

## スピン転移錯体の XAFS

阪根英人 (山梨大学機器分析センター\*)

### 1. はじめに

金属錯体のうち中心金属がある種の最外殻電子配置を持つ場合、その全電子スピンは2種類の状態を取りうる可能性がある。例えば正八面体形の配位子場中では最外殻が  $d^4$  から  $d^7$  の電子配置のイオンである。この場合、 $d$  軌道はいわゆる  $t_{2g}$  軌道 (三重縮重) と  $e_g$  (二重縮重) の2種類に分かれるが、そのエネルギー分裂幅 (配位子場分裂)  $\Delta_0$  と電子対生成エネルギー  $P$  との大きさの関係で、電子は不対電子数が最大となるような高スピン (HS) と、最小となるような低スピン (LS) の2種類の配置を取りうる。 $\Delta_0$  の大きさは配位子により異なるので、同じ金属イオンでも配位子が違えば異なる配置となりうる。簡単な錯体の例では、Fe(II)ではヘキサアqua錯体  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  は高スピンであり、ヘキサシアノ錯体  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  は低スピン、Co(III)ではヘキサフルオロ錯体  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  は高スピンで、ヘキサアンミン錯体  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  は低スピンである。ここで、 $\Delta_0$  と  $P$  の差が  $kT$  ( $k$  はボルツマン定数、 $T$  は室温前後) 程度になるような錯体の場合、温度により両スピンの配置をとることがある。この現象は spin transition, spin-crossover, spin interconversion などと呼ばれており、日本語ではスピントロソオーバー錯体と呼ばれることが多いが、ここでは短くスピン転移と呼ぶことにする。温度変化によるスピン転移は相転移として観察され、高温相 (HS 配置) から低温相 (LS 配置) への転移温度と低温相から高温相への転移温度が異なるヒステリシスを示すことも多い。またスピン転移は、圧力変化や、低スピン状態の錯体に適当な可視近辺の光を照射することによっても引き起こされる。後者は特に Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) と呼ばれる。このスピン転移の現象は以前は純粋に構造化学的、あるいは錯体化学的な観点などから研究されていたが、最近では記憶や表示用のデバイス材料としての応用が考えられ研究されている<sup>1)</sup>。

スピン転移は種々の方法で研究されている<sup>2)</sup>が、両方のスピン状態の錯体の構造はスピン転移錯体の化学にとって非常に重要な情報である。より反結合性が強い  $e_g$  軌道に電子が多い高スピン状態では、一般に低スピン状態より中心金属-配位原子間距離が長くなる。しかしながら、両方

の状態での結晶構造解析が行われている例は少ない。これは、室温と比べて極端に低い温度や高い温度での結晶化が難しい、あるいは転移後にも十分な結晶性を持つ単結晶とはならないことが多いためであると考えられる。またさらに、金属-金属間の距離の変化に興味をもたれる複核あるいは無限鎖型の錯体ではより結晶化が難しく、いずれの状態も結晶構造解析がほとんど行われていない。このような系に対しては構造解析に XAFS が非常に有効である。なぜなら、興味があるのは中心金属イオンの電子配置の変化やその近傍だけの構造変化であるためである。また、一般にこのような錯体は中心金属だけが比較的重い元素であり、実験的にも XAFS に向いている。

スピン転移は様々な電子配置を持つ中心金属イオンで考えうるが、実在し研究されているのは、Fe(II)、Fe(III)、ならびに Co(II)の正八面体型6配位、あるいはこれから一つ配位子が取れた5配位のものが多い。このうち Co(II)はスピンの変化量が少なく構造の変化も小さい。転移温度は中心金属と配位子の組み合わせの他に対イオンの種類にも影響を受け、さらに転移に必要な温度幅やヒステリシスの幅に至っては合成条件や粉末の粒径まで影響を受けることがある。なお、もうひとつの錯体の代表的な構造である正四面体型構造でも両方のスピンになる電子配置を考えうるが、正四面体型では配位子場分裂の値が小さいので、実際に知られている錯体はすべて高スピン型でありスピン転移を起こすものは知られていない。本稿ではこれらスピン転移錯体の研究について、XAFS から得られる情報に絞って分類し紹介する。

### 2. K 吸収端 XANES

XANES には電子構造と多重散乱の両方が関係している。スピン転移では中心金属の酸化数や配位原子の種類は変化せず、主に中心原子の最外殻電子配置と最近接間距離 (といくらかの結合角) だけが変化するだけであるが、XANES には大きく変化が現れる。

Fe(II) (phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> (phen は 1,10-phenanthroline) は 170 K で比較的急激なスピン転移を示す。この Fe K 吸収端 XANES が多重散乱計算により研究されている<sup>3)</sup>。実測された XANES スペクトルは、HS 状態ではホワイトトラ

\* 山梨大学機器分析センター 〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11  
TEL: 055-220-8647 FAX: 055-220-8647 E-mail: eijin@ab11.yamanashi.ac.jp

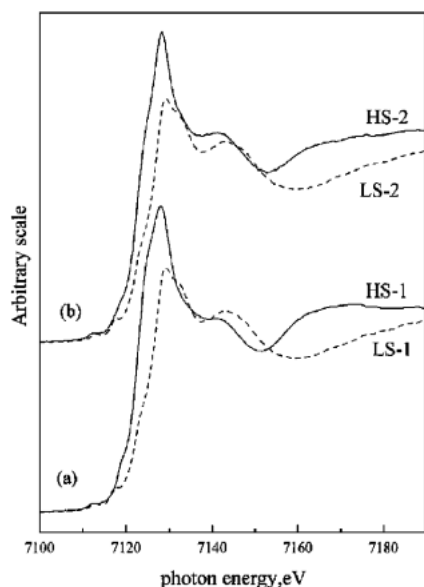


Figure 1. Fe K-edge XANES spectra for (a) non-irradiated spin states HS-1/LS-1 and (b) irradiated spin states HS-2 (LIESST)/LS-2 (relaxed thermally from LIESST) of  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (phen = 1,10-phenanthroline)<sup>4)</sup>.

インが高く対称性の高い6配位の錯体に見られる典型的な形を示すが、LS状態になると吸収端が5 eV程度高エネルギー側にシフトし、ホワイトラインが低くなる (Fig. 1)。この錯体の場合は両状態の結晶構造解析がなされているので、その原子座標からZ+1近似とX $\alpha$ によりXANESを計算した結果、これら2つのXANESスペクトルの変化が比較的良好に再現できている。この場合、計算に使用されたポテンシャルの変化には電子配置の変化はほとんど効いておらず構造の変化だけが効いているのであるが、吸収端の立ち上がり後の変化はそれだけで再現できていることになる。

この錯体はLIESSTにより低温(17 K)でHS状態にすることができ、57 Kまで温度をあげるとLS状態に戻る<sup>4)</sup>。このLIESSTのHS状態と緩和後のLS状態のXANESを光照射前の温度変化だけによるHSとLS状態と比較すると、Fig. 1に示すように一見それぞれよく似ているがよく見ると2種類のHS状態では多少の違いが見られる。これは電子状態の違いがそのまま反映しているのではなく、EXAFSで見られる構造の違いを反映していると思われる。

スピンの変化自体は錯体(錯イオン)1個1個の個々の中心金属の電子スピンの変化であるので、原理的には結晶でなくとも起きるはずである。 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (picは $\alpha$ -picolylamine, EtOHはエタノール)の結晶とエタノール溶液のスピンの転移前後のK吸収端XAFSが測定されている<sup>5)</sup>。もっとも、結晶ではスピンの転移温度は130 Kから80 Kであり、UV吸収スペクトルの変化から見たエタノール溶液のスピンの転移温度は150 K付近と見られて

いる。これは純エタノールの凝固点159 Kより低く、そのためLS状態となる温度では正確には液体ではない。結晶と溶液のXANESスペクトルはすこし違いが見られるものの各スピン状態においてお互いほとんど同じである。HSからLSに転移すると吸収端が高エネルギー側にシフトし、ホワイトラインが低くその高エネルギー側にある肩が高くなっていく。これは結晶でも溶液(あるいは溶媒分子中に凍結した状態)でも同様の構造変化が起こることを示している。10 KのLS状態の溶液に水銀ランプを照射したLIESST状態のXANESは、LS状態のホワイトラインの2本ピークが幅広い1本のピークとなり、HS、LSあるいはその重ね合わせのいずれの状態でもなくなっていることを示している。この変化はUV吸収スペクトルで観察した結果と同じである。25 Kでの結晶のLIESST状態はメスバウワースペクトルから通常のHSと同じ状態と見られているので、凍結溶液のLIESST状態の構造は励起前は結晶とほぼ同じであるにもかかわらず、励起後は結晶とは異なっている。温度を室温付近に戻すと元のHS状態に戻ることがUV吸収スペクトルで確認されているので、錯体の分解などが起こっているわけではない。

スピンの転移は温度が一定でも圧力を変化させると相転移として観測される場合がある。 $\text{Co}(\text{II})(\text{H}_2\text{fsa}_2\text{en})\text{L}_2$  ( $\text{H}_4\text{fsa}_2\text{en}$ はN,N'-ethylenebis(3-carboxysalicylaldehyde)という Schiff塩基の一種であり、Lはpyridine, 4-t-butylpyridine,  $\text{H}_2\text{O}$ , または3-methylpyridine)は温度変化に対して最も鋭いスピンの転移を示すCo(II)錯体の一つであるが、室温のままでも圧力を数GPaまでかけることによりスピンの転移を起こす。ダイヤモンドアンビルセルを使い位置敏感検出器と集光分散光学系を使って高圧下 dispersive XAFSが測定されている<sup>6)</sup>。装置上の制約のためK吸収端XANES領域だけが測定されている。Lが4-t-butylpyridineの場合、加圧方向で約0.1 GPaから1.1 GPaでHSからLSに転移し、減圧方向では0.8 GPaから0.1 GPaでHS状態に戻る。圧力変化によるスピンの転移にもなう構造変化はXANESから可逆であることがわかる。常温高圧下でのLS状態のXANESは常圧40 KでのLS状態のXANESとよく類似しており、構造がほぼ同じであることがわかるが、よく見ると高圧下の方がHS状態からの変化が大きいくように見える。Lがpyridineの場合も同様である。これは、常圧低温ではLSへの転移が完全には終わっておらず、いくらかHS状態が残っていることを反映している。Lが4-t-butylpyridineの場合の常温常圧のスペクトルをHS状態100%のスペクトルとし、1.32 GPaのときLS状態100%のそれとすると、圧力変化時のXANESスペクトルはこれらの2つの状態のスペクトルを適当な重みで重ね合わせたスペクトルでよく再現できる。これから各圧力下でのLS状態の割合を求めることができ、圧力変化によるスピンの転移のヒステリシス曲線を描くことができる。しかし、ヒステリシスを示すのは1回目

の加圧実験のときのみで同じ試料の2回目の加圧実験ではヒステリシスは見られない。Lが3-methylpyridineの錯体は、常圧では4 Kまで冷却してもスピンの転移を示さない。ところが、常温で9 GPaまで加圧するとLSに転移する。XANES スペクトルの変化はLが他の場合とほぼ同じである。いずれの試料もHSからLSへの転移により吸収端の位置が2 eV程度高エネルギー側にシフトしているが、これは多くのFe(II)錯体よりはシフト量が小さい。

### 3. L吸収端 XANES

第一遷移金属などのL吸収端はエネルギーが低いことから精度の良いEXAFS解析を行う測定にはあまり向いていないが、XANES領域を研究する目的には一般に装置上の分解能がK吸収端よりよく、また自然幅も狭いのでスペクトルの分解能が向上することから、適していることが多い。また、d軌道への遷移が許容になることからホワイトライン近辺のピーク強度が大きく、d軌道の状態を敏感に反映すると期待される。

Fe(II) (phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>のFe L<sub>II,III</sub>吸収端XANESが測定されている<sup>7)</sup>。HSからLSに転移することによりL<sub>III</sub>吸収端のホワイトラインピークが1.44 eV、L<sub>II</sub>吸収端で0.5 eV高エネルギー側にシフトしている。ホワイトラインのピークの形はK端の時とは異なり、LS状態の時の方が全体的にシャープで、L<sub>II</sub>端では高さも2倍程度ある。これはK端とL端のホワイトラインの由来の違いをそのまま反映しているように思える。

17 KのLS状態のこの錯体に650 nm付近の光を照射しLIESSTによりHS状態にすると、Fig. 2に示すように

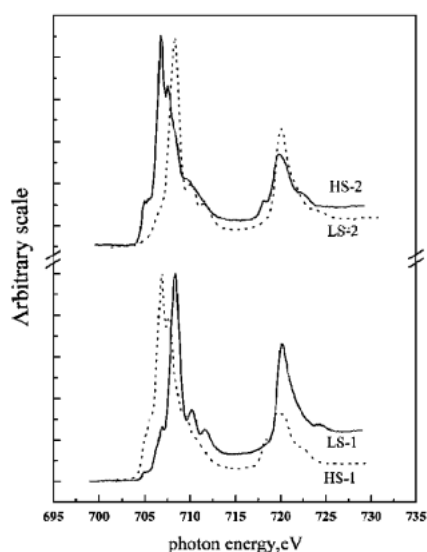


Figure 2. Fe L<sub>III,II</sub>-edge XANES spectra for (bottom) non-irradiated spin states HS-1/LS-1 and (top) irradiated spin states HS-2 (LIESST)/LS-2 (relaxed thermally from LIESST) of Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> (phen = 1,10-phenanthroline)<sup>4)</sup>.

XANESは室温のHS状態とほとんど同じものになる<sup>4)</sup>。わずかにLIESST状態のスペクトルの方があたかも分解能がよくなっているような違いが見られるが、この違いは結晶場多重度のシミュレーション計算から温度効果であるとされている。なお、このLIESSTによりHS状態になっている試料を70 Kに上げるとLS状態に緩和するが、こちらはK端のXANESと同じくお互い非常によく類似しており、緩和によって光励起前の状態にほとんど戻っていることを示している。吸収端のシフトはL端では2 eV程度で、K端のシフトより明らかに小さい。

### 4. EXAFS (K吸収端)

EXAFSにより解析されたスピン転移錯体の結合距離の変化をいくつかTable 1にまとめた。配位子により転移温度や結合距離は異なるが、LSとHSの結合距離の変化は金属イオンの種類によりある程度の範囲内にある。はじめにはXAFSのスピン転移錯体の構造解析に適している点を挙げたが、実際の系に応用しようとするとは実は困難がある。それは、スピン転移錯体は八面体6配位錯体が多いが、そのなかでも配位原子、あるいは配位子がすべて同じである錯体は少ない。配位原子として窒素と酸素が混在している例も少なくない。そのため、最近接原子が類似しているが違う、あるいは最近接までの距離が同程度であるが異なる場合が多い。このような系は得られるデータの質や解析法にもよるが、それぞれの中心金属-配位子対のEXAFS成分を分離し解析することは困難なことが少なくない。スピン転移錯体にXAFSが応用され初めた頃の解析ではこの成分の分離をあえて行わず、フーリエ変換から平均距離を求め、その変化を議論している例が見られる。

Co(II) (H<sub>2</sub>fsa<sub>2</sub>en)L<sub>2</sub> (LはH<sub>2</sub>Oあるいはpyridine)がこの方法で研究されている<sup>9)</sup>。この錯体では、H<sub>2</sub>fsa<sub>2</sub>en<sup>2-</sup>にはNとOの配位原子があり、さらにLのOやNが配位していることになる。LeeとBeniの基準にしたがってフーリエ変換から平均距離を求めたところ、結晶構造がわかっておりスピン転移を示さないLが3-methylpyridineや、Co(acac)<sub>3</sub> (Hacacはacetylacetonate), [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>の場合、求められた距離は結晶構造から求めたCo-配位原子間距離をうまく代表していることが示されている。さて、HS状態の295 KとLS状態の40 KではLがH<sub>2</sub>O, pyridineで距離の変化はそれぞれ0.09 Åと0.12 Åとなっている。このようにCo(II)の場合、S<sub>HS</sub>=3/2とS<sub>LS</sub>=1/2とスピン変化が1しかないため、スピン変化が2であるFe(II)の場合よりも構造変化が小さい。スピン変化量あたりの最近接距離の変化はFe(II)とCo(II)ではほぼ同じである。

Fe(II) (phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>の解析例では、300 KのHS状態と20 KのLS状態のX線構造解析とEXAFSによる解析、ならびに17 KのLS状態に光照射しLIESSTとなったHS状態のEXAFSの解析結果が報告されている<sup>4)</sup>。こ

Table 1. A brief summary of average metal-coordinating atom distances for spin-crossover complexes revealed by EXAFS

sample	T/K	spin state	$\bar{r}_{M-L}/\text{\AA}$	$\Delta r_{M-L}/\text{\AA}$	ref.	remark
Fe(dtc) <sub>3</sub>	30	LS	2.25	0.10	8	$\Delta r$ was calculated for 100% conversion
	290	HS	2.30			
Co(H <sub>2</sub> fsa <sub>2</sub> en)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	40	LS	1.88	0.08	9	
	295	HS	1.96			
Co(H <sub>2</sub> fsa <sub>2</sub> en)(py) <sub>2</sub>	40	LS	1.90	0.12	9	
	295	HS	2.02			
Co(H <sub>2</sub> fsa <sub>2</sub> en)(4-Bupy) <sub>2</sub>	40	LS	—	0.13	10	
	r.t.	HS				
[Fe(pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> •EtOH	10	LS	2.01	0.19	5	EtOH solution
	298	HS	2.20			
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub>	298	LS	1.99	0.17	11	prepared in H <sub>2</sub> O/EtOH mixture
	403	HS	2.16			
[Fe(Htrz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O	298	LS	1.99	0.19	11	prepared in pure methanol
	403	HS	2.18			
[Fe(atrz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78	LS	1.95	0.23	12–14	
	370	HS	2.18			
[Fe(atrz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	78	LS	1.98	0.18	12–14	
	300	HS	2.16			
[Fe(atrz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	78	LS	1.95	0.24	12–14	
	370	HS	2.19			
[Fe(atrz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O	78	LS	1.97	0.20	12–14	
	370	HS	2.17			
[Fe <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> (atr <sub>z</sub> ) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300	LS	1.97	0.21	12–14	
	370	HS	2.18			
[Fe <sub>0.33</sub> Zn <sub>0.66</sub> (atr <sub>z</sub> ) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78	LS	2.04	0.14	12–14	
	300	HS	2.18			
[Fe(trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78	LS	1.95	0.23	13, 14	
	370	HS	2.18			
[Fe(hyprtr <sub>z</sub> ) <sub>3</sub> ]A <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O*	130	LS	1.98	0.19	15	
	150	HS	2.17			
Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	17	LS	1.936	0.21	4	
	300	HS	2.146			
	17	HS	2.07	0.14	4	LIESST

\*A<sup>-</sup> = 4-chloro-3-nitrophenylsulfonate

dtc = tris(diethylthiocarbamate), H<sub>4</sub>fsa<sub>2</sub>en = N,N'-ethylenebis(3-carboxysalicylaldimine), py = pyridine, 4-Bupy = 4-*t*-butylpyridine, pic =  $\alpha$ -picolyamine, EtOH = ethanol, Htrz = 1*H*-1,2,4-triazole, atrz = 4-amino-1,2,4-triazole, hyprtrz = 4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole, phen = 1,10-phenanthroline

の例では3種類のFe-N間距離を分けて解析し、300 Kと20 KではX線回折と定性的には同じ結果が出ている。ただし、 $k$ が1から9  $\text{\AA}^{-1}$ 程度の範囲のEXAFSで距離が0.02  $\text{\AA}$ 以下しか変わらない1,10-phenanthrolineの二つのNを分けて計算しているのはいささかやり過ぎのように思える。Fe-Nの平均距離はX線回折とEXAFSではほぼ同じ結果であり、HSとLS間の違いはいずれによっても0.21  $\text{\AA}$ である。LIESSTによるHS状態ではFe-N間平均距離は300 KのHS状態より0.07  $\text{\AA}$ 短い。これは構造の違いを表わしている可能性もあるが、単に温度の違いによるものである可能性もある。

[Fe(pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>•EtOHの結晶の場合、EXAFSフーリエ変換では3つのピークが見られるが、いずれも140 Kから65 Kに温度を変化させると短距離側にシフトし、スピン転移によりFe-N結合が短くなることが明らかになってい

る<sup>5)</sup>。透磁率の測定からは80 Kでスピン転移が完了することがわかっているが、EXAFSフーリエ変換では65 Kから10 Kになるといずれのピークも今度は少し長距離側にシフトする。この理由は明確には不明である。エタノール溶液でも290 Kと10 Kではそれぞれ結晶とほぼ同じEXAFSを示す。ここで10 Kに冷却しLSになった状態の凍結溶液に水銀ランプを照射しLIESSTとなった状態にすると、XANESで見られたのと同様に、HS、LS、あるいはその重ね合わせのいずれでもないEXAFSを与える。これをフーリエ変換すると、ピーク位置がHSとLSの間にあり幅がいずれよりも広い第1ピークを与える。測定されたデータの解析に適した範囲が限られているため、カーブフィット解析から有意な構造を明らかにすることはできていないが、1成分ではフィッティングができないことやフーリエ変換のピーク形状から、ヤーンテラー効

果や2電子以上の励起により正八面体構造がかなり歪んで複数のFe-N距離を持つようになっていることが考えられている。このLIESST状態の構造は固体の場合とは異なり、凍結溶液に特有の状態であり、溶媒和の影響が考えられている。

中心金属-配位原子間距離に加え、2つ以上の中心金属を架橋する配位子がある場合には、金属-金属間の距離やEXAFS信号強度は結合角や金属同士の相互作用に関係することから新たな情報を与える。これは、FEFF等によりEXAFSの多重散乱解析ができるようになり、詳細に検討されるようになってきた。 $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  (Htrzは1*H*-1,2,4-triazole)は360 K付近でスピン転移を示し、合成条件によっては50 Kにもなる幅のヒステリシスを示す<sup>11)</sup>。異なる条件によって合成され違う転移温度を示す2種類の試料について、Fe-N間距離はHSではLSよりいずれも約0.18 Å長く、 $\sigma$ はHS状態の方が大きくなっている。この $\sigma$ の増加はヤーンテラー歪みによるものと考えられている。

$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は420 Kで相転移を示すがこれはスピン転移ではない。室温での安定相である $\alpha$ 相は335 Kでスピン転移を示し、約20 Kの幅のヒステリシスを示す。高温相である $\beta$ 相も低温では準安定相として存在することができ、これは室温付近でヒステリシスの小さいスピン転移を示す<sup>11)</sup>。これらの両相はスピン転移温度が異なるにもかかわらずFe-N距離の変化は約0.18 Åではほぼ同じである。 $\sigma$ はいずれについてもHS状態の方が大きい、これもヤーンテラー歪みによるものと考えられる。これらの化合物のLS状態のEXAFSフーリエ変換では7 Å付近にピークが見られる。結晶構造はいずれの状態に対してもわかっていないが、無限鎖構造を仮定すると直線状のFe-Fe-Feの多重散乱により再現することができる。しかしこのピークはHS状態では見られず、その原因ははっきりとはしていない。

他の無限1次元鎖構造をしていると考えられる $[\text{Fe}(\text{atrz})_3]\text{X}_2$  (atrzは4-amino-1,2,4-triazole)は構造変化に大きな協同効果が期待され、陰イオン $\text{X}^-$ が $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , あるいは $\text{NO}_3^-$ と代わるとLSからHSへの転移温度が、210 K, 293 K, 321 K, 326 Kと増加する<sup>13,14)</sup>。この転移温度の増加とともに、LS状態のFe-N間距離は1.98 Åから1.95 Åに減少する。陰イオンを $\text{NO}_3^-$ とし、Fe(II)の一部をZn(II)と置き換えると、置換率の増加にともないLS状態のFe-N間距離が増加する。これらの錯体では、反射スペクトル、メスバウアースペクトルのケミ

カルシフト、Fe L $\alpha$ , L $\beta$ の蛍光X線強度の変化などから共有結合性が変化することが報告されている。EXAFSで見られる距離の減少、あるいは増加は、Fe-N間結合の共有結合性の増加減少との相関があることが指摘されている。

これらの錯体の低温のLS状態に光を照射すると、LIESSTにより約半分のFeがHS状態に変化すると見られている。シミュレーションによるEXAFSと実測とを比較した結果から、LIESSTによるHS状態のFe-N間距離は2.16 Åに増加し、一方残ったLS状態のFe-N間距離は1.93 Åに減少する変化が見られている<sup>14)</sup>。これは、無限鎖構造の錯体の一部がHS状態となり距離が増加することで、隣接するLS状態のままのFeの配位圏が圧縮されているためであると考えられている。

## 参考文献

- 1) 佐藤 治: 化学と工業 **53**, 1057 (2000); 砂月幸成, 松本尚英: 化学 **56**(11), 64 (2001).
- 2) たとえば, 佐野博敏, 片田元己: 日本分光学会測定法シリーズ31. メスバウアー分光学 基礎と応用 第4章2-7節 (学会出版センター, 1996).
- 3) Ch. Cartier dit Moulin, Ph. Saintavit and V. Briois: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. **32-2**, 38 (1993).
- 4) J. Lee, H. Sheu, C. Lee, J. Chen, J. Lee, C. Wang, C. Huang and Y. Wang: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5742 (2000). Figures 1 and 2 are reprinted with permissions with American Chemical Society and Prof. Yu Wang. Copyright (2000) American Chemical Society.
- 5) L. X. Chen, Z. Wang, J. K. Burdett, P. A. Montano and J. R. Norris: *J. Phys. Chem.* **99**, 7958 (1995).
- 6) C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itié, M. Verdagner, E. Dartyge, A. Fontaine and H. Tolentino: *Inorg. Chem.* **30**, 3174 (1991).
- 7) Ch. Cartier dit Moulin, P. Rudolf, A. M. Flank and C. T. Chen: *J. Phys. Chem.* **96**, 6196 (1992).
- 8) C. Cartier, P. Thuery, M. Veedagner, J. Zarembowitch and A. Michalowicz: *J. Phys. (Paris)* **47**, C8-563 (1986).
- 9) P. Thuéry, J. Zarembowitch, A. Michalowicz and O. Kahn: *Inorg. Chem.* **26**, 851 (1987).
- 10) J. Zarembowitch, P. Thuery, A. Dworkin and A. Michalowicz: *J. Chem. Research (S)*, 146 (1987).
- 11) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco and O. Kahn: *Chem. Mater.* **7**, 1833 (1995).
- 12) N. V. Bausk, S. B. Erenburg, L. G. Lavrenova and L. N. Mazalov: *J. Struct. Chem.* **36**, 925 (1995).
- 13) S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova and L. N. Mazalov: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 576 (1999); S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova and L. N. Mazalov: *J. Magn. Mater.* **226-230**, 1967 (2001).
- 14) S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova, V. A. Varnek and L. N. Mazalov: *Solid State Ionics* **101-103**, 571 (1997).
- 15) A. Michalowicz, J. Moscovici, Y. Garcia and O. Khan: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 231 (1999).