

## 論文の内容の要旨

論文題目 鉄-コバルトシアノ錯体における電荷移動誘起  
スピン転移現象に関する研究

氏名 島本直伸

### 1. 緒言

近年、情報化社会がますます発達し、情報デバイスには更なる高速、大容量化が期待されている。そのような要請を満足させる技術のひとつとして光利用の技術が上げられる。物質、デバイスの研究からこの技術を概観すると、光を物質で制御、あるいは光で物性を制御ということが主要なテーマとなっている。そのような物質のひとつに磁性材料が挙げられる。そこで、本研究では磁性材料の中でも、分子を基本構造とした磁性体である分子性磁性体に着目した。分子性磁性体は、金属や酸化物などの一般的な磁性材料とは異なった機能性や特性を持たせることができる特徴をもっている。プルシアンブルー類似体の鉄-コバルト(Fe-Co)シアノ錯体は、シアノ(CN)基のC側にFeイオンがN側にCoイオンが結合した分子を基本構造として、それがFig. 1に示すような3次元の面心立方(FCC)構造の結晶の分子性磁性体である。この3次元ネットワークの構造をもつことから分子性磁性体の中でも分子間に強い相互作用が働いている系であることが期待される。また、この結晶は2価と3価のFeイオンとCoイオンで構成されるため、結晶の格子間には電荷補償のためにアルカリイオンが注入されており、結晶の $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 欠陥部分には $\text{H}_2\text{O}$ 分子が結合している。光誘起磁化現象は、Fe-Coシアノ錯体 $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ で発見され

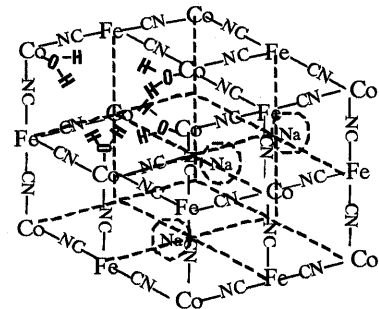
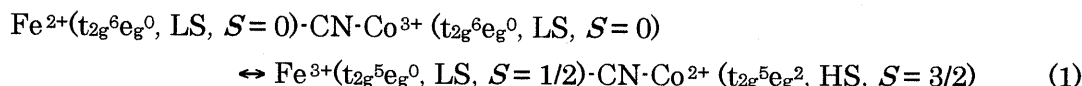


Figure 1 The structure of Co-Fe polycyanide

た。その光誘起磁化現象のメカニズムは、次式(1)で示すように、光照射による Fe イオンと Co イオン間の電子移動に伴うスピン状態の変化によって起こっている。

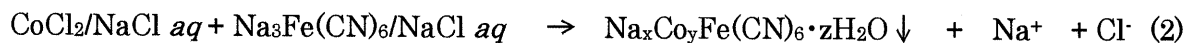


本研究ではこの2つの状態を、主に  $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{CN}\cdot\text{Co}^{3+}$  成分からなる相を LT 相、主に  $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{CN}\cdot\text{Co}^{2+}$  成分からなる相を HT 相と定義する。 $\text{Fe}\cdot\text{Co}$  シアノ錯体の基底状態は格子間に注入されているアルカリイオンの種類により制御されることが既に示されている。実際に、 $\text{K}_{0.04}\text{Co}_{1.48}\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$  では HT 相が基底状態、 $\text{Cs}_{1.00}\text{Co}_{1.03}\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$  では LT 相が基底状態となる。この違いは、主に FCC 構造の結晶における  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  サイトの欠陥密度に起因するものと考えられる。この欠陥密度は Co イオンサイトの配位子場の強度を決定し、最終的には LT 相と HT 相のエネルギーレベルを制御することになると考えられる。つまり、 $\text{Fe}\cdot\text{Co}$  シアノ錯体の電子状態が LT 相となるか HT 相となるか、さらに電子移動誘起スピン転移の温度は、Co イオンと Fe イオンの組成比(Co/Fe)で制御されるものと考えられる。

本論文は、 $\text{Fe}\cdot\text{Co}$  シアノ錯体でも  $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot z\text{H}_2\text{O}$  について、その組成を積極的に制御することにより配位子場の強さをコントロールし、それによりスピン特性を実際制御できることを示し、さらに、双安定性を示す温度領域における強い相互作用を有する系に特異な光誘起スピン転移現象を見出しその特性について調べ検討を行った結果についてまとめたものである。

## 2. 実験

本研究における  $\text{Fe}\cdot\text{Co}$  シアノ錯体の合成では、式(2)で示される沈殿法により行った。 $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot z\text{H}_2\text{O}$  の組成の制御は、主に合成中の NaCl 濃度(0~5 M)と反応液温度(RT~75°C)で制御した。



これらの条件で合成した試料の元素分析結果をもとに決定した分子式を Table. 1 に示す。合成した化合物について、X 線回折法、赤外線吸光分析(FT-IR)、紫外・可視光吸光分析(UV-Vis)によりそのキャラクターゼーションを行った。磁気特性については、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を利用し測定を行った。

Table.1 Formula of Co-Fe polycyanide in this work.

Compound	Formula	Co/Fe
1	$\text{Na}_{0.07}\text{Co}_{1.50}\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 6.3\text{H}_2\text{O}$	1.50
2	$\text{Na}_{0.37}\text{Co}_{1.37}\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$	1.37
3	$\text{Na}_{0.53}\text{Co}_{1.32}\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$	1.32
4	$\text{Na}_{0.60}\text{Co}_{1.26}\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$	1.26
5	$\text{Na}_{0.68}\text{Co}_{1.20}\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$	1.20
6	$\text{Na}_{0.94}\text{Co}_{1.15}\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$	1.15

### 3. 鉄-コバルトシアノ錯体の組成によるスピ特性制御

化合物 1,2,6 の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。これらのスペクトルは Fe イオンと Co イオンに結合した CN 基の伸縮振動による吸収である。化合物 1 では  $2156\text{ cm}^{-1}$  と  $2089\text{ cm}^{-1}$  に吸収ピークがあり、それぞれ  $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Co}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Co}^{2+}$  に相当する (Fig. 2(a))。  $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Co}^{2+}$  は原料中に含まれている微量不純物の  $\text{Fe}^{2+}$  によるものと考えられる。このスペクトルより、化合物 1 は HT 相である。一方、化合物 6 では、 $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Co}^{3+}$  の結合に相当する  $2122\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークがあり、LT 相であることが分かる (Fig. 2(c))。化合物 2 はその IR スペクトルから、290K では  $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Co}^{2+}$  サイトからなる HT 相、50 K では  $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Co}^{3+}$  サイトからなる LT 相となっており、温度によりその電子状態が変化することを示している (Fig. 2(b))。結晶構造については、両相とも FCC 構造であるが、格子定数は HT 相では化合物 1 と同じ  $10.31\text{ \AA}$ 、LT 相では化合物 6 と同じ  $9.98\text{ \AA}$  となっていた。

化合物 1,2,6 について、磁化率の温度依存性を調べた。その結果の  $\chi_M T$  vs  $T$  プロットを Fig. 3 に示す。縦軸の  $\chi_M T$  値はスピ数に比例する値である。化合物 1 と 6 は全温度領域でスピ数に変化はなく、それぞれ HT 相と LT 相の状態を保っていることがわかる。一方、化合物 2 では、降温過程で  $T_{1/2\downarrow} = 180\text{ K}$  で急激にスピ数の減少が起こっており、HT 相から LT 相へとスピ転移が起こっている。また、昇温過程では、 $T_{1/2\uparrow} = 220\text{ K}$  で LT 相から HT 相に戻る。これより、化合物 2 は、 $\Delta T = T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow} = 40\text{ K}$  のヒステリシスを伴うスピ転移特性を示すことが分かる。これより、Fe-Co シアノ錯体のスピ転移には強い相互作用が働いているものと考えられる。また、化合物 3-5 では、3;  $T_{1/2\downarrow} = 230\text{ K}$ ,  $T_{1/2\uparrow} = 270\text{ K}$ ,  $\Delta T = 40\text{ K}$ 、4;  $T_{1/2\downarrow} = 260\text{ K}$ ,  $T_{1/2\uparrow} = 300\text{ K}$ ,  $\Delta T = 40\text{ K}$ 、5;  $T_{1/2\downarrow} = 275\text{ K}$ ,  $T_{1/2\uparrow} = 305\text{ K}$ ,  $\Delta T = 30\text{ K}$  となっており、ヒステリシスを伴うスピ転移温度が Co/Fe 値が小さくなるほど、高温側にシフトしていることがわかる。これは、Co/Fe 値の減少に伴い  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  欠陥が少なくなり、Co イオンの配位子場が強くなるため LT 相がより安定化されるためであると考えられる。

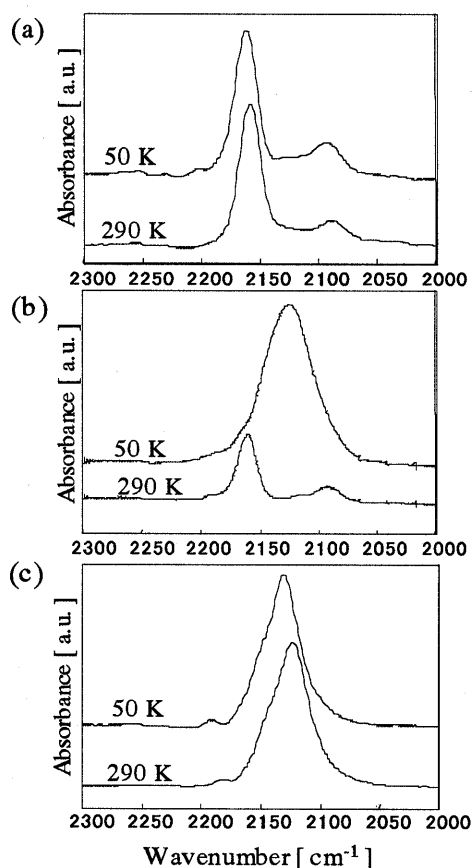


Figure 2 IR spectra, (a) for compound 1, (b) for 2, (c) for 6.

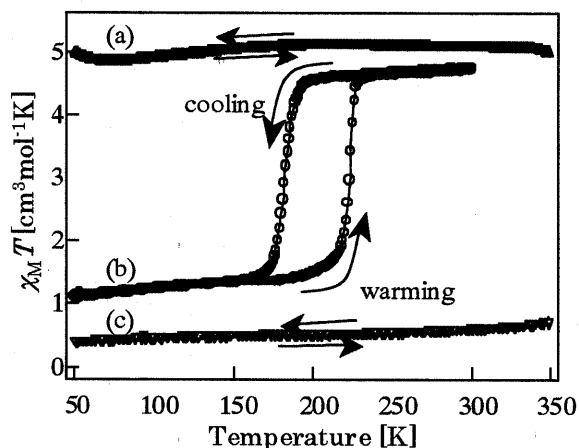


Figure 3 The  $\chi_M T$  vs  $T$  plots. (a) for compound 1, (b) for 2, (c) for 6.

#### 4. 光誘起スピン転移現象

スピン転移温度よりはるかに低い温度領域においては、多くの研究例と同様の光誘起磁化現象が確認された。Fig. 4 に化合物 2 の 50 K における光照射による磁化率の変化を測定した結果を示す。光照射時間とともに徐々に LT 相から HT 相へと転移が起こっているのがわかる。この変化は 0.5 mW/cm<sup>2</sup> 程度の微弱な定常光の照射でも起こることから、低温領域における光誘起スピン転移の実効的な閾値は極めて小さな値となっていることが示唆された。

一方、本研究における Fe-Co シアノ錯体は、スピン転移にヒステリシスを有することから、この温度領域において 2 つの安定状態が存在し、そこでも光誘起スピン転移現象が起こるものと考えられた。ヒステリシス領域における光誘起 LT → HT 転移の実験には、スピン転移のヒステリシスループが室温領域にある化合物 5 を使用した。そのスピン転移特性を Fig. 5 に示す。元素分析の結果及び IR スペクトルより、室温 (295 K) における電子状態は、HT 相で Na<sub>0.68</sub>Co<sup>III</sup><sub>0.39</sub>Co<sup>II</sup><sub>0.81</sub>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.53</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.47</sub>·3.7H<sub>2</sub>O、LT 相で Na<sub>0.68</sub>Co<sup>III</sup><sub>0.92</sub>Co<sup>II</sup><sub>0.28</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.53</sub>·3.7H<sub>2</sub>O であることが分かった。この LT 相にパルスレーザー光 (波長; λ = 532 nm, 線幅; 6 nsec) を 1 パルスのみ照射を行い、そのときの電子状態の変化を IR スペクトルによりモニターした。295 K における光誘起 LT → HT 転移の光強度依存性を調べた結果を Fig. 6 に示す。レーザー光強度 45 mJ cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup> に明確な閾値があり、閾値以下の光強度では照射パルス数を増やした場合でも LT 相のまま変化がなかった。一方、閾値以上の光強度では 1 パルスの照射で完全に HT 相になっていることが分かる。また、レーザー光強度 45 mJ cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup> の照射による LT 相から HT 相への変換効率を計算すると、1 光子あたり 2 組の Fe<sup>2+</sup>-CN-Co<sup>3+</sup> 分子を Fe<sup>3+</sup>-CN-Co<sup>2+</sup> に変換していることに相当する。このように明確な閾値特性を示し、高い変換効率を示すことから、このヒステリシス領域での光誘起スピン転移は光励起と協奏的な相互作用

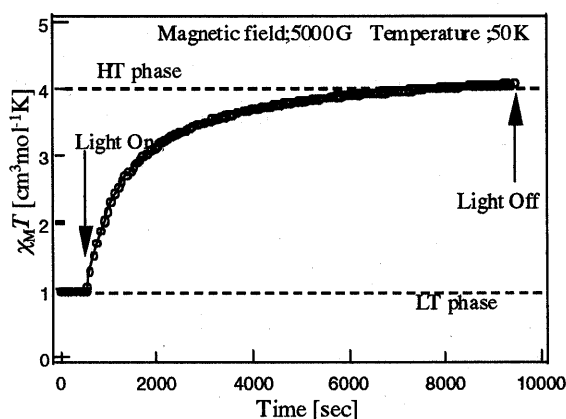


Figure 4. Photo induced spin transition from the LT phase to the HT phase.

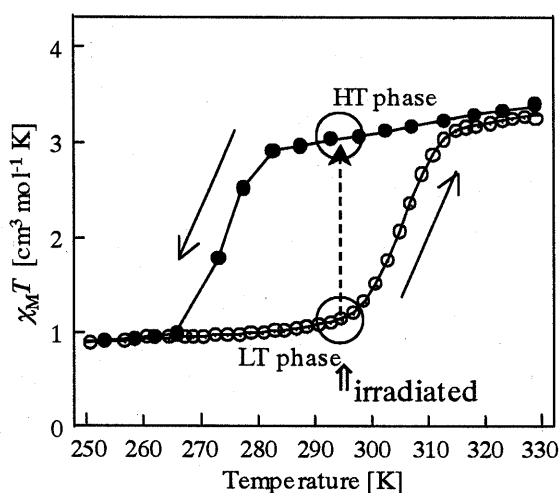


Figure 5. The  $\chi_M T$  vs  $T$  plots for compound 5.

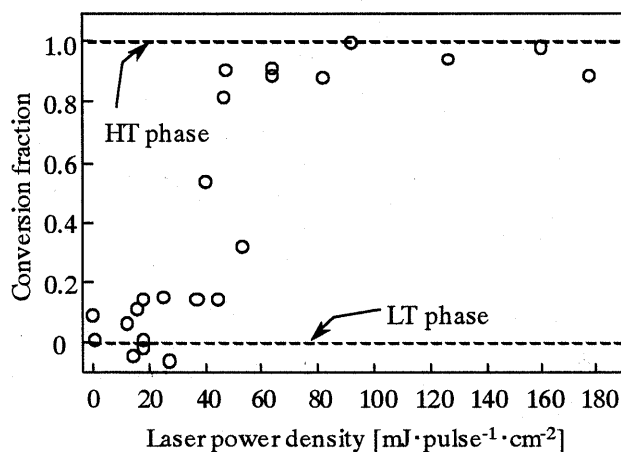


Figure 6. The conversion fraction by one pulse laser irradiation with different power density.

が働いているものと考えられる。これは、レーザー光強度が弱い場合には励起された分子は少なく、LT 相結晶中に多く存在する  $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{CN}\cdot\text{Co}^{3+}$  状態が安定状態となるため HT 相への変換は起こらず、一方、レーザー強度が十分強い場合は多くの分子が励起された  $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{CN}\cdot\text{Co}^{2+}$  状態となり、結晶内の相互作用により励起されてない  $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{CN}\cdot\text{Co}^{3+}$  分子に作用し結晶全体が LT 相から HT 相へ変換されたものと考えられる。

## 5. 結言

Fe-Co シアノ錯体  $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot z\text{H}_2\text{O}$  おいてヒステリシスを伴う電荷移動誘起スピン転移特性が確認され、この系は強い相互作用を持つ系であることがわかった。さらに、そのスピン転移温度は室温領域まで組成により完全に制御されることから、組成によりスピン特性を設計できる化合物であることを示した。また、ヒステリシス領域における光誘起スピン転移現象を見出すことができた。これは、光による励起と分子間に働く強い相互作用の複合的作用と考えられ、今後、基礎と応用の両面からの研究の発展が期待される。

### 論文発表状況

- 1) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato and K. Hashimoto, "Photochromic Behavior Based on Spin Transition on a Cobalt-Iron Polycyanide", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **344**, 95-100 (2000);(full paper)
- 2) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato and K. Hashimoto, "Control of Charge-transfer Induced Spin Transition Temperature on Cobalt-Iron Prussian Blue Analogues", *Inorg. Chem.* (受理済み);(full paper)
- 3) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato and K. Hashimoto, "One laser pulse-induced cooperative charge transfer accompanied with spin transition in Co-Fe Prussian blue analog at room temperature", *Chem. Lett.*,(投稿中);(letter)