

## スピנקロスオーバー複合体試料の光励起下構造解析 Structural analysis of the spin-crossover hybrid material under photo-irradiation

石川 忠彦<sup>1\*</sup>, 中野 真之介<sup>1</sup>, 西田 大介<sup>1</sup>, 沖本 洋一<sup>1</sup>, 腰原 伸也<sup>1</sup>

佐藤 文菜<sup>2</sup>, 一柳 光平<sup>3</sup>, 深谷 亮<sup>3</sup>, 高橋 一志<sup>4</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学 理学院 化学系, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

<sup>2</sup>自治医科大学 医学部, 〒329-0498 栃木県下野市薬師寺 3311-1

<sup>3</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

<sup>4</sup>神戸大学 大学院理学研究科, 〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1

Tadahiko Ishikawa<sup>1</sup>, Shinnosuke Nakano<sup>1</sup>, Daisuke Nishida<sup>1</sup>,

Ayana Sato<sup>2</sup>, Kohei Ichiyanagi<sup>3</sup>, Ryo Fukaya<sup>3</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Tokyo institute of technology, School of Science, Department of Chemistry,

2-12-1 Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

<sup>2</sup>Jichi medical university, School of Medicine, 3311-1 Yakushiji, Shimotsuke, Tochigi 329-0498, Japan

<sup>3</sup>Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>4</sup>Kobe university, 1-1 Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe 657-8501, Japan

### 1 はじめに

光応答分子を内蔵する結晶中での光誘起準安定状態の制御を試みる事で、新規の光機能性材料開発に繋げる事を目指している。対象試料である  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  は光応答を担うスピנקロスオーバー現象を起こす鉄(III)錯体分子と機能性を担う Ni 錯体分子という役割の違う 2 種類の分子を結晶化した複合材料試料である [1]。本試料は、約 150 K を境としてヒステリシスを伴う相転移を起こし、高温 (HT) 相は、鉄(III)錯体分子が  $S = 5/2$  の高スピン状態、低温 (LT) 相は、鉄(III)錯体分子が  $S = 1/2$  の低スピン状態かつ Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子の二量化によるスピナー重項となり、結晶中の 2 種類の分子の磁性状態が結晶構造変化により同時に変化する事が特徴である。ヘリウム温度での光照射により、スピנקロスオーバー錯体特有の Light induced excited spin state trapping (LIESST) 現象が起こる事が報告されており、温度変化だけで無く、鉄(III)錯体分子が光応答して体積を変える事により、いわば結晶に内蔵された光スイッチの役割を果たして結晶構造変化が起きていることで興味を持たれている。我々は本対象試料において、励起波長を変える事により、異なる構造を持つ光誘起準安定状態の存在を示唆する結果を、帯磁率および赤外反射率測定から得ており、その構造の違いについての詳細を得る事が、この複合材料試料特有の光誘起構造変化のメカニズムを理解する為に重要であると考え、本研究課題の目的としている。

### 2 実験

光励起前後の結晶構造の詳細を知るために、BL-8A に備え付けの湾曲型の大型イメージングプレート検出器を用いた X 線回折像測定をおこなった。励

起光の侵入長に対して試料の大きさの比を小さくするために、対象物質の単結晶試料のうち、10 μm 程度以下の薄い試料を選別して用いた。選別した単結晶試料は、ガラスキャピラリーチューブの先に接着剤を用いて固定し、測定に用いた。

光照射前後の構造を知るためには通常の回折像測定の設定に加えて、試料への光照射をハッチ外から制御出来る光学系を回折測定系の邪魔にならないように設置する必要がある。このため、532 nm 及び 850 nm のレーザー光源及びその集光光学系を BL-8A のハッチ内に持ち込み、常に試料上に焦点を結ぶように設置した。励起光の光路上にはシャッターを設置し、ハッチ外から励起光の照射の有無を制御できるようにした。

また対象試料は、約 50 K 以下の低温では、微弱な光照射で LIESST 現象が起こる。従って、試料を低温に冷やしている間は、励起光照射以外の光の照射を完全に遮蔽する必要がある。そこで、試料周りを常に暗状態に出来るように、外部からの光の遮蔽を厳重におこなった。

### 3 結果および考察

まず、室温で試料選別のための回折像撮影を行い、良好な回折像を得られる試料を選び、備え付けの冷却ガス吹付型のクライオスタットを用いて温度制御した。290 K での構造解析を目的とした一連の回折像撮影を行い、構造が解けること、および過去の文献と矛盾の無い事を確認した。

次にハッチ内の照明及び試料周りの遮蔽について再確認を行ったのち、試料温度を暗状態のまま下げ転移温度をまたいで低温相状態となる 30 K に安定させ、回折像測定をおこなった。この回折像写真を用

いた構造解析を行ったところ、回折ピークの指数付けは出来たものの、結晶構造をうまく解く事が当初は出来なかった。そこで LIESST 状態が熱緩和すると確認した温度よりも十分に高い温度である 65 K に昇温したところ、過去の文献と矛盾しない結果が得られた(表 1)。このことから、イメージングプレートでの消去用ランプによる光励起が原因であると推定し、遮蔽の改善をした。

表 1: 暗状態での中心 Fe と隣接原子の距離 (単位はÅ)

	Ref.[1]		This study	
	273 K(HT)	105 K(LT)	300 K(HT)	65 K(LT)
Fe-N1	2.134(5)	1.985(7)	2.139(8)	1.993(9)
Fe-N2	2.120(5)	1.970(8)	2.116(8)	1.98(1)
Fe-N3	2.131(5)	1.985(8)	2.11(1)	2.00(1)
Fe-N4	2.113(5)	1.966(8)	2.106(8)	1.98(1)
Fe-O1	1.905(5)	1.865(7)	1.901(6)	1.869(7)
Fe-O2	1.907(5)	1.867(7)	1.910(9)	1.87(1)

次に試料を暗状態かつ 30 K に保ち、光励起後の構造解析を試みた。850 nm 連続光レーザーで試料を回しながら 20 分間光励起を行ったところ、回折像の変化が観測された。次に、再び暗状態のまま試料を 30 K に下げた後、532 nm 励起についても試みたところ、こちらも構造解析に成功した。定常状態での結果と比較すると光励起後の構造については、R 値などの点でまだ満足の行くデータとは言えないかもしれないが、両波長ともに光励起後の構造を初めて観測する事が出来たと考えている。

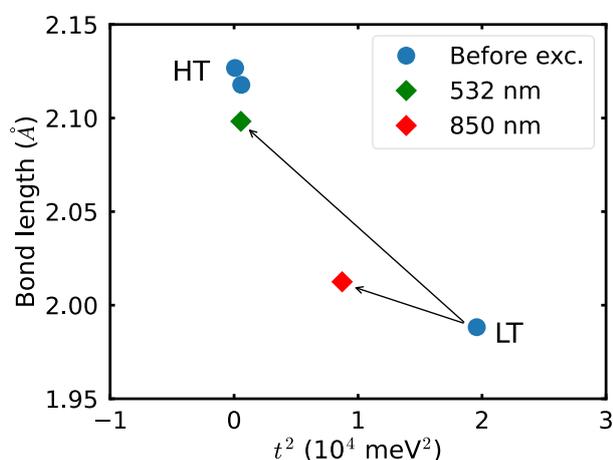


図 1. 得られた結晶構造から計算した  $\text{Ni(dmit)}_2$  二量体の重なり積分 ( $t$ ) と  $\text{Fe(Iqsal)}_2$  分子内の Fe と N イオン間距離の関係。

図 1 に、得られた結晶構造の特徴をまとめた。横軸は  $\text{Ni(dmit)}_2$  二量体内での分子間の重なり積分の大きさを表しており、大きいほど二量化度が高い事を表している。縦軸は  $\text{Fe(Iqsal)}_2$  分子内での中心 Fe イオンと配位子の N イオンとの距離の平均値を表しており、HT 相では長く、LT 相では短くなっている。

$\text{Fe(Iqsal)}_2$  が、HT 相では高スピン状態であること、LT 相では低スピン状態である事を示している。532 nm 励起後の構造は、高温相の構造の特徴を有しており、従来の LIESST 現象と同様の構造変化が起きたと考える事が出来るが、850 nm 励起後の構造は、低温相の構造に比べて二量化が緩んだが、高温相とは異なる構造的特徴をもっており、本複合試料特有の光誘起準安定状態であると考えられる。この光誘起相の構造の違いの現れる原因及び特徴についての考察を更に続ける計画である。

#### 4 まとめ

スピנקロスオーバー複合体試料である  $[\text{Fe(Iqsal)}_2][\text{Ni(dmit)}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の光励起前後の構造変化を観測し、励起波長による構造の違いを明らかにした。本試料のような光スイッチを内蔵した光機能性材料の開発指針に対して重要な知見が得られたと考えている。

#### 謝辞

本研究は科学研究費補助金 (18H05208) の支援によって行われた。

#### 参考文献

- [1] K. Fukuroi, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, and H. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 1983 (2014).

\* tishi@chem.titech.ac.jp