

スピנקロスオーバー錯体[Mn^{III}(taa)]の強磁場分光測定 High-Field Optical Spectroscopy of the Spin-Crossover Complex [Mn^{III}(taa)]

澤田 祐也¹, 木村 尚次郎¹, 渡辺 和雄¹, 中野 元裕²

¹東北大・金研, ²大阪大・工

Y. Sawada¹, S. Kimura¹, K. Watanabe¹ and M. Nakano²

¹Institute for Materials Research, Tohoku University

²Graduate School of Engineering, Osaka University

1. 序論

d 電子を 4-7 個有する遷移金属錯体では、原子内電子間相互作用と結晶場の競合により、電子基底状態として高スピン(HS)と低スピン(LS)の 2 つの状態が存在する。このような錯体では外場の掃印、例えば温度変化、光照射、圧力印加および磁場印加によって HS と LS の間を可逆的に変化するスピנקロスオーバー転移を生じる場合がある。このような転移を示すスピנקロスオーバー錯体に関する研究は今から 80 年以上さかのぼり、その特異な物理的振る舞いから、現在に至るまで数多くの研究成果が報告されている。

[Mn^{III}(taa)] (H₃taa = tris(1-(2-azoly)-2-azabuten-4-yl) amine)は 1981 年に最初に報告された d⁴ 電子系スピנקロスオーバー錯体であり、T_c ≈ 47 K において HS (⁵E_g: t³_{2g}e¹_g, S = 2)と LS (³T_{2g}: t⁴_{2g}, S = 1)の間で温度誘起スピנקロスオーバー転移を起こすことが知られている[1]。また、この物質のパルス磁場を用いた磁化測定から、T_c 直下の 42.5 K において磁場を印加することで LS から HS へ完全なスピנקロスオーバーを示すことが明らかになっている[2]。

HS↔LS のスピנקロスオーバーは、d-d 遷移に起因する電子状態の大きな変化を伴うことから、磁場誘起スピנקロスオーバーに伴って光学応答が大きく変化すると予測される。従って本研究では、強磁場中分光測定を行い、磁場誘起スピנקロスオーバーに伴う電子状態変化の考察を行った。

2. 実験装置と試料

強磁場センターではこれまで強磁場分光測定によって得られたいくつかの成果が報告されている[3]。我々は最近、改めて高性能な分光器および CCD カメラを導入することによって新たな強磁場分光測定システムを構築した。前年立ち上げを行った反射型の分光測定システムに引き続いて、今年度新たに開発を行った透過型測定システムの概略図を Fig.1 に示す。光源には重水素ランプおよびハロゲン-タングステンランプを用いることにより、d-d 遷移に起因する吸収スペクトルが現れる紫外から近赤外領域をカバーしている。また、シングルグレーティング分光器およびマルチチャンネル CCD カメラによってスペクトルの測定を行う。光源および分光器と、縦置き型のソレノイドマグネットである 18T-SM の磁場中心部分に配置された試料空間との間の光の伝送には光ファイバを用いている。プローブは VTI に挿入する。Fig.2 は透過スペクトル測定装置における試料部分の概

略図である。光源から発せられた光は光ファイバによって伝達され、凸レンズ 1 によって平行光線にされたのち、偏光板を透過して平面鏡によって 90 度光路を曲げられる。平行光線は凸レンズ 2 によって SiO₂ ウィンドウ上にマウントされた試料に集光され、試料を透過した光は同じプロセスで分光器へ伝達される。試料の透過スペクトルには SiO₂ ウィンドウのスペクトルも含まれる。そこで、試料ロッドを上下に動かすことによって SiO₂ ウィンドウ単体のスペクトルを測定し、その寄与を差し引くことで試料単体の透過スペクトルを測定する。[Mn^{III}(taa)]に関する本実験では、偏光板は取り除いている。試料の温度コントロールは、VTI に取り付けられたヒータと試料の直近に取り付けられたヒータを用いて行う。

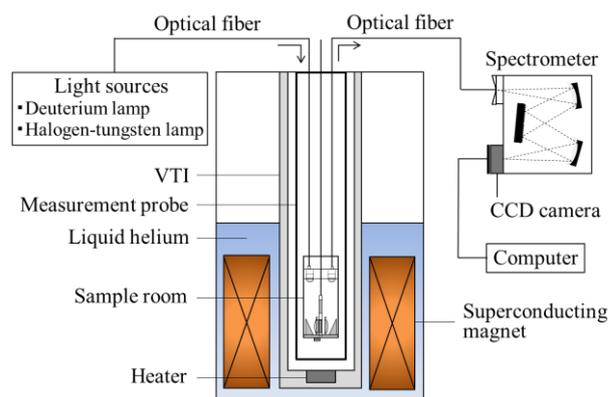


Fig. 1. Schematic view of the recently redeveloped high-field optical spectroscopy system.

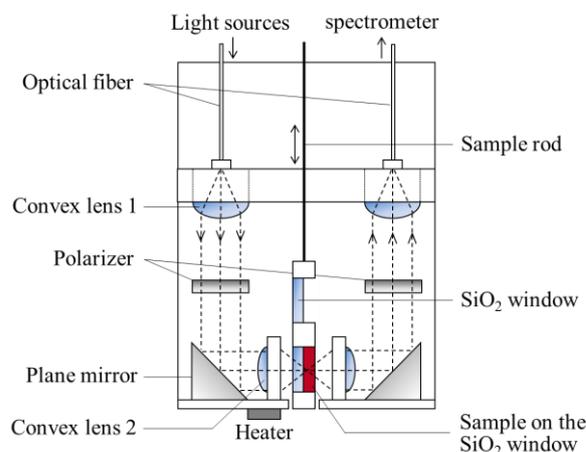


Fig. 2. Schematic view of the sample room for the transmission measurement.

[Mn^{III}(taa)]試料は論文[1]に記述されている手法によって用意した。試料は直径 50 μ m 以下の粉末状にし、各粒子が重ならない程度に SiO₂ ウィンドウ上に分散させた。

3. 結果と考察

Fig. 3 は 4.2 K (LS) および 100 K (HS) における [Mn^{III}(taa)] の粉末吸収スペクトルである。HS では 9000, 16000, 19000 および 29000 cm⁻¹ 付近に強い吸収帯が観測された。一方で LS では、これらの吸収帯の強度が大きく変化し、より複雑な構造を持つ吸収スペクトルが観測された。

HS における吸収スペクトルの各吸収帯について、同じ 6 配位型 Mn^{III} 錯体の吸収スペクトル[4]と比較し、⁵D 準位から派生するスピン許容の d-d 遷移として次のように帰属を行った: 9000 cm⁻¹ (⁵B_{1g} → ⁵A_{1g}), 16000 cm⁻¹ (⁵B_{1g} → ⁵B_{2g}), 19000 cm⁻¹ (⁵B_{1g} → ⁵E_g) (ここでは MnN₆ 八面体の対称性は正方晶であると仮定しており、このときの電子基底状態は ⁵B_{1g} となる)。29000 cm⁻¹ における広い吸収帯は、Mn^{III} イオンと配位子間における電荷移動遷移に起因すると考えられる。LS におけるスペクトルは、Tanabe-Sugano 図[5]で説明されるように、スピン許容 d-d 遷移が狭いエネルギー領域に密集しており、スペクトルの帰属は困難である。

Fig. 4 は T_c 直下の 45.5 K において磁場を 0 から 18 T の範囲で印加した場合における吸収スペクトルの変化である。LS と HS で最も変化が大きい 15900 cm⁻¹ の吸収帯に注目すると、磁場の増加に伴ってその強度が急激に減少し、18 T の磁場では完全に HS の吸収スペクトルに変化していることがわかる。インセットは 15900 cm⁻¹ における吸収強度の磁場変化を表している。0 T におけるスペクトルは、Fig. 3 における 4.2 K におけるスペクトルと多少異なった構造を取っているが、これは 45.5 K において粉末粒子が部分的に HS に転移しているからであると考えられる。以上のように、磁場印加によって LS から HS へのスピントロクロミズムの観測に成功した。磁場によって可視吸収スペクトルが変化することから、[Mn^{III}(taa)] は磁場による試料色の变化、つまりマグネトロクロミズムを示す物質であることが明らかになった。

4. まとめと今後の展望

本研究では、[Mn^{III}(taa)] 粉末吸収スペクトルの温度変化および磁場変化を測定した。温度変化測定では、LS と HS の違いによる吸収スペクトルの大きな変化が観測された。45.5 K において磁場を印加することによって、磁場誘起スピントロクロミズムに伴って吸収スペクトルが LS から HS に変化することを観測した。従って、[Mn^{III}(taa)] はマグネトロクロミズムを示す物質であることが明らかになった。

LS と HS の吸収スペクトルでは、15900 cm⁻¹ (≈ 628 nm) における吸収帯が最も大きな強度変化を示す。LS 状態にある試料に He-Ne レーザ (波長 632 nm) を照射し、光によって強励起することで LS から HS へのスイッチングが起こることが期待される。今後、このような光誘

起スピントロクロミズムに関する実験を行うことを検討している。

参考文献

- [1] P. G. Sim and E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 241 (1981)
- [2] S. Kimura *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 064448 (2005)
- [3] 例えば G. Kido *et al.*, *J. Magn. Soc. Jpn.* **11**, 149 (1987)
- [4] T. S. Davis *et al.*, *Inorg. Chem.* **7**, 1994 (1968)
- [5] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954)

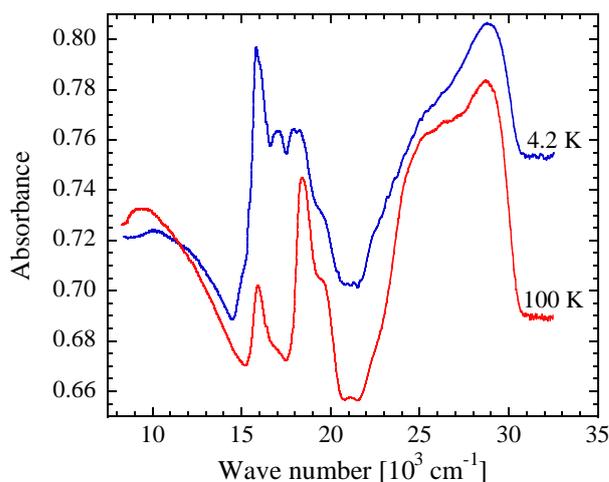


Fig. 3. Temperature variation of the [Mn^{III}(taa)] absorption spectra measured at 4.2 K and 100 K.

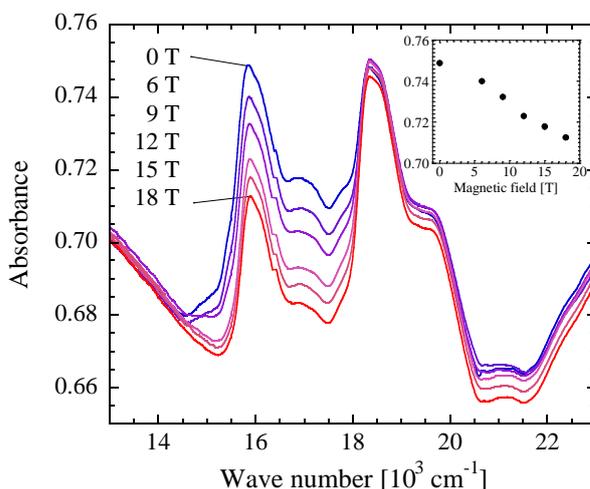


Fig. 4. Magnetic field dependence of [Mn^{III}(taa)] absorption spectra at 45.5 K. The inset shows the variation of the absorbance at 15900 cm⁻¹.