

Title	混合原子現象と相転移
Author(s)	徂徠, 道夫
Citation	大阪大学低温センターだより. 57 P.1-P.4
Issue Date	1987-01
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/4450
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

混合原子価現象と相転移

理学部 徂 徠 道 夫 (豊中 4360)

結晶中で相転移が起こるといかなる場合でも、転移点近傍でミクロな分子やイオンの世界に劇的なカタストロフが起こっているものである。ところで分子やイオンが結晶格子を形成する際に、その安定性は分子内の電子エネルギーと分子間力によって定まるが、一般には前者が後者に比べてはるかに大きいので、たとえ劇的な相転移が起こって結晶相が変化しても、電子状態そのものは変らないものである。例えば、磁性体におけるスピン配列や分子性結晶における分子の再配向による相転移に際して、構成分子の形、ひいては分子内電子エネルギーの変化は無視できる。

ところが近年、電子状態の変化を伴う珍しい相転移が幾つか報告されるようになった。代表的なものとして、混合原子価現象(混在原子価 \rightleftharpoons 平均原子価)、スピントロソオーバー(低スピン \rightleftharpoons 高スピン)、バリエルズ転移(絶縁体 \rightleftharpoons 導体)、 Ni^{2+} や Cu^{2+} 錯体などにみられる配位構造変化によるサーモクロミズム(反磁性 \rightleftharpoons 常磁性)、中性-イオン性転移(イオン性 \rightleftharpoons 分子性)などがある。これらは分子やイオンの電子状態と格子系(フォノン)あるいは分子構造の変化とが強くカップルした複合作用のために生じると考えられている。本稿では、多核錯体における混合原子価現象についての最近の我々の熱容量測定による研究の一部を紹介する。

図1は化学式 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ (py: ピリジン) で与えられる鉄の3核錯体で、2価の鉄原子1個と3価の鉄原子2個を含んでいる。この錯体そのものは温度変化させても電子状態の変化を示さないが、ピリジンを溶媒和分子として結晶中に取り込んだ $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ (py)は、温度変化により鉄原子の酸化数が変化することが ^{57}Fe メスバウアー分光より知られている。¹⁾ 図2に模式的に示したように、極低温では「過剰な」1個のd電子が特定の鉄原子上に局在した局在電子状態(あるいは混在原子価状態)にあり、3個の鉄原子で作るクラスターの形状は二等辺三角形をしている。昇温すると、過剰な電子が隣接する鉄原子上にホッピングを起こすようになる。さらに昇温すると、分子内電子遷移の速度が速くなり、非局在電子状態(あるいは平均原子価状態)が実現され、クラスターも正三角形となる。以上の結果は、 ^{57}Fe メスバウアー分光の時間スケール($\sim 10^{-7}$ 秒)で分子内電子遷移を観測した場合の話で、もっと時間スケールの短いIRやラマン分光($\sim 10^{-13}$ 秒)では、常に局在電子状態が観測される。

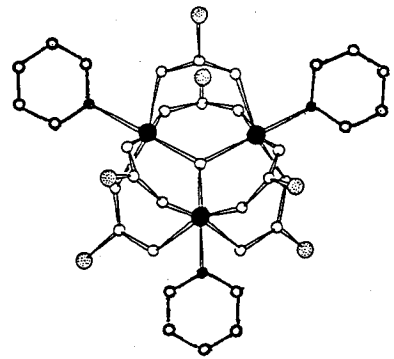


図1. 混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ の分子構造

熱測定という最も時間スケールの長い実験手段で観測した場合、この種の分子内電子遷移が熱力学的相転移を伴うものかどうかという疑問が研究の動機となっている。また、鉄原子に直接配位していない溶媒和分子の役割を調べることも研究の目的である。

本錯体の断熱型熱量計による13-300 K領域の熱容量測定の結果を示したのが図3である。²⁻⁴⁾ 4つの相転移が見出された。大別すると、 T_{C4} 及び T_{C3} による低温側の鋭い相転移と、 T_{C2} 及び T_{C1} による高温側の高次相転移である。興味深いことに、メスbauerスペクトルに平均原子価による四極子分裂ダブルレットが現われ始める温度が T_{C4} であり、混在原子価による Fe(II) と Fe(III) の四極子分裂ダブルレットが完全に消滅するのが T_{C1} となっている。換言すると、メスbauer分光で観測された分子内電子遷移は相転移現象を伴って起こることが明確に示されたことになる。

図3の破線は正常熱容量曲線であり、実測値との差 ΔC_p を $\ln T$ で積分すると相転移によるエントロピー変化 ΔS が求まる。分子内電子遷移に基づくエントロピーへの寄与は $R \ln 3 (=9.13 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ (R : 気体定数) であるが、実測値は $\Delta S = (30.65 \pm 0.83) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と異常に大きいものであった。赤外吸収スペクトルの結果からは、分子内振動による寄与は無視できることがわかったので、過剰なエントロピーの原因は溶媒和分子ピリジンの分子運動による考えられる。296 Kにおける本結晶のX線回折結果によると、三方晶系に属し空間群は $R\bar{3}2$ である。溶媒和分子ピリジンは結晶学的に要請される3回軸上にあるので、エネルギー的に等価な配向方向が少なくとも3通りあることになる。一方、ピリジンを重水素化した場合の ^2H NMRによると、⁵⁾ 溶媒和分子ピリジンに関して、図4に示したような12通りの再配向運動の可能性が指摘されている。もしこのような分子運動が最高温相で起こっており、最低温相で秩序配向するならば、転移エントロピーへの寄与は $R \ln 12 (=20.66 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ となり、分子内電子遷移によるエントロピー $R \ln 3$ との和は $29.79 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる。この値は実測値 $(30.65 \pm 0.83) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ をよく説明したことになる。

配位に含まれる3個のピリジンを、3-メチルピリジンで置換した錯体についても研究を行なった。

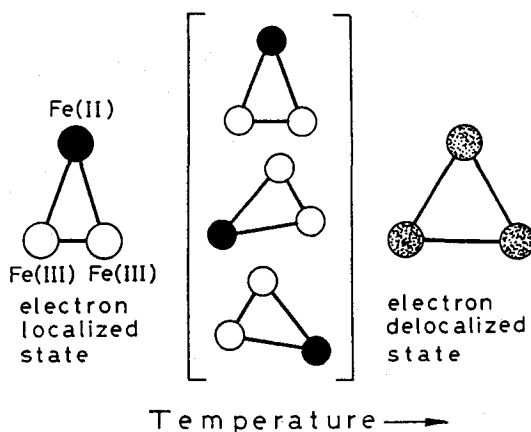


図2. 分子内電子遷移を示す模式図

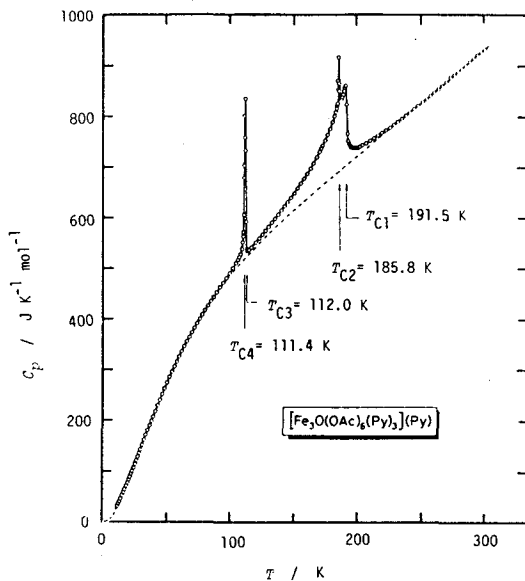


図3. 混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ (py) の定圧熱容量

溶媒和分子として3-メチルピリジンを含む結晶⁶⁾ $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3](3\text{-Me-py})$ とトルエンを含む結晶⁷⁾ $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3](\text{toluene})$ の熱容量を示したのが図5と図6である。前者は282.5 Kに、後者は292.9 Kにそれぞれ鋭い相転移を示し、低温側に長く裾を引いているのが特徴である。転移のエントロピーはそれぞれ (13.71 ± 0.65) 及び $(15.07 \pm 0.50) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、上述のピリジン錯体の場合の約半分であった。分子内電子遷移による寄与は同じく $R \ln 3$ なので、 ΔS が小さいのは溶媒和分子が立体障害のため結晶中で動きにくいことを示唆している。事実、高温相での結晶構造解析⁸⁾によると、溶媒和分子はいずれも2方向への再配向のみが起きている。この

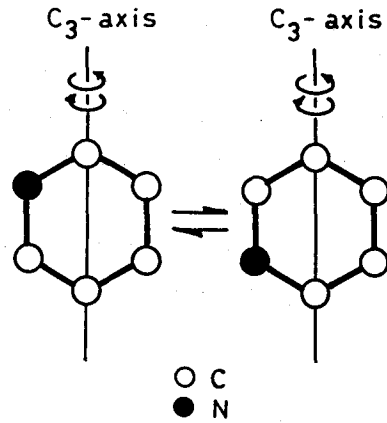


図4. 最高温結晶相における溶媒和分子ピリジンの12通りの再配向運動

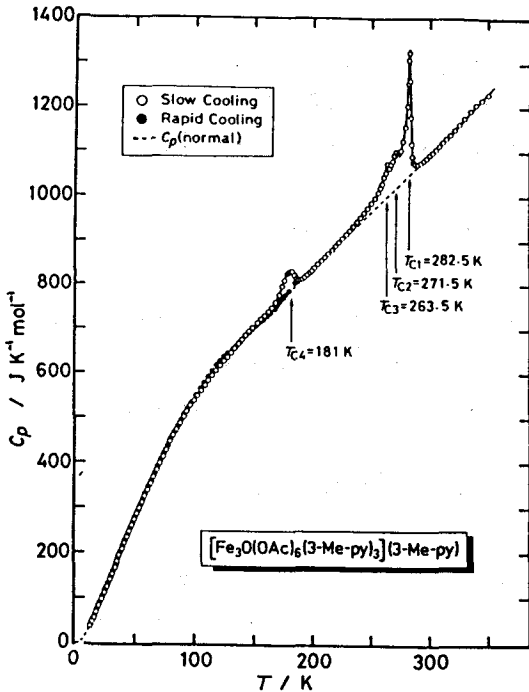


図5. 混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3](3\text{-Me-py})$ の定圧熱容量

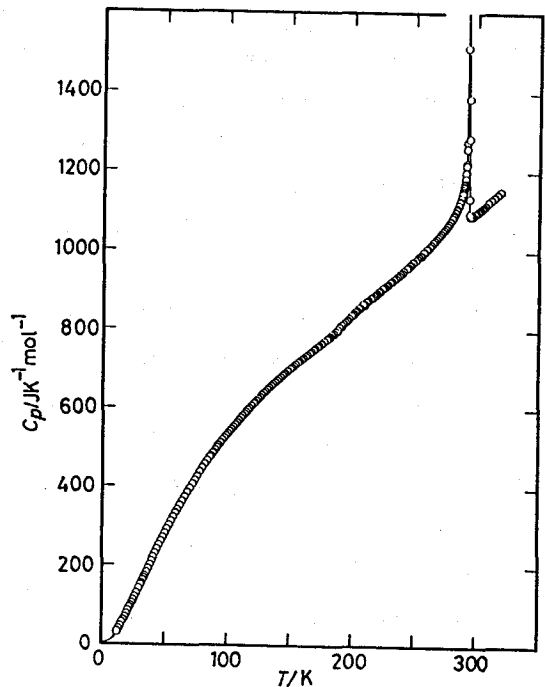


図6. 混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3](\text{toluene})$ の定圧熱容量

分子運動によるエントロピー $R \ln 2 (= 5.76 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ と分子内電子遷移による寄与 $R \ln 3$ を加えると、 $14.90 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、両結晶の転移エントロピーとよく一致した。

以上、3種類の混合原子価錯体について熱測定の結果を紹介したが、分子内電子遷移が相転移を伴って進行することが判明した意義は大きいであろう。また、直接金属原子に配位していない溶媒和分子の分子運動と強くカップルして分子内電子遷移が起こるのも興味深いことである。混合原子価現象に基づく相転移は、電子が直接的に関与する新しいタイプの相転移として、分子論に立脚した今後のさらに詳しい研究に期待が寄せられている。

〔参考文献〕

1. S. M. Oh, D. N. Hendrickson, K. L. Hassett and R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7984 (1984).
2. 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).
3. M. Sorai, K. Kaji, D. N. Hendrickson and S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 702 (1986).
4. T. Kambara, D. N. Hendrickson, M. Sorai and S. M. Oh, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2895 (1986).
5. S. E. Woehler, R. J. Wittebort, S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson D. Inniss and C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* (in press).
6. M. Sorai, Y. Shiomi, D. N. Hendrickson, S. M. Oh and T. Kambara, *Inorg. Chem.* (in press).
7. 西森昭人, 長野八久, 徂徠道夫, D. N. Hendrickson, 第22回熱測定討論会(筑波), D310 (1986).
8. S. M. Oh, S. R. Wilson, D. N. Hendrickson, S. E. Woehler, R. J. Wittebort, D. Inniss and C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* (in press).