

ニトロプルシドナトリウム結晶の 光誘起準安定状態における異常な光散乱

(埼玉大理, 埼玉大総合分析セ*) 森岡義幸, ○藤崎裕子, 齋藤英樹*, 和田圭太

【序】 ニトロプルシドナトリウム結晶 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の光誘起準安定状態に関して多くの研究が行われてきた。我々は光学的性質に関する研究を行い、斜方晶系の(001)面に垂直な単結晶板と2枚の偏光子を組み合わせた系がバンドパスフィルタの作用を示すことを見出してそのメカニズムを明らかにした¹⁾。一方、(010)面の結晶板に垂直にレーザー光を照射して準安定状態を生成させた場合には異なる現象が見られる。 $E//c$ 光で準安定状態を生成した後に $E//a$ 及び $E//c$ の白色光で測定した吸収スペクトルを図1に示す。

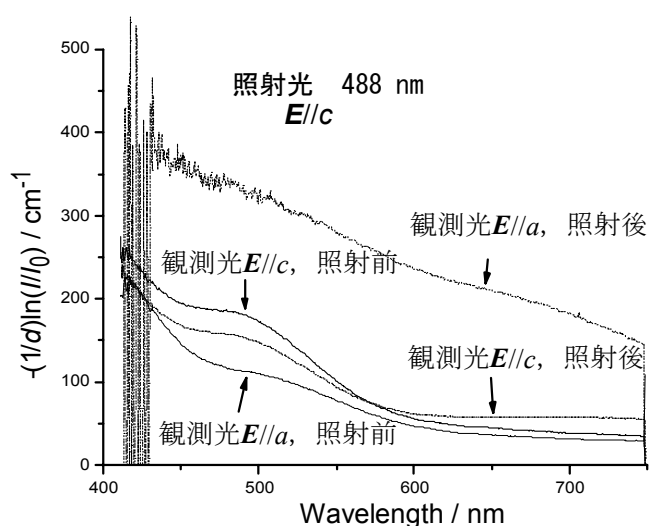


図1 488 nm 光照射前後の $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の偏光スペクトル。

これと類似の実験結果は他のグループによっても報告されており、その顕著な特徴は $E//a$ 光に対してのみ強い吸収があるかのごときスペクトルを示すことである。実際、“顕著なフォトクロミズムをしめす”，と報告されている例もある。我々は1999年の日本化学会春季年会などにおいて、この現象が光散乱によるものと解釈したが²⁾、詳しい研究はまだ行なわれていない。本研究では主として低温下での光学顕微鏡による観察によって、 $E//a$ に対してのみ見られる低い透過率(図1)の原因を調べた。

【実験】 水溶液を序冷することにより a -軸が成長した柱状晶(斜方晶, $D_{2h}^{12} \cdot Pnnm$) が得られる。これを b -軸に垂直に研磨して厚さ 100–150 μm の試料とした。

準安定状態を作るために 77 K で試料に 488 nm を照射した。本研究では光学顕微鏡による観察を行なうが、通常の(顕微鏡用ではない)クライオスタット(Oxford Instruments, DN1754)を用いるため、(1) 20×20×20 mm³ の銅ブロックを用いて試料ホルダーを作り、クライオスタット窓と試料を近づける、(2) クライオスタットの外側に長作動距離対物レンズ(Mitutoyo M Plan Apo SL 50X)を置いて拡大された試料像を形成させる、という方法を用いた。

観測光の偏光ごとにデジタルカメラによって拡大された試料の画像を記録した。

【結果】 図2の写真は 77 K において 488 nm の $E//c$ 偏光により準安定状態を作り，この状態について $E//a$ の白色光を用いて撮影したものである．研磨による傷の他に周期 6~5 μm の周期的に並んだ粒子状の構造が見られる．この構造は $E//c$ 偏光照射による準安定状態生成の前には存在しなかったものであり，また温度を上げるか赤色光を照射すると消滅する．この周期構造が生成した状態では強い光散乱のために透過率が低下する．これが図1で見られる透過率の著しい低下（観測光 $E//a$ ，照射後）に対応する．

図2で示される状態について，フォトクロミズムが関与する場合がある．それは MS2 と呼ばれる準安定状態が存在しているときで，濃青色に着色する．このような場合には光散乱の挙動を明確にするために，一旦 130 K 以上に昇温して MS2 を消し，MS1（と基底状態）を残して温度を下げる³⁾．このような操作により濃青色の着色は消えるが光散乱は残ることから，光散乱とフォトクロミズムは独立の現象とみなせる．

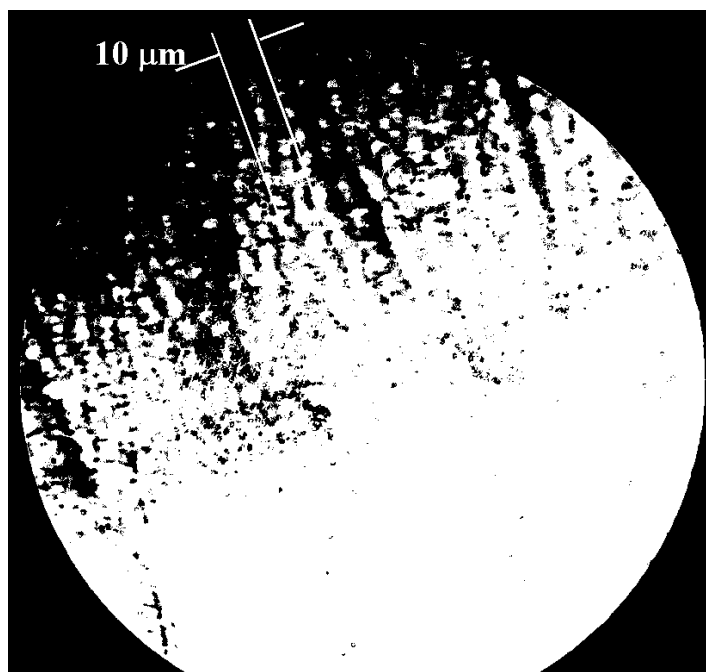


図2 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の顕微鏡画像．77 K.
照射光 $E//c$ ，観測光 $E//a$ ．

図2は μm オーダーの組織構造が自律的に形成されることを示す．この現象について現段階での明確な議論は難しいが，準安定状態分子が高濃度で分布した結果，“準安定状態分子の凝集”または“相変化”が起こり空間的に不均一なパターンが形成される，という可能性が示唆される．今後，“低温下における顕微赤外分光”によって図2に対応する赤外面像が得られれば組織構造の詳しい解明が可能になると予想される．

文献

- (1) Y. Morioka, H. Saitoh and H. Machida, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3517 (2002).
- (2) 鈴木修，森岡義幸，日本化学会第 76 春季年会講演予稿集，p.145 (1999).
- (3) References in (1).