



## 鉄系スピנקロスオーバー錯体の局所構造解析

高橋一志<sup>1</sup>, 上村洋平<sup>2</sup>, 小出明広<sup>2</sup>, 横山利彦<sup>2</sup>

1 神戸大院理, 2 分子研

### 1. 背景と研究目的

近年、スピנקロスオーバー錯体は低スピン(LS)・高スピン(HS)状態の双安定性により、磁気メモリー材料やディスプレイ材料としての応用が期待され、盛んに研究が進められている。申請者らは、スピנקロスオーバー錯体カチオンと常磁性アニオンとの間にハロゲン結合(I⋯S)相互作用を導入した磁性体 $\text{Fe}(\text{Iqsal})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1)を合成し、非磁性-常磁性スイッチングが協同的に起こることを見出した。この錯体に対し5 Kにおいて光照射を行うと、LS状態から光誘起準安定HS状態にトラップされる光誘起スピン転移現象が観測されるが、励起光として532 nmと830 nmを用いた場合の緩和温度が全く異なることが明らかとなった。本研究では、低温光照射XAFS測定による光励起トラップ状態の同定と構造解析を行う前段階として、LS, HS状態のXAFS測定を行うことで各相の構造解析を試みた。

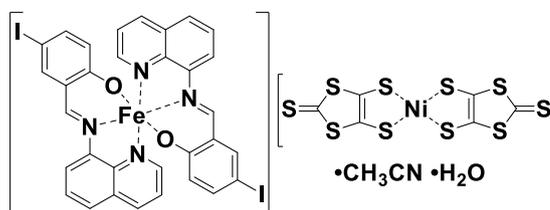


Fig. 1  $\text{Fe}(\text{Iqsal})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

この錯体に対し5 Kにおいて光照射を行うと、LS状態から光誘起準安定HS状態にトラップされる光誘起スピン転移現象が観測されるが、励起光として532 nmと830 nmを用いた場合の緩和温度が全く異なることが明らかとなった。本研究では、低温光照射XAFS測定による光励起トラップ状態の同定と構造解析を行う前段階として、LS, HS状態のXAFS測定を行うことで各相の構造解析を試みた。

### 2. 実験内容

$\text{Fe}(\text{Iqsal})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の Fe, Ni-K 吸収端 XAFS 測定は BL5S1 において透過法または7素子SDDを用いた蛍光X線収量法で行った。透過法の試料はBNで希釈したものを用いた。測定温度は300 K, 10 K などとした。また、他のスピנקロスオーバー錯体や比較測定のため、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{azp})_2]$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{phsal})_2]$  ( $\text{H}_2\text{azp}=2,2'$ -azodiphenol,  $\text{H}_2\text{phsal}=N$ -(2-hydroxyphenyl)salicylaldimine)などのFe-K吸収端XAFS測定も300 K, 10 Kで行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 2 に  $\text{Fe}(\text{Iqsal})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の Fe-K 吸収端 XANES の温度依存性を示す。300 K から 10 K に冷却するとスペクトルが大きく変化していることがわかる。この変化は他の Fe(III) HS→LS の変化と類似しており、確かに試料がスピנקロスオーバー相転移を起こしたことが確認できた。また、190 K まで昇温したところ、再び HS 状態に転移したことも確認できた。EXAFS スペクトルも十分な S/N 比で観測することができた。比較試料の  $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{phsal})_2]$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{azp})_2]$  では、前者が低温でも HS 状態のまま変化せず、後者がスピנקロスオーバー転移を示す XANES スペクトルを与え、磁化率測定の結果と合致した。今後は光照射による構造変化追跡を行う予定であるが、そのための準備測定として不可欠のデータを得ることができた。

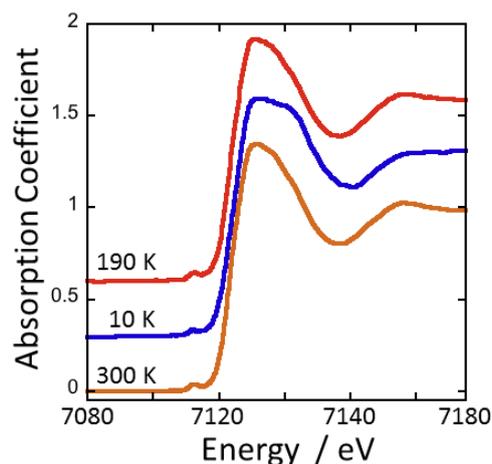


Fig. 2 Fe K-edge XANES of  $\text{Fe}(\text{Iqsal})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### 4. 参考文献

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