



Title	混合原子価三核錯体の分子内電子移動と熱的性質
Author(s)	中本, 忠宏
Citation	大阪大学低温センターだより. 2001, 116, p. 7-14
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11099
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

混合原子価三核錯体の分子内電子移動と熱的性質

理学研究科 中本 忠宏

1. はじめに

混合原子価化合物とは、異なる原子価を持つ同種の元素（習慣的に金属元素をさす場合が多い）を含む化合物であり、鉱物、生体関連物質、機能性材料など、その存在範囲は広い⁽¹⁻³⁾。混合原子価特有の深い色や伝導性などの興味深い性質は、異なる原子価間での電子移動が可能であることから生じている。いさか古典的な話なので恐縮であるが、電子移動の起りやすさを目安とする分類法 Robin と Day⁽⁴⁾によって提案されているので、まず簡単に紹介する。

クラス I：異なる原子価間に相互作用が見られず、系の性質は個々の原子価状態の単純な足し合わせに過ぎない。つまり混合原子価特有の性質を示さない。

クラス II：異なる原子価間に電子的な相互作用が存在するが、それらは異なる環境下にあり区別できる。個々の原子価状態の性質を示しつつも、新しい性質が加わる。

クラス III：形式的には異なる原子価状態の元素を含んでいるものの、原子価間の強い相互作用により電子は非局在化し、全ての原子が均等で区別できない状態となっている。個々の原子価状態とは異なる新しい性質を示す。

本稿で取り扱う分子内電子移動現象は、クラス II 化合物に見られる狭義の価数揺動現象である。以下でその現象について考えてみる。

図 1 は、価数が 1 だけ異なる同種の金属イオン含む混合原子価化合物についての電子の断熱ポテンシャル曲線である。簡単のために 2 核混合原子価錯体を想定しているが、この錯体は同じ価数の金属イオン 2 個と過剰な電子 1 個を含んでいるとみなすことができる。電子間相互作用が強くない場合には、過剰電子は特定の原子上に捕捉され、イオン固体中の小さなポーラロン状の歪みを形成する。(a) のような対称的な錯体では、捕捉された電子は似た環境を持つ隣の原子へホッピングにより障壁 E_h を越えて移動することができる。図に示したように電子の捕捉は金属-配位原子間の距離の増大を伴うため、電子が別の原子に移る場合、分子の変形もそれに連動することになる。電子を受け入れたサイトは原子間距離が伸び、逆に電子を放出したサイトは原子間距離が縮むので、それぞれの原子団の基準振動は変化するものの、分子全体としては元と等価な状態を保っている。トンネリングは極低温でのみ重要となってくるのでここでは考えない。 E_{op} は原子価間遷移(Intervalence Transition)であり、個々の原子価状態

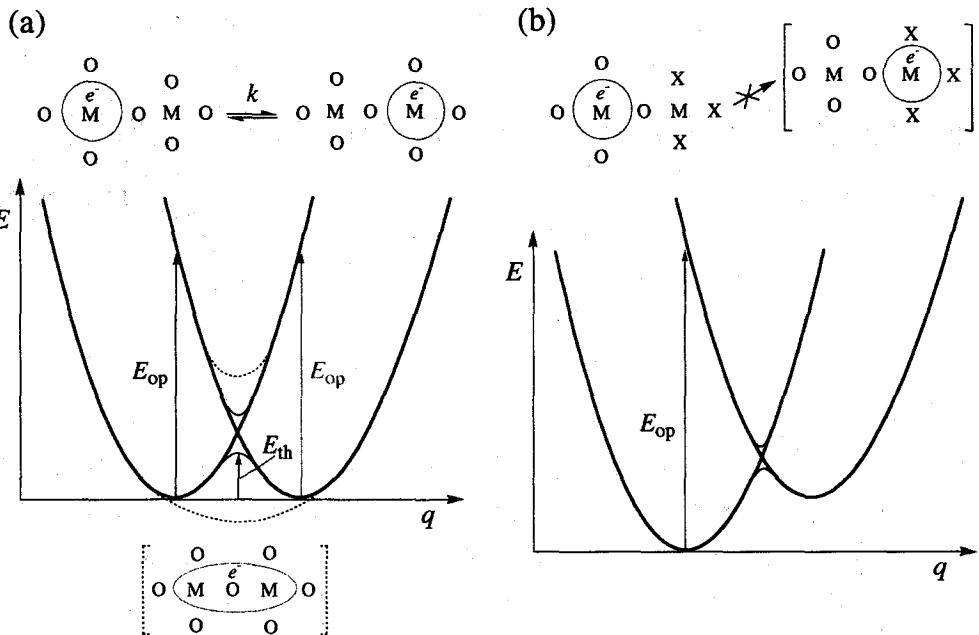


図1 混合原子価二核錯体の過剰電子に対する配置座標図。横軸 q は分子の変形を表している。2つのエネルギー曲線は各原子上での電子についてのもの。交点での弱い電子的相互作用の効果を細線で示してある。破線は強い相互作用の場合（クラスⅢに相当）。

(a)対称的な二核錯体。(b)非対称な二核錯体。

には見られない光学遷移である。この遷移は Franck-Condon 原理による垂直遷移であるから、分子の変形が追いつかないまま電子が隣の原子に移動したことに相当する。一方、(b)は構造的に非対称な場合であるが、例えばブルシアンブルー（ヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸鉄（Ⅲ）、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）などがこれに相当する。2種類ある鉄サイトの価数は FeC_6 サイトが Fe (Ⅱ)、 FeN_6 サイトが Fe (Ⅲ) となっており、異なる原子価が明確な構造的特徴によって識別できる。混合原子価特有の光学遷移は観測されるものの、通常熱的な電子移動は起こりにくい。(a)の場合は速い価数振動が起ると、構造的に原子価状態を識別するのが容易でなくなるが、もし、ある一瞬を観測できたとすれば、原子価捕捉の結果として構造的に異なる原子価が区別できるであろう。そういう意味においては、価数振動を示している系でも、原子価が連続的に変動しているのではなく、常にそれぞれの原子に「捕捉」されているのである。このような系は観測手段によって見え方が異なることがあるが、特に単結晶 X 線構造解析による構造は、時間平均および空間平均となることから、金属原子が全て等価に見えてしまい、クラスⅡとクラスⅢの区別がつかないので注意が必要である。

2. 混合原子価三核カルボン酸鉄錯体の原子価平均化相転移

固体中では分子間の相互作用が存在するため、分子内電子移動は協同現象である相転移を伴って起きる。混合原子価三核カルボン酸鉄錯体は図2のような構造を持つ多核錯体であり、鉄イオンの形式酸化数は $2+$ 、 $3+$ 、 $3+$ である。過剰電子に対するポテンシャル曲線は、図1(a)のパラボラを三つにした

ものと考えていただければよい。過剰電子が捕捉されている2価方向に少し伸びた二等辺三角形の構造をしているが、分子内電子移動により絶えずその方向を変えている。赤外分光によると、室温の溶液中では毎秒～ 10^{11} 回程度の電子移動が起きている⁽⁵⁾。固体状態では⁵⁷Fe メスバウアースペクトルが、温度に依存して局在原子価状態から平均原子価状態へと変化することが見出されており、当初は単純に電子移動速度が温度に依存し、⁵⁷Fe メスバウアーフルクス法の固有時間スケール（ 10^{-7} ～ 10^{-8} 秒）を横切るために見られる緩和現象として解釈されていたが⁽⁶⁻⁸⁾、熱容量測定により相転移を伴うことが見出され、この解釈が妥当でないことが判明した⁽⁹⁾。以下に例を挙げる。

図3は $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ ⁽¹⁰⁾の⁵⁷Fe メスバウアースペクトルである。低温では2価と3価に帰属される四極分裂ダブルットが1:2の面積比で観測されているが、室温では、2価と3価の中間に位置する1種類の四極分裂ダブルットのみが観測されている。中間の領域では、2価と3価に共存して平均原子価のスペクト

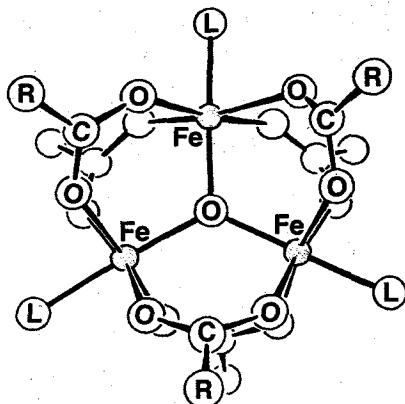


図2 混合原子価三核カルボン酸鉄錯体の構造。Lとして H_2O やピリジン誘導体が多いが、非解離のカルボン酸やアルコールが配位することもある。3つの鉄原子のうち1つに過剰電子は捕捉されているため、実際は歪んだ二等辺三角形をしている。

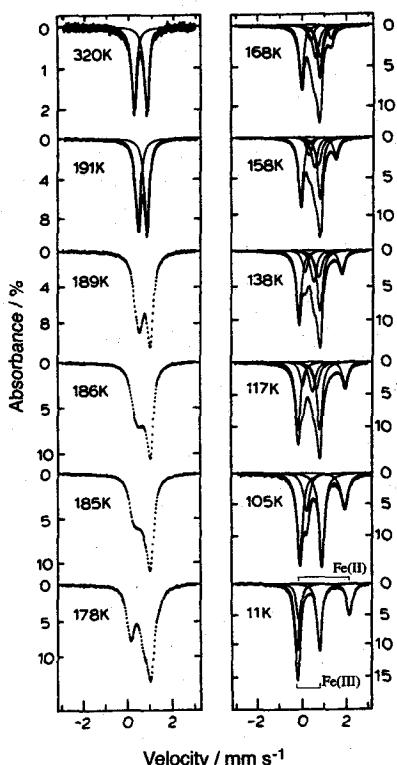


図3 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ の⁵⁷Fe メスバウアースペクトル⁽⁹⁾。

ルが現れるとして解釈されている。熱容量測定の結果図4のような四つの相転移が観測された。転移温度はスペクト

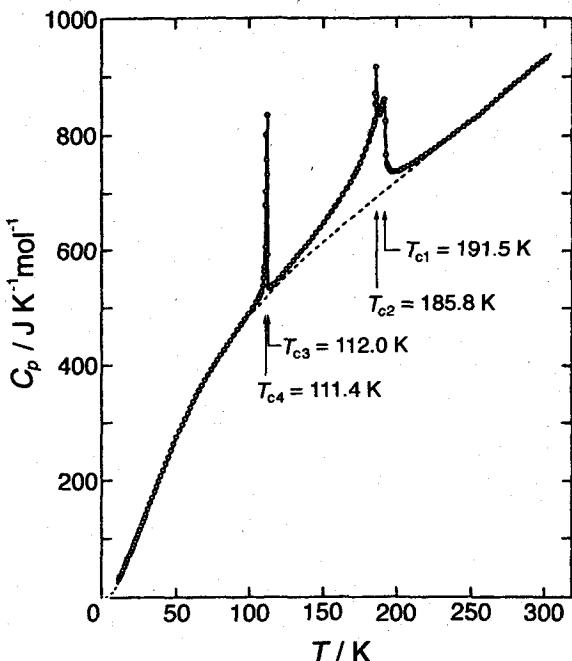


図4 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ の熱容量⁽⁹⁾。

ルに変化が現れ始める温度（110K付近）と、スペクトルがほぼ1種類に収束してしまう温度（190K付近）によく一致している。転移エントロピーは $\Delta S = 30.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められた。さらに詳しい研究の結果、110K付近で結晶中に含まれる非配位のピリジン溶媒分子の回転運動が秩序化することがわかつた。結晶構造は室温相のみわかつており、三方晶系（空間群 R32）で中心の酸素が結晶学的三回軸上にあるため、3つの鉄原子が全て等価な正三角形の構造をしている。先に述べたように、正三角形の構造は平均構造であって本質的なものではない。転移温度以下の構造は決められていないが、3回対称性を失うことが確かめられている。

もう一つの例として $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ ⁽¹⁰⁾の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを図5に、熱容量を図6に示した。この系のメスバウアースペクトルも平均化現象がみられるが、スペクトルの変化は連続的に見える。約130Kで平均原子価状態の1種類のスペクトルに収束するが、それに対応するように熱容量は、128.2Kにピークを持ち低温側に裾を引く熱異常が観測された。転移エントロピーは $\Delta S = 9.06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。これは $R\ln 3 = 9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ （Rは気体定数）に近い値であり、錯体あたりの微視的状態数が低温相で1、高温相で3になったことを意味する。この系には運動しうる溶媒分子もなく、配位子も水素結合によって自由な運動ができなくなっている。室温相の構造は三方晶系（空間群 R3）であり、3つの鉄原子はやはり全て等価で正三角形の構造である。この系では低温相の構造解析にも成功しており、低温では格子が三斜晶系（空間群 P1）へと歪む。結晶学的3回軸は消失し、3つの鉄原子は非等価となり、正三角形から少し歪んだ二等辺三角形の構造をしている。熱力学的には一次相転移であるが、熱異常の形状は高次相転移的である。

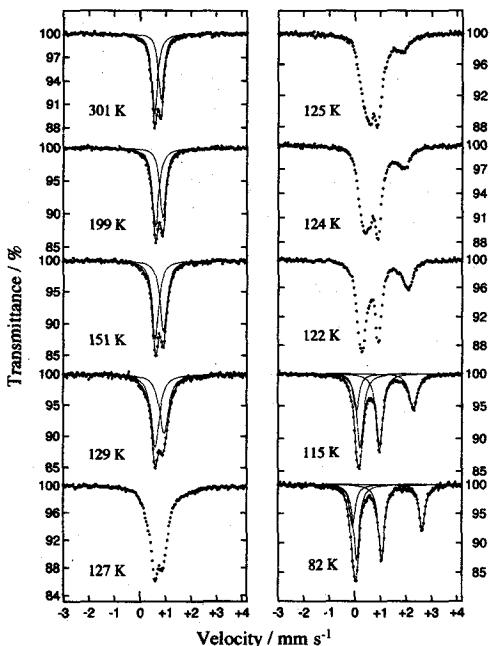


図5 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトル⁽¹⁰⁾。

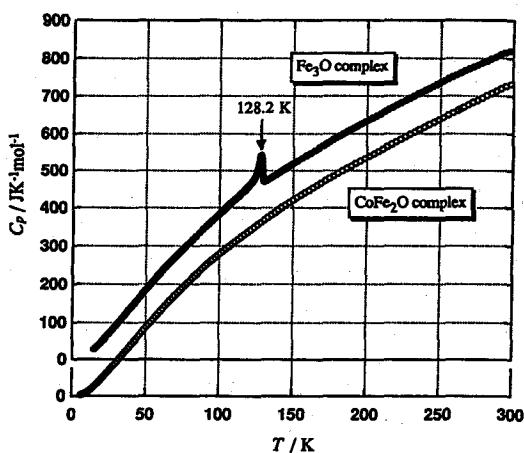


図6 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の熱容量⁽¹⁰⁾。白丸は分子内電子移動を示さない $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の熱容量。

3. 巨視的対称性と原子価平均化相転移

上述の2例については、いずれも室温相の巨視的対称性が3回対称性であるという共通点がある。同様の系についての報告は他にもいくらかあり、それらは例外なく室温以下で相転移を示している。これは以下のように説明できる。

通常の条件下で合成・結晶化を行えば室温相の結晶が得られる。溶液中で分子内電子移動を起こしている分子が結晶固体になる時、電子移動を起こしたまま格子内に収まる場合と、電子移動を止めた状態で収まる場合がある。これは、室温でどのような結晶構造が安定であるかという問題で決まるのであろうが、分子内電子移動を起こしている場合、Gibbsエネルギーに動的ディスオーダーによるエントロピーの寄与がある。さて、室温相が3回対称性の結晶になったとすれば、 Fe_3O の二等辺三角形は、速い分子内電子移動により絶えず3方向に向きを変えている。環境も3回対称であるから、分子がどの方向を向いてもエネルギー的に差はない。すなわち Fe_3O 分子がとりうる三つの微視的状態は、交換可能な3重縮重のエネルギー状態にある。これは統計エントロピーとして $RIn3$ に対応し、Gibbsエネルギーに $RTIn3$ の安定化の寄与をする。しかし、温度を下げるときエントロピー項の寄与は小さくなり、やがて相転移温度 T_c で格子が歪むことで縮重が解け、一つの状態の安定化が起こる。この時分子自身の性質に変化はなく⁽¹¹⁾、環境の対称性の低下によって異なる方向を向いた分子にエネルギー差が生じるものと考えられる。この環境の効果の主な原因は分子が持つ電気的双極子モーメントであると考えているが、中でも局在化が進むことによって生じる分子自身の双極子モーメントが大きな影響力を持つと考えられている。見掛け上正三角形の構造の時には、元来歪んでいる分子の双極子モーメントは時間平均されてゼロとなっているが、特定の方向を向いた分子の割合が増加すると、双極子モーメントが増大する。すると逆向きに双極子モーメントを持つ分子は安定化し更にエネルギー準位の分裂が大きくなる⁽¹²⁾。更に温度が下がると、ボルツマン分布により最も安定な状態への分布が増えると同時に、みかけの双極子モーメントを増大させる。その温度での平衡状態を保ちながら徐々に分布が偏ってゆき、やがて最も安定な1状態にのみに分布するようになるが、その温度には、はっきりそれとわかる特徴をもった熱異常は現れない。この様子を模試的に図7に示した。この格子歪みを伴う転移現象は、スピンクロスオーバー現象や協力的ヤーン・テラー効果などと異なり、分子自身の状態変化を伴っていない。つまりエンタルピー変化がないので、局在化によって生じるエントロピー変化は、分子内電子移動に基づく統計エントロピー $RIn3$ のみである。これより大きなエントロピー変化が観測されている相転移は、他からの寄与を含んでおり、分子内電子移動とカップルした溶媒分子の配向運動などが指摘されている⁽⁹⁾。

では、室温相の巨視的対称性が低い場合はどうであろうか？本稿では紹介していないが、対称性が低い場合でも分子内電子移動は起こっている。メスバウアースペクトルがほぼ1種類の平均原子価状態を示すものもあれば、中間的なスペクトルにとどまっているものもある。構造的には中心酸素-鉄距離が平均的な原子価状態の指標となることが知られており、室温では三つともほぼ同じ距離であったのが、低温にすると一つが伸び、残り二つは縮むということが観測されている。熱的性質については、報告例がほとんどないので考えてみることにするが、単純に考えれば、図7の室温(r.t.)が T_c 以下にあるということになる。しかし、温度を室温以上に上げたとしても、図7のような T_c が現れるという保証はない。それは、室温安定相の低い対称性は、固相・固相間転移を経て3回対称の構造からわずかに歪ん

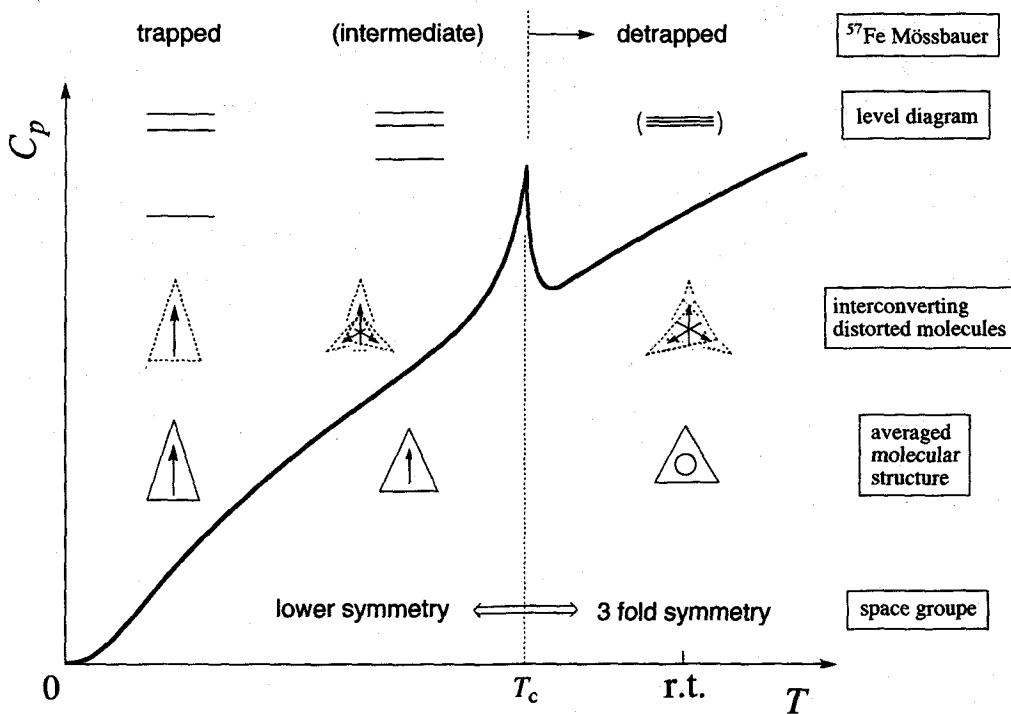


図7 室温相の構造が巨視的に3回対称性である場合の熱容量と構造の関係を表す模式図。図中の三角形は Fe_3O_4 分子を表している。矢印は原子価捕捉によって生じる双極子モーメント。正三角形の中の○は時間平均により双極子モーメントが見掛け上消失していることを意味する。破線の三角形は分子内電子移動により交換している Fe_3O_4 分子で、大きさは分布確立を表す。

だ結果生じたものとは異なり、ほとんどの場合結晶全体の対称性が3回対称からかけ離れているからである。分子は分子内移動により、見掛け上3回対称に近づくことはできても、分子の配置まで変えるためには、高いエネルギー障壁を乗り越える再編型の転移を起こす必要がある。結局、室温相の対称性が低い場合の分子内電子移動に基づく熱容量への寄与は、3準位間での熱励起に基づく熱異常として現れることになるだろう。準位幅が温度変化しなければ、Schottky型の熱異常となるが、ここで考えているような準位幅が温度変化する場合については単純に表すことができない。いずれにしても、熱異常が広い範囲に及ぶと考えられ、一見異常が無いように見えたり、また、異常がみられたとしても格子熱容量から分離するのは困難であると予測される。実際の例として $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^(6-8,13) (单斜晶系、空間群 $C2/c$) の熱容量を図8に示した。少なくとも112Kまで空間群の変化がないことがわかっているが⁽¹³⁾、

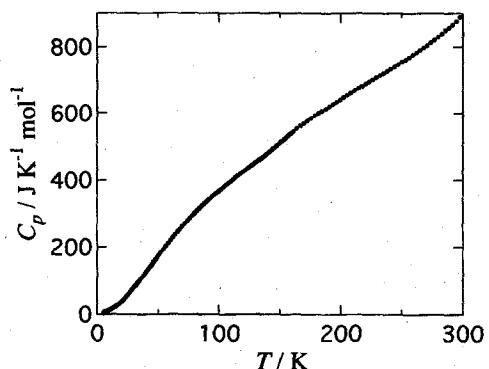


図8 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱容量。室温付近の異常は結晶水の離脱によるもの。

130K 以上に幅広い熱異常が観測されている。

4. おわりに

私はこれまで、⁵⁷Fe メスバウアー分光法を中心にこの研究に関わってきたが、本学分子熱力学研究センターで研究に携わる機会を与えられたことから、原子価平均化現象と熱容量の関係について考えてみた。高い対称性を持つ平均原子価相は、歪んだ Fe₃O 分子の方向の秩序-無秩序転移を経てランダウ条件を満たす低対称の相へと変化する。この現象は格子が歪むという一次相転移を伴っているが、純粋な高次相転移というのはむしろ珍しく、T_c に一次成分を含む場合が多い。一方、低対称性の構造を持つ場合には、巨視的な対称性に変化がないまま、方向の秩序化が進行する。微視的には同じ現象だが、結晶構造の巨視的対称性が熱的性質に重要な影響を与えていた。無論これは最低限のことが起きた場合のことであり、対称性が低い場合でも、溶媒分子や配位子の運動が別の相転移を引き起こし、原子価状態もそれに影響を受けるということは十分あり得る。

最後に、最近図 9 に示したような⁵⁷Fe メスバウアースペクトルを示す $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCCl}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱容量測定を行った。室温での構造は 3 回対称性（六方晶系、空間群 P6₃/m）であるため、これまでの話からすると相転移が起きるはずであったが、図 8 のような熱異常すら観測されなかった。従つてこの系は低温でも室温相と同じ構造を保っていると考えられ、格子の歪みを伴わずに局在化が起こることになる。格子が歪むことは弾性エネルギーの損失につながるため、もしエネルギー的に得をしないのであれば、格子歪みが起きないこともあっていいはずである。その場合、特定の方向を向いた分子のみが安定化することはないので、低温では分子の配向が無秩序に凍結したガラス状態となる。このような系は、熱容量測定の対象として不向きかも知れないが、⁵⁷Fe メスバウアースペクトルの温度依存性は、電子移動速度のみを変数として解析可能と思われる。⁵⁷Fe メスバウアー分光法は直接的、選択的に鉄の原子価状態を知ることができ、場合によつては速度論的情報も得られる唯一のと言つてよい手段であるが、観測されるピークの位置が比較的接近していることが多いため、相対的に必ずしも分解能がよいとは言えず、いくつかの可能性を残したまま結論を絞り込めないことがある。特に交換系の線形解析は満足な結果が得られない場合が多く、あまり行われない。例えば図 3 のスペクトルは、185-189K で明らかに交換系スペクトルの尖鋭化手前の形状を示しているのに、低温側で一応の成功を見せていて「2 値と 3 値と平均原子価が共存する」というモデルを優先させたため、解析できなくなっている。筆者も図 5 のスペクト

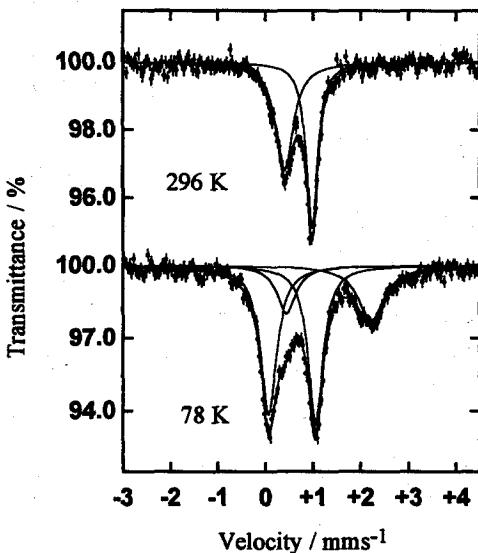


図 9 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCCl}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の⁵⁷Fe メスバウアースペクトル。室温のスペクトルが非対称なのは、他の系に比べて電子移動速度が遅いせいと思われる。

ルについて、電子移動速度と分子の分布の偏りを考慮に入れた計算を提案したが⁽¹⁰⁾、未知パラメータが多くなるという欠点があり、未だ満足な解析が行えていない。このあたりは、さらに検討の余地が残されていそうである。

参考文献

- (1) 季刊化学総説No 3 「珍しい原子価状態 異常原子価から超伝導まで」日本化学会編、1988、学会出版センター
- (2) Mixed-Valence Compounds (Ed.:D.B.Brown), Reidel, Dordrecht, 1980.
- (3) Mixed Valency Systems: Application in Chemistry, Physics and Biology (Ed.:K.Prassides), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- (4) M.B.Robin and P.Day, Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 10, 247 (1967).
- (5) R.Wu., S.K.arapKoske, R.P.White,C.E.Anson, U.A.Jayasooriya, and R.D.Cannon, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1994, 1657.
- (6) D.Lupu,D.Barb,G.Filoti,M.Morariu, and D.Tarina, J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 2803 (1972).
- (7) V.I.Gol'danskii, V.P.Alekseev, R.A.Stukan, K.I.Turta, and A.V.Ablov, Dokl. Akad.Nauk SSSR, 213, 867 (1973); Dokl.Phys.Chem., 213, 1063 (1973).
- (8) C.T.Dziobkowski, J.T.Wroblewski, and D.B.Brown, Inorg.Chem., 20, 679 (1981).
- (9) S.M.Oh, T.Kambara, D.N.Hendrickson, M.Sorai, K.Kaji, S.E.Woehler, and R.J.Wittebort, J.Am.Chem.Soc., 107, 5540 (1985).
- (10) T.Nakamoto, M.Hanaya, M.Katada, K.Endo, S.Kitagawa, and H.Sano, Inorg.Chem., 36, 4347 (1997).
- (11) 例えば磁化率はこの種の相転移によって全く影響を受けないことがわかっている。北川広基、竹内徹也、鳴海康雄、金道浩一、中本忠宏、片田元己、日本物理学会1998年秋の分科会。
- (12) 空間群 $R\bar{3}$ ならば分子間に対称心があるため逆向きの三角形と隣接できるが、空間群 $R\bar{3}2$ の結晶では Fe_3O の三角形は全て同じ方向を向いており、このような機構は考えられない。溶媒の双極子が関係するとか、らせん構造をとるとかなど別の機構を考える必要がある。
- (13) T.Sato, F.Ambe, K.Endo, M.Katada, H.Maeda, T.Nakamoto, and H.Sano, J.Am.Chem.Soc., 118, 3450 (1996).