

## Characterization of Electronic States in Cyanide-bridged Fe-Co Tetranuclear Complexes by X-ray Absorption Spectroscopy

二瓶雅之<sup>1</sup>, 関根良博<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>

<sup>1</sup>筑波大学数理物質系、〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

<sup>2</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 つくば市大穂 1-1

### 1 はじめに

鉄イオンとコバルトイオンがシアン化物イオンで架橋されたバルク化合物であるプルシアンブルー類似体は、シアン化物イオンを介した電子的・磁氣的相互作用により興味深い物性を示す。中でも、低温における光誘起磁化は、光による磁性スイッチの観点から注目を集めている。一方、シアン化物イオン架橋 Fe-Co 多核錯体は、プルシアンブルー類似体のユニット構造をもつ孤立分子であり、その柔軟な構造と電子状態に基づき、多様な物性を示す。我々は、鉄イオンとコバルトイオンからなる環状四核錯体  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{L}1)_2(\text{L}2)_4](\text{PF}_6)_2$  (1: L1 = tris(dimethylpyrazolyl)borohydride, L2 = bipyridine; 2: L1 = tris(pyrazolyl)borohydride, L2 = di-*t*-Bu-bipyridine; 3: L1 = tris(dimethylpyrazolyl)borohydride, L2 = di-*t*-Bu-bipyridine) が、置換基のわずかな違いにより全く異なる電子状態を示すことを明らかにしてきた[1]-[3]。特に、錯体 3 は、温度により常磁性 HS 状態 ( $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}_2}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}_2}]$ ) と反磁性 LS 状態 ( $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}_2}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}_2}]$ ) を可逆に示すと共に、低温における 808 nm 照射により LS 状態から HS 状態への光磁性変換を示す事を見出した。本研究では、錯体 1-3 の電子状態をより詳細に明らかにすることを目的とし、X 線吸収スペクトル測定を行った。

### 2 実験

錯体 1-3 の単結晶をすりつぶし、キャピラリーに封入したものを X 線吸収スペクトル測定試料として用いた。測定はビームライン 8A にて行い、測定法としては、透過法をもちいた。また、測定エネルギー範囲は Co K 端の前後(7.70-7.75 keV)、測定温度は 10-330 K の範囲で行った。

### 3 結果および考察

錯体 1-3 の X 線吸収スペクトルを図 2 に示す。錯体 1 は、全ての測定温度範囲で  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  状態に特徴的なスペクトルを示した。これは、1 が常磁性 HS 状態 ( $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}_2}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}_2}]$ ) を示すことに対応する。錯体 2 においては、 $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}$  状態に帰属されるスペクトルを示し、温度依存性を示さなかった。すなわち、錯体 2 は、全ての温度範囲で反磁性 LS 状態 ( $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}_2}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}_2}]$ ) を示すと考えられる。一方、錯体 3 のスペクトルは、顕著な温度依存性を示した。100 K においては錯体 1 と同様の  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}$  状態に帰属され

るスペクトルを示すのに対し、330 K においては  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  状態に対応するスペクトルを示した。これは、錯体 3 における熱誘起電子移動共役スピン転移による、LS 状態から HS 状態への変換を示していると考えられる。

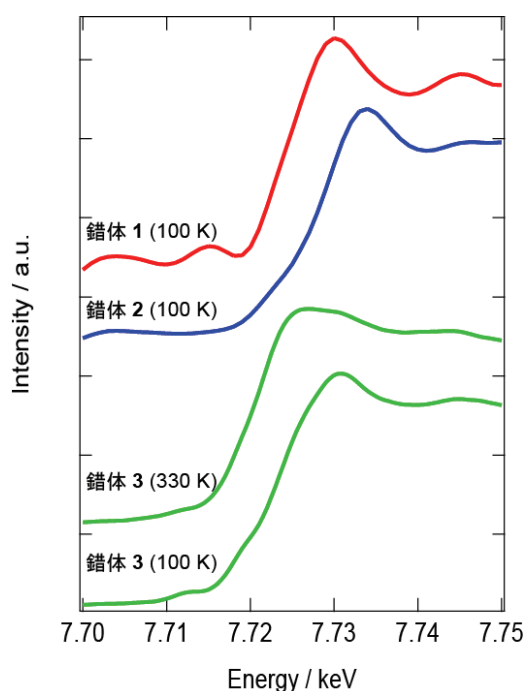


図 1 : 錯体 1-3 の X 線吸収スペクトル。

### 4 まとめ

以上より、本研究では、X 線吸収スペクトル測定により、Fe-Co 四核錯体の電子状態について明らかにした。その結果、錯体 3 が反磁性 LS 状態と常磁性 HS 状態を熱により可逆に示すことを明らかにした。

### 参考文献

- [1] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, Chem. Lett. 39, 978 (2010).
- [2] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, J. Am. Chem. Soc. 133, 3592 (2011).
- [3] G. N. Newton, M. Nihei, H. Oshio, Eur. J. Inorg. Chem. 2011, 3031-3042.

\* oshio@chem.tsukuba.ac.jp