

Title	層状物質に閉じ込められたスピントロニクスオーバーラップの磁性
Author(s)	奥野, 昌二; 中野, 元裕
Citation	大阪大学低温センターだより. 1995, 91, p. 10-15
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7140">https://hdl.handle.net/11094/7140</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 層状物質に閉じこめられた スピントスオーバー錯体の磁性

工学部 奥野昌二、中野元裕（内線5770）

(E-mail : moto@ch.wani.osaka-u.ac.jp)

## 1. はじめに

遷移金属を含む錯体化合物はその多くが常磁性を示します。これは錯体分子が中心金属のd軌道に不対電子をもち、スピン磁気モーメントをもっていることに起因しています。フントの規則、最大のスピン多重度をもつ電子配置が最も低いエネルギーをもつ、に従えば、分子の基底状態は5つのd軌道になるべく平行スピンの数が増えるように電子を詰めたものになる筈ですが、いつもそうなるとは限りません。図1にFe(III)の6配位錯体の例を示しましたが、配位子場分裂 $10Dq$ が大きい場合にはd電子は無理して高い $e_g$ 軌道には入らず $t_{2g}$ 軌道に収容されるため、スピンの互いにキャンセルしてスピン磁気モーメントが小さくなってしまいます。

はじめの方のフントの規則に従う錯体を「高スピン錯体」、強い配位子場のためd電子のスピンが一部相殺している錯体を「低スピン錯体」とよびます。中心金属が同じでd電子数が変わらなくても配位子の種類が違えば配位子場の強さが異なりますから、高スピン錯体になったり低スピン錯体になったりします。また、配位子場分裂の大きさが高スピン錯体と低スピン錯体の境界値ぐらいの場合には、温度や圧力などに応じて高スピン状態をとるか低スピン状態をとるか変化するような錯体を作ることができます。このような錯体は「スピントスオーバー錯体」とよばれ古くから知られていましたが、近年、この錯体の示す色調変化が光記録材料として有望であることが判り、ふたたび脚光を浴びています[1]。

温度を変化させることによっておこるこのようなスピン状態の変化を「スピントスオーバー現象」とよんでいます。スピントスオーバー現象は錯体分子の凝集状態に応じて多彩な顔を出します。最も単純な、溶液中などで分子が孤立している場合は、高スピン状態—低スピン状態間の熱平衡で記述されますが、結晶状態のように錯体分子が密に並んでいる場合には、隣接する分子のスピン状態の変化に助けられてスピントスオーバーし易くなる、協同現象的な性格が出てきます。といっても必ずしも相転移するとは限りませんが、熱平衡的な変化と比べるとずっと狭い温度範囲で変化が起こります。スピン状態が変化する温度をここでは（低スピン状態から高スピン状態への）スイッチング温度とよんでおきま

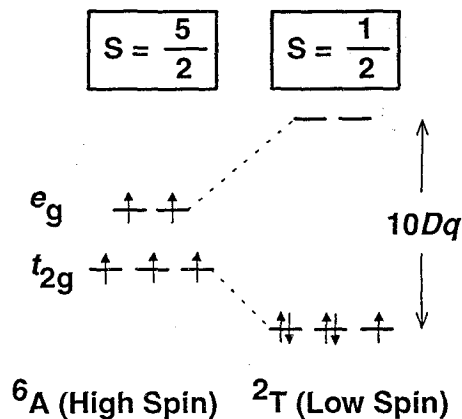


図1. Fe(III)を中心にもつ高スピン錯体・低スピン錯体の電子配置。

すが、この温度と変化がおこる温度幅は錯体分子の環境を知るための手掛かりとなります。

さて、スピノクロソオー錯体はその分子構造の研究から、高スピン状態では中心金属原子Mと配位原子Lの距離 $r_{M-L}$ が低スピン状態よりも10%程度長いことが知られています。つまり、高スピン状態では分子のサイズが低スピン状態より大きいわけです。この模様を図2に示しました。エネルギー的に安定な低スピン状態は小さな平衡核間距離 $r_{LS}$ をもっており、低い温度では主成分を占めています。エネルギーの高い高スピン状態は長い結合長 $r_{HS}$ に伴って配位結合もやや弱いためM-L間の伸縮振動は低スピン状態よりも柔らかく、エントロピー的な有利さから高い温度での主成分となっています。このような事情で、高スピン状態-低スピン状態間の平衡は圧力のような外場・分子の周りの環境にとっても敏感に反応します。

我々はこれまで、層状物質の層間スペースにいろいろな低分子をはさみ込んだ、層間化合物の工学的応用について研究しています。スピノクロソオー錯体のように双安定性をもち分子変形に敏感な分子は、層間への導入によって大きな影響を受けますので宿主層からの影響を調べるのに好都合です。今回は、分子体積の大きな高スピン状態は層間への挿入により不安定化し、スイッチング温度は高温側にシフトするのではないかとこの予測の下にいくつかの化合物を調べてみました[2,3]。

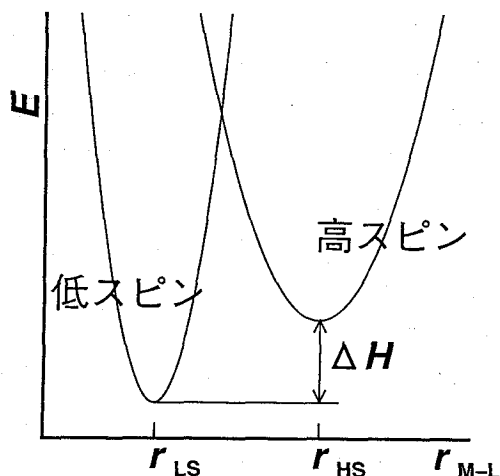


図2. 金属-配位原子間距離 $r_{M-L}$ の変化の高スピン状態( $^{\circ}A$ )、低スピン状態( $^{\circ}T$ )への影響。 $r_{HS}$ 、 $r_{LS}$ はそれぞれの状態における平衡核間距離を示す。

## 2. 層間化合物の常磁性

層間化合物の合成は、宿主となる白雲母系の粘土鉱物NaTSMの微粉末をゲストであるいろいろな鉄錯体のエタノール/アセトン溶液に懸濁させ、50

℃で一昼夜ほど攪拌しておきます。すると雲母の層間にはじめから存在していた $Na^+$ イオンが陽イオン性の鉄錯体と徐々に置換して層間化合物を生成します。反応の完結は粉末X線回折で確認します。もとの粘土の回折線が観測される場合はまだ置換が不十分ですが、充分に反応が進むとゲストが挿入されてはじめよりずっと層間距離の長い物質に変化します。通常、 $Na^+$ イオンのうち約20-50%が錯体に置換されますが、これはだいたい層間の2次元空間で錯体どおしの平均分子間距離が $10\text{\AA}$ に相当する充填率です。

こうして合成した層間化合物の磁化率を磁気天秤を用いて測定しました。液体ヘリウム温度から室温まで温度変化させながら測定し、その結果から宿主層の反磁性磁化率を除いて錯体分子の常磁性磁化率を求めました。ここではその一例として $[Fe(\text{sal}^{\text{tri}}en)]^+$ とよばれる6配位Fe(III)錯体の結果を示しました。図3はこの錯体の磁化率を有効磁気モーメントの自乗に換算してプロットしたものです。低スピン・高スピン状態での極限值も破線で示しましたが、温度変化とともにその間でスピンの大きさが変化していることが判ります。しかもその変化は熱平衡から期待される単純なS字曲線ではなく、複数の

ステップの重ね合わせになっていることが読みとれます。

この観測された有効磁気モーメントの変化はスピノクロスオーバー現象によるものと考えても良いのでしょうか？錯体の分子間に反強磁性的な超交換相互作用がはたしている場合にもやはり有効磁気モーメントは冷却に伴って減少します。この層間化合物では錯体分子間の距離がかなり大きいので、分子間相互作用の影響はもっとずっと低温側（100mK以下）に現れる筈です。実際、この錯体分子だけからなる結晶においても今回の測定温度範囲には磁気秩序化は認められません。それでは錯体分子の配位子場の異方性がスピン準位に零磁場分裂を引き起こす可能性はどうか？これもFe(III)錯体では非常に小さいことが知られています。そこで現在のところ、層間空間には錯体分子が占めることのできる複数のサイトがあって、その各サイトごとに異なる温度でスピノクロスオーバー現象が起こっているものと考えています。

複数のサイトへの錯体分子の分布を考慮して、測定結果の再現を試みました。i番目のサイトへの分配率 $c_i$ を用いると、観測された錯体の有効磁気モーメントの自乗 $\mu_{\text{eff}}^2$ はn個のスピノクロスオーバー成分の和として、

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \sum_{i=1}^n c_i [(1-f_i) \mu_{\text{LS}}^2 + f_i \mu_{\text{HS}}^2]$$

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp[\Delta H_i/k_B T - \Delta S_i/k_B]}$$

のように表されます。ここで各成分の高スピン分率 $f_i$ は高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差 $\Delta H_i$ 、エントロピー差 $\Delta S_i$ の二つの熱力学パラメーターで特徴づけられる量で、低温では0、高温では1をとります。計算結果を図4と表1にまとめました。スイッチング温度の異なる3つの成分からの寄与を考慮することによって実験結果をほぼ再現することができました。30K以下という低温でスピン状態の変化する成分が50%以上を占めているのが大きな特徴といえます。この成分は錯体結晶の磨砕により観測されたと報告されている[4]、「高スピン残留分」と同じものと考えられます。

### 3. 分子のねじれ変形とスピノクロスオーバー現象

当初の単純な期待では、狭い層間への挿入によって分子サイズの大きい高スピン状態が不安定化する一方、低スピン状態はあまり影響を被らず、2状態間のエネルギー差 $\Delta H_i$ が広がるためスピノクロスオーバー現象は高温域にシフトする .... 筈でした。実際の実験結果のうち、複数のスピノクロスオーバー

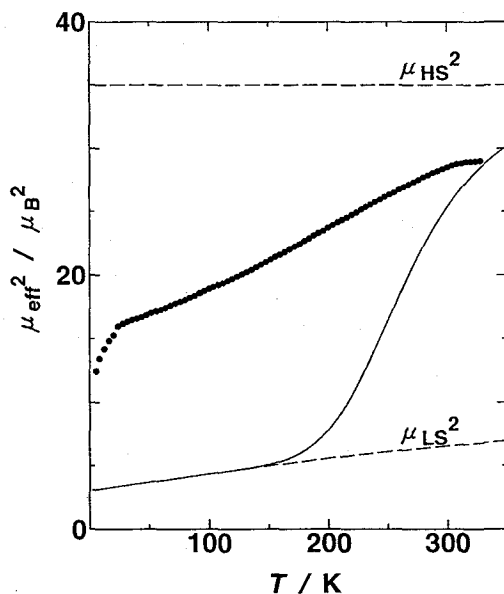


図3.  $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+/\text{NaTSM}$ 層間化合物中のFe(III)の有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}^2$  (黒丸)。破線 $\mu_{\text{HS}}^2$ 、 $\mu_{\text{LS}}^2$ はそれぞれ低スピン状態・高スピン状態の極限值を、実線はメタノール溶液の熱力学パラメーターより計算した熱平衡値を示す。

成分の出現はある程度予測していましたが、各成分のスイッチング温度は予想とは逆に溶存状態のスイッチング温度より低温側へシフトしています。この傾向はここで紹介した $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ の層間化合物だけではなく、他の多くの層間化合物でも同様に見られました。

この傾向を理解するために、各スピントロソオーバー成分の熱力学パラメーターを具体的に検討してみましょう。表1の第1の特徴は各成分ともエントロピー変化 $\Delta S_i$ が非常に小さいということです。スピントロソオーバー現象に伴うエントロピー変化は、磁気エントロピーの変化と分子振動エントロピーの変化の二つの項から構成されていると考えられています。磁気エントロピーの変化は $d^6$ 錯体では常に $R \ln 3$ 、すなわち $9.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ですから、この小さな $\Delta S_i$ の値は層間化合物では振動状態の変化からの寄与が殆どないということを意味しています。このことが実際に高スピン状態と低スピン状態の振動数がほぼ一致しているのか、それともホスト層の影響でbreathing modeがブルーシフトしエントロピーへの寄与そのものが小さくなっているのか今後の検討が必要です。

第2の特徴は層間でのエネルギー変化 $\Delta H_i$ がメタノール溶液中の値よりも小さくなるという点です。

予想外に小さなエネルギー差 $\Delta H_i$ を説明するために、高スピン状態・低スピン状態のエネルギーがそれぞれ分子変形からどのように影響されるのか、錯体化学の分野でよく用いられる角重なり模型 (AOM) を使って調べてみました[5]。図2で考えていたような分子の等方的な変形ではより大きな金属-配位

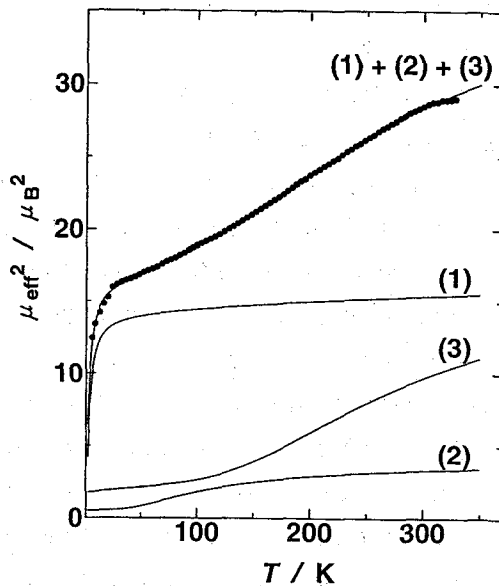


図4.  $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+/\text{NaTSM}$ 層間化合物中のFe(III)の $\mu_{\text{eff}}^2$  (黒丸)と3成分モデルによるフィッティング曲線。

表1. NaTSM層間における $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ 錯体のスピントロソオーバー現象に伴う熱力学量。

成分 i	分配率 $c_i$	$\Delta H_i / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_i / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
(1)	0.51	0.04	0.6
(2)	0.10	1.6	6
(3)	0.39	5.6	14
メタノール溶液	—	16	54

原子間距離 $r_{\text{HS}}$ をもつ高スピン状態の方がより大きく不安定化してしまいますので、もっと異方的な分子変形のモードとして配位八面体の擬3回軸まわりのねじれ変形を考えて計算しました。図5はFe(III)原子上のd電子のエネルギーが2種類の分子変形モードに対してどのように変化するかを表していま

す。座標軸のひとつ、配位子場の強さ $10Dq$ は等方的な分子変形とともに変化するパラメーターですが、ここではd電子以外の結合電子のエネルギーや原子核間の反撥、スピン軌道相互作用などを考慮していませんので $10Dq-E$ 面のグラフは図2とややくいちがっています。

この図では高スピン状態にある分子・低スピン状態にある分子に対応する2枚の断面、すなわち配位子場分裂 $10Dq$ が小さな断面と大きい値をもつ断面を示していますが、それぞれの分子にねじれ変形 $\theta$ を与えた場合、高スピン状態の基底単位 ${}^6A$ が殆ど影響されないのに対し、低スピン状態の ${}^2T$ のエネルギーはかなり上昇していることが判ります。例えばねじれ変形を $10^\circ$  加えると高スピン状態・低スピン状態それぞれの基底エネルギーは図中の白丸のところまで変化します。これは等方的な分子変形の場合とは大きく異なる挙動です。つまり、高スピン状態に比べ低スピン状態はねじれ変形 $\theta$ により不安定化し、その結果、両状態間のエネルギー差 $\Delta H$ は小さくなってきます。大雑把な計算ではありますが、

このことから異方的な分子変形によって $\Delta H$ が小さくなっている可能性が示唆されました。溶液に静水圧をかけるような場合と違って層間への挿入においてはむしろこのような変形モードの方が自然であると考えられます。

本稿では狭い空間に閉じ込めることによってスピントロニクス材料のスイッチング温度が低温側にシフトする現象を紹介してきました。このようなスイッチング温度の制御を目指す場合、配位子に置換基を導入してその立体障害を利用するのも有効な方法です。しかし、置換基の導入は配位子の電子状態も同時に変化させる、かなりデリケートな方法です。今回のような外部からの拘束は単純なだけによりコントロールしやすい方法を与えるでしょう。よく温度制御に使われるキューリーポイントデバイスは強誘電体セラミックを利用するものですが、磁氣的性質・分光学的性質の大きな変化を示すスピントロニクス材料もスイッチング温度の制御が可能となれば、温度スイッチとしても魅力的な材料になるかもしれません。

本研究は工学部応用化学科松林玄悦教授の指導の下で行われたものです。磁化率測定でお世話になりました理学部の森和亮先生、配位子場計算で議論していただいた理学部の小森田喬志先生に御礼申し上げます。

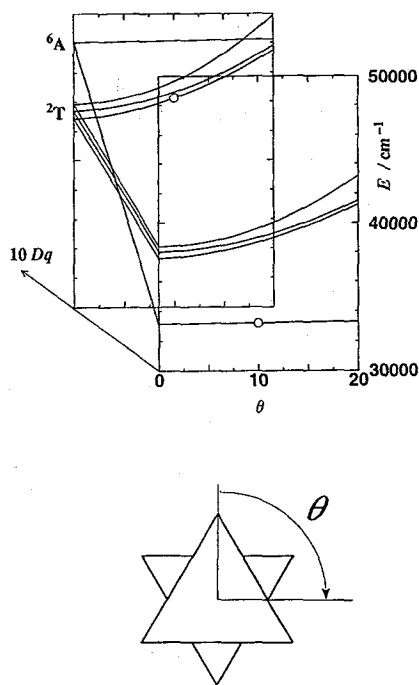


図5. Fe(III)モデル錯体分子のエネルギー準位の分子変形による変化。ねじれ角 $\theta$ は擬3回軸まわりの八面体から三角プリズム方向へのねじれ変形に、配位子場の強さ $10Dq$ ( $\propto r_{M-L}^{-4}$ )は等方的な全対称伸縮モードに対応する。

## 参考文献

- [1] P.Gütlich, A.Hauser, and H.Spiering, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **33**, 2024 (1994).
- [2] 奥野昌二、中野元裕、中濱亜理、松林玄悦、第 44 回錯体化学討論会 (横浜) 2C01(1994).
- [3] 奥野昌二、中濱亜理、中野元裕、松林玄悦、森和亮、日本化学会第 69 春季年会(京都) 1F513 (1995).
- [4] M.S.Haddad, W.D.Federer, M.W.Lynch, and D.N.Hendrickson, *Inorg.Chem.* **20**,131 (1981).
- [5] P.E.Hoggard, *Coord.Chem.Rev.* **70**, 85 (1986).