

課題番号 :2021B-E07  
利用課題名 (日本語) :光誘起強磁性と強誘電性の光応答性を示す銅-オクタシアノモリブデン錯体薄膜の構造解析  
Program Title (English) :Structural analyses of the thin film of copper-octacyanidomolybdate assembly showing photo-induced ferromagnetism and photo-responsive ferroelectricity  
利用者名(日本語) :池田侑典<sup>1)</sup>, 松村大樹<sup>2)</sup>, 辻卓也<sup>2)</sup>, 大越慎一<sup>1)</sup>  
Username (English) :Y. Ikeda<sup>1)</sup>, D. Matsumura<sup>2)</sup>, T. Tsuji<sup>2)</sup>, S. Ohkoshi<sup>1)</sup>  
所属名(日本語) :1) 東京大学大学院理学系研究科, 2) 日本原子力研究開発機構  
Affiliation (English) :1) School of Science, The University of Tokyo, 2) Japan Atomic Energy Agency  
キーワード: 金属錯体、電気化学、光誘起相転移

## 1. 概要 (Summary)

光誘起強磁性と強誘電性の光応答性を示す銅-オクタシアノモリブデン錯体薄膜(化学式:  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )は微結晶からなるため X 線回折を使用した構造決定が難しいことから、その構造決定と低温相と光誘起相の構造解析を目的に放射光 XAFS 測定を行った。その結果、本錯体薄膜を構成する微結晶は同錯体の既知結晶構造のうち、空間群が  $\text{Pbcn}$  のものと同一であることが判明した。更に低温相の測定では降温により Cu の配位圏が Cu イオンから遠ざかる構造変化が起きていることが判明した。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

微結晶から成ることが推定される銅-オクタシアノモリブデン錯体薄膜について①その室温下での構造決定と②低温相と光誘起相の構造解析を行うべく、SPring-8 のビームライン BL14B1 において、放射光 XAFS 測定を行った。

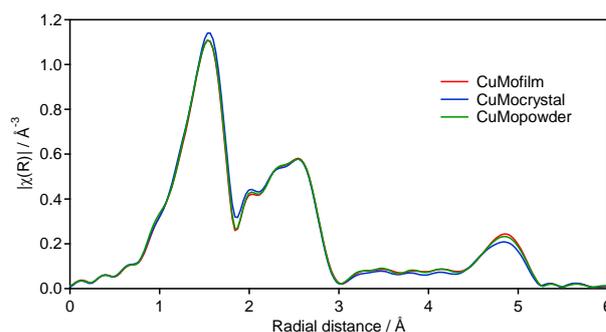
まず①室温下での構造決定に際し、今回のターゲットである薄膜試料を剥がして粉碎した試料と、薄膜試料と類似構造であることが推定される空間群が  $\text{Pbcn}$  の既知構造の結晶試料、薄膜試料より結晶性の悪いことが推定される粉末試料の 3 種の銅-オクタシアノモリブデン錯体の試料について XAFS 測定用ペレットを作成し、透過法で Cu K-edge の測定を行った。

また②低温相と光誘起相の構造解析に関しては、薄膜試料を透明テープで剥がしたものをポリシートで封止めた試料をクライオに固定し、透過法で Cu K-edge の測定を行った。低温相の構造変化の観測は 300 K、170 K、100 K の 3 温度点で行った。試料を光誘

起相に転移させるための光照射は、473 nm の CW レーザーを 170 K と 100 K で試料に照射し、照射中の XANES スペクトルから変化を追う手法をとった。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

①室温下でのペレット試料測定の結果、各 3 試料について非常に類似した XAFS スペクトルが得られた。このスペクトルから求めた動径分布関数は以下である。



以上の結果より、薄膜、既知結晶、粉末の各試料は同一構造であることが示唆され、現在既知結晶の構造データを元にフィッティングを行っている。

また②低温下での薄膜試料の測定の結果、低温に下がるにつれて Cu の第一配位圏が Cu イオンから遠ざかる構造変化が起きていることが判明した。一方で光誘起相への転移の観測については合計 270 分間の 473 nm 光照射後もスペクトルは変化せず、今回の測定では X 線ビーム位置に十分な強度の励起光が当てられなかったことが示唆され、原因の追究と測定系の改善を行っている。

## 4. その他・特記事項 (Others)

なし。