

## スピנקロスオーバー複合体試料における X 線誘起励起スピントラップ状態 Hard X-ray induced excited spin state trapping in spin-crossover hybrid material

高橋 一志<sup>1\*</sup>, 東亮介<sup>1</sup>, 松本一樹<sup>1</sup>, 中野真之介<sup>2</sup>, 高橋良弥<sup>2</sup>, 石川忠彦<sup>2</sup>,  
沖本洋一<sup>2</sup>, 腰原伸也<sup>2</sup>, 横山利彦<sup>3</sup>, 一柳光平<sup>4</sup>, 深谷亮<sup>4</sup>, 野澤俊介<sup>4</sup>

<sup>1</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

<sup>2</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>3</sup>分子科学研究所, 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

<sup>4</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

Kazuyuki Takahashi<sup>1</sup>, Atsuhiko Miyawaki<sup>1</sup>, Kazuki Matsumoto<sup>1</sup>, Shinnosuke Nakano<sup>2</sup>,  
Ryoya Takahashi<sup>2</sup>, Tadahiko Ishikawa<sup>2</sup>, Yoichi Okimoto<sup>2</sup>, Shinya Koshihara<sup>2</sup>,  
Toshihiko Yokoyama<sup>3</sup>, Kohei Ichiyangi<sup>4</sup>, Ryo Fukaya<sup>4</sup>, Shunsuke Nozawa<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kobe university, 1-1 Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe 657-8501, Japan

<sup>2</sup>Tokyo institute of technology, School of Science, Department of Chemistry, 2-12-1 Oh-okayama,  
Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

<sup>3</sup>Institute of Molecular Science, 38, Myodaiji-cho, Okazaki, Aichi, 444-8585, Japan

<sup>4</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho,  
Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

### 1 はじめに

[Fe(Iqsal)<sub>2</sub>][Ni(dmit)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O は光応答を担うスピנקロスオーバー (SCO) 現象を起こす Fe(III) 錯体分子と 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]。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、Fe(III) 錯体分子が  $S = 5/2$  の高スピン状態かつ Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子は  $S = 1/2$  を持つ状態。低温 (LT) 相では、Fe(III) 錯体分子が  $S = 1/2$  の低スピン状態に変わり、Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子の持つスピンは、2 つの分子が二量体を形成する事によりスピン一重項となる。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。つまり、Fe(Iqsal)<sub>2</sub> イオンにおいて起こる SCO 現象に伴う分子体積変化が、結晶中における Ni(dmit)<sub>2</sub> イオンの配列変化と密接に結合している。SCO イオンは光励起によりスピン状態を変える事が可能である事が広く知られており、本対象物質は、いわば光応答分子を内蔵する結晶といえる。したがって、このような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期待できる。我々は本対象試料において、励起光照射による Light induced excited spin state trapping (LIESST) 現象が起こる事を報告しており [1]、更に、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た。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ている。そこでこれまで X 線回折測定による精密構造解析により、この光誘起準安定状態の構造について明らかにする事を試みてきた (BL-8A/2019G640) が、細かい構造変化を議論する為には不十分であり、局所構造の

観点から議論する為に X 線吸収スペクトルの観測を試みた。

### 2 実験

測定は、BL-9A においておこなった。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をすり潰して粉末状にしたものを使用した。これを高純度アルミニウム板の上に真空グリースを用いて固定し、装置備え付けの熱伝導型クライオスタットに入れ、蛍光 X 線収量法により X 線吸収スペクトルを測定した。

光照射前後のスペクトル変化を知るためには通常の蛍光法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蛍光法測定系の邪魔にならないように設置する必要があった。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-9A 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。励起用レーザーの切り替えや電源の ON/OFF については、ハッチ外からパソコンで制御出来るようにした。

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った。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、暗状態での X 線吸収スペクトルの温度変化の測定を行った。測定は、Fe 原子および Ni 原子の K 吸収端近傍についてそれぞれ適切なフィルターを用いておこなった。図 1 (a) に、297 K (高温相) および

110 K (低温相)での測定結果のうち Fe 原子 K 吸収端近傍に観測されたプリエッジピーク形状の変化をしめす。このプリエッジピークは、Fe 内殻の 1s 軌道から 3d 軌道への電子遷移に対応する吸収ピークであり、その形状はスピン多重項の影響を強く反映したものであるために、低スピン状態と高スピン状態で大きく異なる事が報告されている[2]。観測されたピーク形状変化は、本対象物質において、Fe 原子のスピン状態が高スピン状態と低スピン状態の間で変化している事を明確に示しており、X 線吸収スペクトルにおいて従来報告して来た相転移が起きている事を示している。

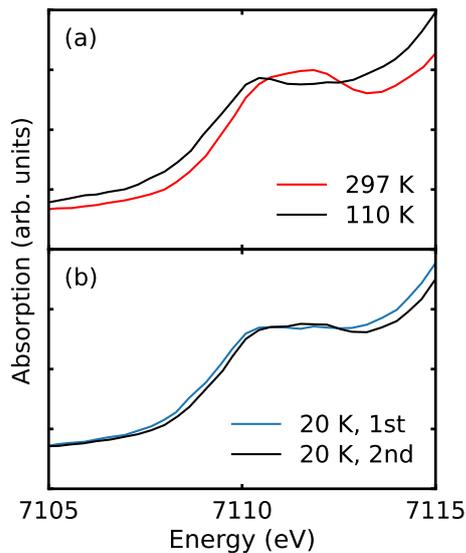


図 1. 高温相(297 K, 赤)と低温相(110 K, 黒)で測定した X 線吸収スペクトル。(b): 21 K において、連続で 2 回測定した X 線吸収スペクトル。

しかし、110 K から更に温度を下げた 20 K にして再度測定を行ったところ、図 1 (b)のようなピーク形状が得られた。110 K と同じ低温相であるにも関わらずピーク形状の変化が見られたことから、連続して 2 回の測定を行い再現性の確認を行ったため、2 つのスペクトルを示した。図に示すように、連続する 2 回の測定の間にもスペクトル形状の変化が起きている事がわかる。

20 K のスペクトル形状は、297 K のものと 110 K のものの中間の形状であり、20 K では 110 K よりも高スピン状態の割合が大きい、と考えられる。しかしこの結果は、これまでの帯磁率等の温度依存性の実験結果とは明らかに逆の傾向を示しており、矛盾している。連続する 2 回の測定において、スペクトル形状変化は、より高スピン状態の割合が大きくなる方向の変化である事を合わせて考えると、20 K において測定に用いた X 線によって高スピン状態が作られ、その状態が準安定状態として残っている Hard X-ray induced excited spin state trapping (HXIESST)状態が観測されたのだと結論した。このような HXIESST

状態は、これまで Fe(II)の錯体においては報告されており[3]、通常の LIESST 現象と同様に極低温領域において高スピン状態と低スピン状態間のポテンシャル領域を熱励起によって超える事が出来なくなることによって発生すると考えられており、110 K よりも 20 K では高スピン状態の割合が高くなることは、同じ考え方で理解出来る。Fe(III)錯体において HXIESST 現象が発見されたのは本研究が初めてである。

20 K において、当初計画していた光照射後の X 線吸収スペクトル測定も行って見たが、532 nm 及び 850 nm 励起ともに、残念ながら有意な光誘起スペクトル変化は観測されなかった。この事は、励起光の侵入長と X 線の侵入長では後者の方が長いために、HXIESST の効果は LIESST の効果よりも大きいと考えられるために、励起光照射前に鉄イオンのスピン状態が既に変わってしまっていたと考える事で理解出来る。したがって、当初目的である光照射下の局所構造を得る為には、より慎重な実験条件の選定が必要であり、今回の測定では達成する事が出来なかった。

#### 4 まとめ

スピנקロスオーバー複合体試料である  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の光励起前後の局所構造変化を観測する目的で、X 線吸収スペクトル測定を行い、Fe(III)錯体では初めてとなる HXIESST 現象を発見した。光励起による構造変化の検証については、今後の検討が必要という結果となった。

#### 謝辞

本研究は科学研究費補助金 (18H05208, 19K05402, 21K03427) 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).
- [2] T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6297 (1997).
- [3] G. Vankó, F. Renz, G. Molnár, T. Neisius, and S. Kárpáti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5306 (2007).

#### 成果

- [1] 石川忠彦, 中野真之介, 高橋良弥, 田久保耕, 沖本洋一, 腰原伸也, 宮脇敦大, 松本一樹, 高橋一志, 横山利彦, 一柳光平, 深谷亮, 佐藤文菜, “放射光 X 線を用いた構造解析によるスピנקロスオーバー複合体試料における X 線誘起スピנקロスオーバー現象の発見”, 日本物理学会 第77回年次大会, 2022年3月.

\* ktaka@crystal.kobe-u.ac.jp