村上 洋一<sup>2</sup>・大塩 寛紀<sup>1</sup>

Visible light and X-ray Irradiation Induced Phase Transitions  
in a Fe-Co Tetranuclear Complex

(University of Tsukuba<sup>1</sup>, KEK/CMRC<sup>2</sup>) ○Yoshihiro Sekine<sup>1</sup>, Masayuki Nihei<sup>1</sup>, Reiji Kumai<sup>2</sup>, Hironori Nakao<sup>2</sup>, Youichi Murakami<sup>2</sup>, Hiroki Oshio<sup>1</sup>

【序論】 代表的なシアン化物イオン架橋金属多核錯体であるプルシアンブルー類似体は、金属イオン間の磁氣的・電子的相互作用により興味深い物性を示す。なかでも、鉄およびコバルトイオンからなる類似体は、金属イオン間の電子移動が誘起するスピン転移(Electron-transferred-coupled Spin Transition, ETCST)を示し、構造及び電子状態が変化する新たな双安定性化合物として注目を集めている<sup>[1]</sup>。近年、我々は孤立分子であるシアン化物イオン架橋 Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> 環状錯体 ([Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>(tp\*)<sub>2</sub>(bpy\*)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub>·2MeOH (**1**) (tp\* = tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate, bpy\* = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine))が、熱誘起 ETCST 挙動を示し、高温では常磁性 HS 状態([Fe<sup>III</sup><sub>LS2</sub>Co<sup>II</sup><sub>HS2</sub>])を、低温では反磁性 LS 状態([Fe<sup>II</sup><sub>LS2</sub>Co<sup>III</sup><sub>LS2</sub>])を可逆に示すことを報告した(図 1)<sup>[2],[3]</sup>。本研究では、**1** の可視光誘 ETCST について、X 線回折及び X 線吸収スペクトルを測定することで検討した。さらに、**1** が高輝度 X 線照射によって ETCST を示すことを新たに見出した。

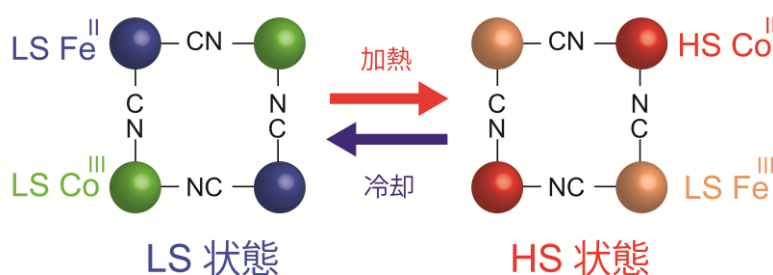


図 1. **1** の熱誘起 ETCST 挙動の電子状態変化

## 【結果と考察】

## &lt;可視光誘起相転移&gt;

**1** は、熱誘起 ETCST 挙動により 2 段階の転移を示す(図 2)。低温での HS・LS 状態間の選択的光スイッチング挙動について検討するため、異なる波長( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $808 \text{ nm}$ )をもつ光を照射した際の磁化率変化を測定した。その結果、いずれの波長においても、LS 状態から HS 状態への光誘起 ETCST 挙動が観測されたが、その変換率は顕著な波長依存性を示した(図 2)。磁化率の値から算出した HS 状態への変換率は、それぞれ 35% ( $532 \text{ nm}$ )及び 100% ( $808 \text{ nm}$ )であった。一方で、HS 状態への  $532 \text{ nm}$  光を照射した結果、LS 状態が 65%生成した。可視光誘起 ETCST 挙動における励起波長依存性は、HS 状態から LS 状態への電子状態の違いに基づく。HS 状態においては Co<sup>II</sup>→Fe<sup>III</sup> 原子価間電荷移動(Intervalence Charge Transfer, IVCT)吸収帯

が 560 nm に、LS 状態においては  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  IVCT 吸収帯が 740 nm に、それぞれ観測される。すなわち、532 nm および 808 nm の光を用いて HS, LS 状態における IVCT 吸収帯を選択的に励起することで、**1** の電子状態と磁性を可逆に変換可能なことを見出した(図 2、挿入図)。

### <高輝度 X 線誘起相転移>

放射光 X 線を用いた XAS 測定のプロセスで、**1** の電子状態が放射光 X 線照射によって変化する特異な現象を見出した。**1** の LS 状態に対して Co K 吸収端に対応する放射光 X 線( $E = 7.725$  keV)を照射したところ、HS 状態の X 線吸収スペクトルへと徐々に変化した。また、X 線照射後の試料を 100 K まで加熱することで、スペクトルはもとの LS 状態のスペクトルへと変化した。すなわち、X 線照射に伴うスペクトル変化は、X 線誘起 ETCST による準安定 HS 状態の生成によるものと考えられる。さらに、**1** の電子状態変化における励起エネルギー依存性について検討した。励起 X 線のエネルギーは、Fe K 吸収端及び Co K 吸収端に対応する 7.129 keV, 7.725 keV 及び 12.40 keV を用いた。その結果、Fe K 吸収端に対応する放射光 X 線を照射した場合には HS 状態が約 48% 生成した。一方で、Co K 吸収端励起に対応する 7.725 keV 以上の放射光 X 線を照射した場合には、LS 状態から HS 状態へ完全に電子状態が変換されることを明らかにした(図 3)。すなわち、これまでに例のないエネルギー依存性を有した高輝度 X 線誘起相転移挙動を新たに見出した。

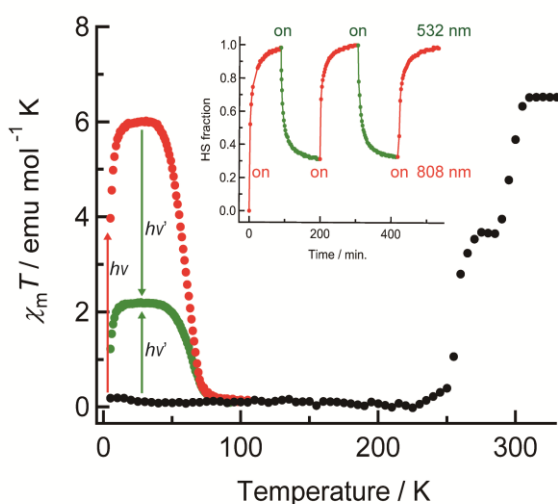


図 2. 熱及び光誘起 ETCST 挙動( $h\nu = 808$  nm,  $h\nu = 532$  nm). 挿入図: 光照射による HS fraction のスイッチング挙動

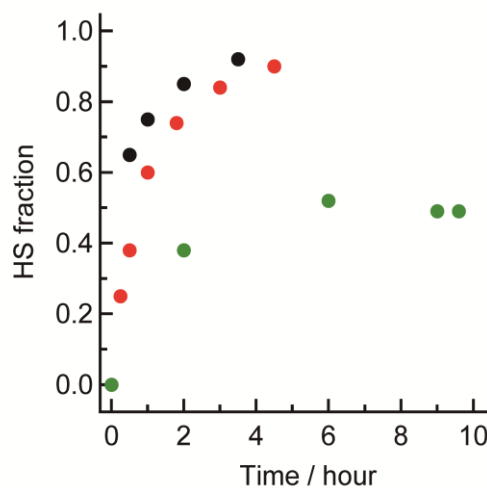


図 3. HS fraction の X 線照射時間変化. (緑:  $E = 7.129$  keV, 赤:  $E = 7.725$  keV, 黒:  $E = 12.40$  keV)

### 【参考文献】

- [1] G. N. Newton, M. Nihei, H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3031.
- [2] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 978.
- [3] M. Nihei, Y. Sekine, Y. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3592.