

シアン化物イオン架橋鉄-コバルト四核錯体における X 線誘起相転移 X-ray Induced Phase Transition in a Cyanide-bridged Fe-Co Molecular Square

二瓶雅之¹, 関根良博¹, 熊井玲児², 中尾裕則², 村上洋一², 大塩寛紀^{1*}

¹筑波大学数理物質系, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Masayuki Nihei¹, Yoshihiro Sekine¹, Reiji Kumai², Hironori Nakao², Youichi Murakami² and Hiroki Oshio^{1,*}

¹Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8571, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

シアン化物イオン架橋異核金属多核錯体は、金属イオン間の電子的相互作用により特異な性質を示す。我々は、鉄イオンとコバルトイオンからなるシアン化物イオン架橋環状四核錯体 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{tp}^*)_2(\text{bpy}^*)_4](\text{PF}_6)_2$ (**1**) ($\text{tp}^* = \text{tris}(\text{dimethylpyrazolyl})\text{-borohydride}$, $\text{bpy}^* = \text{di-}t\text{-Bu-bipyridine}$)が、熱及び可視光照射により電子移動共役スピン転移 (Electron Transfer-coupled Spin Transition, ETCST)を示すことを報告してきた[1][2]。本研究では、ETCSTを誘起する外部刺激として放射光 X 線を照射した際の錯体 **1** の電子状態変化について、X 線吸収スペクトル (X-ray absorption spectrum, XAS)測定により検討した[3]。

2 実験

XAS 測定試料は、錯体 **1** の単結晶をガラスキャピラリー上にマウントしたものを用いた。BL-8A にシリコンドリフト検出器を設置し、蛍光法により測定した。測定エネルギー範囲は 7.70-7.75 keV、測定温度は 15 K、照射実験に用いる放射光 X 線のエネルギーとしては 12.40 keV、および鉄とコバルトの K 吸収端に対応する 7.125 keV と 7.725 keV を用いた。

3 結果および考察

錯体 **1** に 7.725 keV の X 線を 15 K で照射した際の、Co K 端吸収スペクトル変化を図 1 左に示す。X 線照射前においては、7.724 keV に吸収端をもつ吸収が観測された。これは、高スピン Co(II)イオンに典型的な値であり、錯体 **1** が 15 K で $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2]$ で表される low-spin (LS)状態を示すことを示している。7.725 keV の X 線を照射することにより、吸収端は徐々に低エネルギー側へとシフトした。これは、高スピン Co(II)から低スピン Co(III)への変化を示している。すなわち、錯体 **1** は X 線照射に誘起された ETCST 挙動により、LS 状態から $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2]$ で表される high-spin (HS)状態へと変化することがわかった。次に、X 線誘起 ETCST 挙動における照射 X 線のエネルギー依存性について検討した。その結果、Co K 端に対応する 7.725 keV、及びより高エネルギー

(12.40 keV)の X 線を照射した際には、LS 状態から HS 状態へほぼ 100%変換されるのに対して、Fe K 端に対応する 7.129 keV の X 線照射では 50%程度しか変換されなかった(図 1 右)。これは、Fe 核を励起した際に生成する励起状態において、金属イオン間電子移動の効率が低いためと考えられる。すなわち、ヘテロメタルからなる錯体 **1** において、金属イオンを選択的に励起することで ETCST 挙動が顕著に変化することを明らかにした。

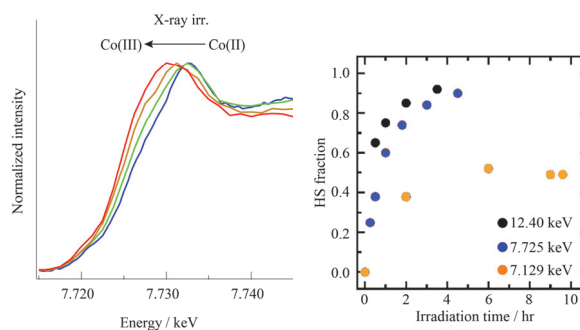


図 1 : (左) 錯体 **1** に 7.725 keV の X 線を照射した際の Co K 端吸収スペクトル変化. (右) 7.129 (黄)、7.725 (青)、12.40 (黒) keV の X 線を照射した際の HS 分率の時間変化.

4 まとめ

本研究では、錯体 **1** においてこれまでに例の無い X 線誘起 ETCST 現象を見出した。さらに、X 線誘起相転移としては非常に珍しい顕著なエネルギー依存性について明らかにした。

参考文献

- [1] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3592 (2011).
- [2] G. N. Newton, M. Nihei, H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3031 (2011).
- [3] Y. Sekine, M. Nihei, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *Chem. Commun.* **50**, 4050 (2014).

* oshio@chem.tsukuba.ac.jp