

# スピנקロスオーバー錯体における光誘起相の

## 生成・緩和のダイナミクス

毛利真一郎 京都大学大学院理学研究科

KEYWORDS: 光誘起相転移、ダイナミクス、Ising model、錯体、分子性物質

近年の合成技術の進歩により、興味深い物性を持つ分子性物質が多数生成されるようになって来た。こうした分子性物質では、分子同士の織り成すネットワークのわずかな違いが磁性、電導性、誘電性といった物性に大きな変化をもたらす。こうした、分子性物質の中で光照射により過渡的な物性の変化を示す現象が数多く見つかっている。この現象は光誘起相転移現象と呼ばれ、興味深い相転移ダイナミクスを示す現象として注目されている[1]。分子間に働く協力的な相互作用がこのような物性の変化をもたらしていると考えられている。

スピנקロスオーバー錯体はこの様な性質を示す分子性物質の1つであり、錯体イオンが受ける配位子場の強さによってスピン状態が HS (高スピン状態) から LS (低スピン状態) へと転移する。また、光照射によって HS 相と LS 相間のスピン転移を起こせる事も知られており (LIESST 現象)、光誘起相転移現象の一つだと考えられている[2]。

スピנקロスオーバー錯体の興味深い点は、配位分子のわずかな違いや錯体金属に少量の置換を行う事によって熱的スピン転移の振る舞いが劇的に変化することである。一般的にスピン転移の振る舞いの違いは、分子間相互作用と各スピン状態の持つ縮重度とのバランスによって決まることが Ising model を拡張したモデル (Ising-like model 又は WP model と呼ばれる) を用いて示されている[3]。

最近、熱的スピン転移の際に 2 段階の転移を示すスピנקロスオーバー錯体が注目を集めている。2 段階転移を示すスピנקロスオーバー錯体では 2 つの異なる相互作用が競合した結果としてこの様な複雑な転移を示す事が Ising-like mode によって説明されている [4]。本研究の目的は、「相互作用の競合効果」が光誘起相転移ダイナミクスにどのような影響を及ぼすかを調べる事である。

我々は、この様な性質を示すスピנקロスオーバー錯体として、1 分子に 2 つの錯体イオンが含まれる複核スピנקロスオーバー錯体  $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{btym})$  とその置換体に着目した。図 1 に示すようにこの物質は、温度低下と共に 2 つの相が HS 状態である HS-HS 相から HS-LS 相を経

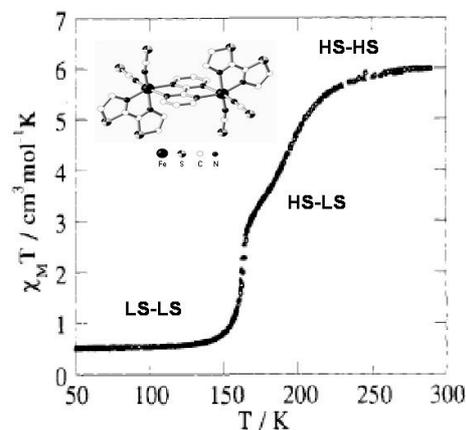


図 1  $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{btym})$  の磁化率温度変

て LS-LS 相へと逐次的に熱的スピン転移を示す。

我々は、赤外吸収分光、ラマン分光などの光学測定とレーザー光照射下での磁化率測定を行い、①励起波長の違いによって選択的な光誘起相の励起に成功し、そのメカニズムを明らかにした。(可視光励起では LS-LS 相から HS-HS 相が励起され、近赤外光励起では LS-LS 相から HS-LS 相が励起される事がわかった[5]。②光誘起相の生成・緩和のダイナミクスの温度依存性を測定し、緩和が非常に緩やかな非指数関数的振る舞いを示す事を見出した。③Ising-like model を元にした光誘起相からの緩和の理論モデルを構築し、数値シミュレーションを行った。図 2 には、赤外吸収実験によって得られた HS-HS 相からの緩和曲線と数値計算によって得られた HS-HS 相からの緩和曲線の温度依存性を示している。講演では、HS-LS 相からの緩和や生成のダイナミクスについても議論を行い、他のスピントロスオーバー錯体の結果との比較も行う。

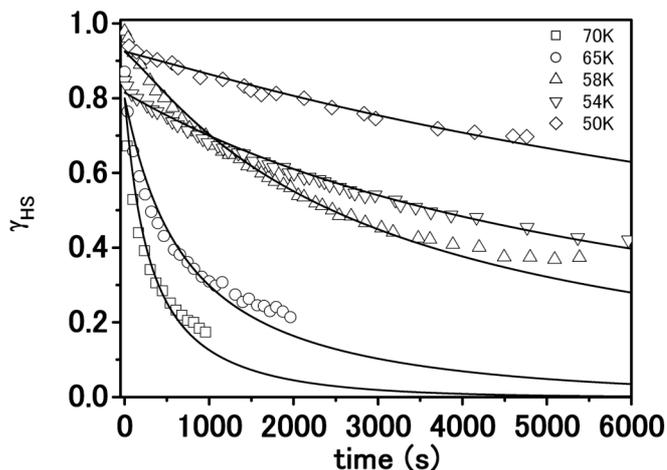


図 2 [Fe(bt)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(bty)m の光誘起相からの緩和曲線の温度変化。実線は数値計算の結果による緩和曲線。

(参考文献)

- [1] Photo-induced phase transitions, edited by K. Nasu (World Scientific, Singapore, 2004)
- [2] Topics in current Chemistry **233-235**, edited by P.Gütlich (Springer, 2004)
- [3] F.Varret et.al. C.R.Chimie,6 ,385 (2003)
- [4] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukkeddaden, and F. Varret, J. Phys. I 2, 1381 (1992)
- [3] N. O. Moussa, G. Molnór, S.Bonhommeau, A.Zwick, S.Mouri, K.Tanaka, J. A. Real, A. Bousseksou, Phys. Rev. Lett. **94**, 107205-1 – 107205-4 (2005)