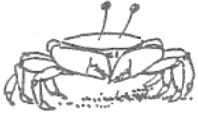


スピנקロスオーバー現象と混合原子価現象



研究ノート

結晶の物理・化学的性質がある温度で突然変化することがある。相転移と呼ばれ、温度の特異点を転移温度あるいは転移点という。例えば超伝導転移では、転移温度以下で電気抵抗が零になり、強磁性転移では自発磁化が生じ、磁石にくっつくようになる。結晶相転移の例はこの他にも枚挙のいとまがないほど多彩である。それ故に、相転移で何が起り、どのような機構で進行するかを解明することが、固体物性に携わる者の古くて新しい研究課題となっている。

本稿では、数ある相転移の中でも特に珍しい、電子状態の変化を伴う「スピנקロスオーバー現象」と「混合原子価現象」を紹介したい。

スピנקロスオーバー現象

鉄族遷移金属原子で3d軌道に電子が1個存在する場合、正八面体対称場では図1(a)のような3重縮重の t_{2g} 準位と2重縮重の e_g 準位となる。一つの準位には $+(1/2)$ と $-(1/2)$ のスピン量子数を持つ2個の電子を収容できるので、一般には3d電子数が増えると、スピン量子数の和を最大にするように軌道準位を占有していく。しかし結晶場($10Dq$)が或るしきい値(Δ)を越えると、エネルギーの低い t_{2g} 軌道が優先される。2価の鉄イオンの場合3d電子数が6なので、結晶場が弱いときは t_{2g} に4電子、 e_g に2電子が収容される(図1(b)参照)。その結果スピン量子数は $S=2$ となる。他方、結晶場が強いときには、 t_{2g} に6電子が収容されるので $S=0$ となる(図1(c)参照)。前者を高スピン状態、後者を低スピン状態と呼んでいる。同様に、3価の鉄イオンでは3d電子数が5なので高スピンでは $S=5/2$ 、低スピンでは $S=1/2$ となる。

徂 徠 道 夫*

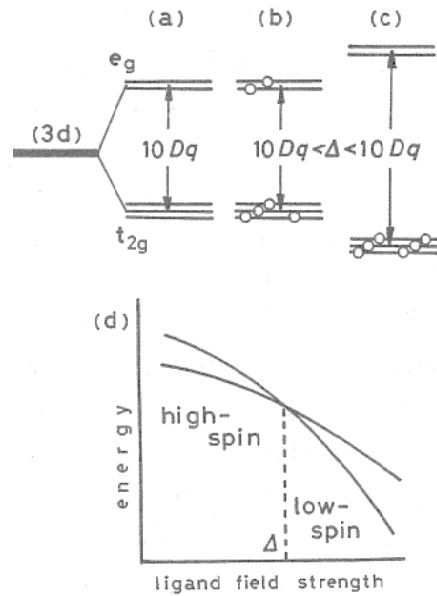


図1 3d電子の軌道準位の結晶場による分裂

スピン状態と結晶場強度の関係を模式的に示したのが図1(d)であるが、結晶の温度変化で二つのスピン状態間を遷移するとき、スピנקロ

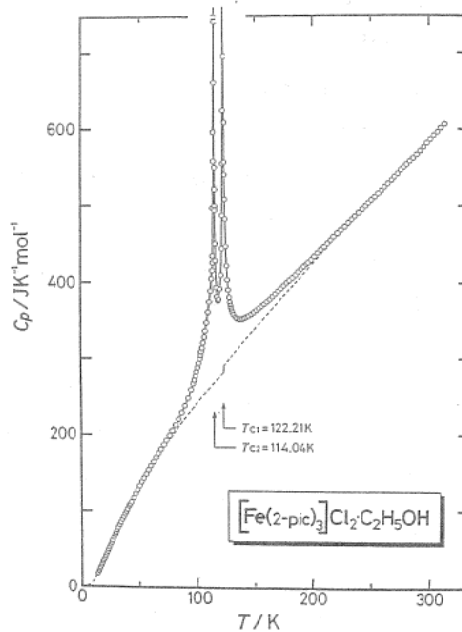


図2 2価の鉄を含むスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ の熱容量

*徂徠道夫 (Michio SORAI), 大阪大学理学部, 化学熱学実験施設, 助教授, 理学博士, 物理化学

スオーバー現象と呼んでいる。この現象により中心金属原子の電子状態が大きく変化するので、一般には結晶の色の変化を伴う。

図2は2価の鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (2-pic: 2-アミノメチルピリジン, EtOH: エタノール) の定圧熱容量 (C_p) の温度変化を示したものである¹⁾。相転移が二つ見いだされた(スピントスオーバーが何故2段階で起るのか、その理由はまだ十分に解明されていない)。転移点以下では低スピン状態で結晶は赤色であるが、高温側では高スピン状態で黄緑色となる。相転移に基づくエントロピー変化は $\Delta S = 50.59 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と極めて大きな値となった。本錯体ではスピントスオーバー現象が単独で起るのではなく、溶媒和しているエタノール分子の再配向運動と密接に連動しているのである。統計熱力学のボルツマンの原理によると、エネルギー的に等価なミクロな状態が n 個存在する系のエントロピーは $S = R \ln n$ (R は気体定数) となる。

本錯体の転移エントロピーの内、スピン多重度による寄与は $R \ln 5$ ($=13.38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、エタノール分子の3方向への再配向運動による寄与は $R \ln 3$ ($=9.13 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) で、残りの約 $28 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が中心金属原子と配位子の間の距離の大幅な変化によるフォノンの寄与としてうまく説明できた。

次に3価の鉄錯体の例として $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2](\text{PF}_6)$ を取り上げよう。いささか複雑な3座配位子であるが、 Fe^{3+} イオンは4個のN原子と2個のO原子でほぼ正八面体的に取り囲まれている。この結晶の熱容量の温度変化を示したのが図3である²⁾。161Kに非常に鋭いピークを持つ相転移が存在し、低温側は低スピン(1/2)状態で青色、高温側は高スピン(5/2)状態で黒色となる。

興味深いことに、転移のエントロピーは $\Delta S = 36.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と、上述の2価の鉄錯体の値よりも相当小さくなっている。その原因の一つは、スピン多重度の変化による ΔS への寄与が2価の鉄では $R \ln 5$ ($=R \ln 5 - R \ln 1$) であったものが、3価の鉄では $R \ln 3$ ($=R \ln 6 - R \ln 2$) と小さくなることにある。しかし決定的な原因は、この結晶には上述の錯体にお

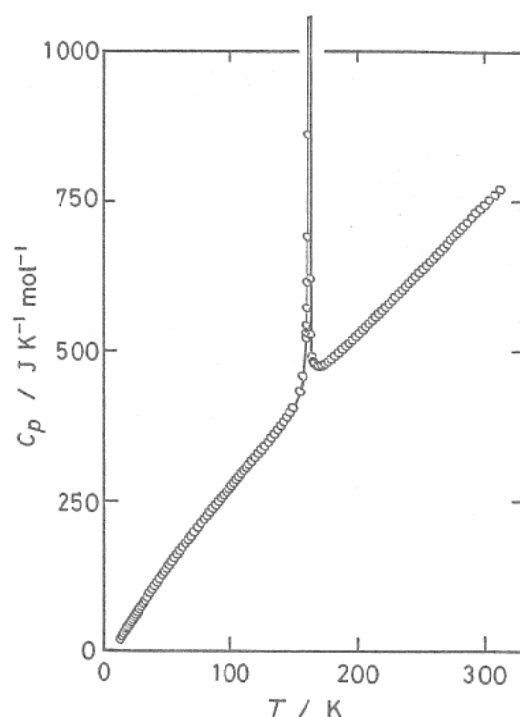


図3 3価の鉄を含むスピントスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2](\text{PF}_6)$ の熱容量。

けるエタノールのような溶媒和分子が存在せず、 PF_6^- 陰イオンの分子運動も相転移に直接関与していないことである。実測の ΔS からスピン多重度の寄与 $R \ln 3$ を差し引くと、残りは約 $27 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、これはフォノン系からの寄与となる。赤外やラマンスペクトルでは、中心金属原子と配位子間の伸縮、変角振動の波数がスピントスオーバーに伴って 200 cm^{-1} 前後もシフトし、フォノンエントロピーを定量的に説明できる場合が多い。

このように大きなフォノンエントロピーが存在することがスピントスオーバー現象の最大の特徴であり、電子状態の変化を伴わない通常の秩序・無秩序型相転移などと際立った対比をなしている。

混合原子価現象

多核錯体あるいは多核有機金属化合物の中には、1分子中に異なる酸化状態の金属原子を含む一群が存在する。例えば図4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、

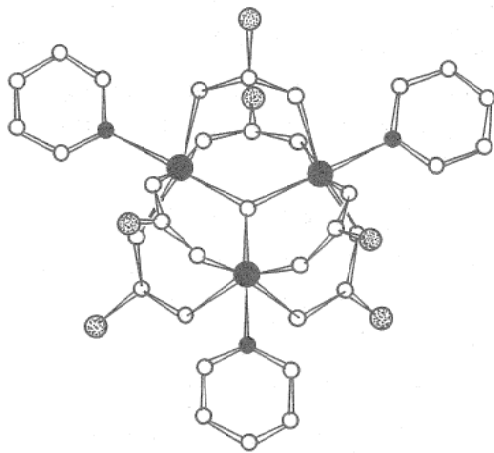


図4 混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ の分子構造.

ピリジンを溶媒和分子として結晶中に取り込んだ $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ は、温度変化により鉄原子の配位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³⁾. このように温度変化で原子の価数が変化する現象を混合原子価現象と呼んでいる.

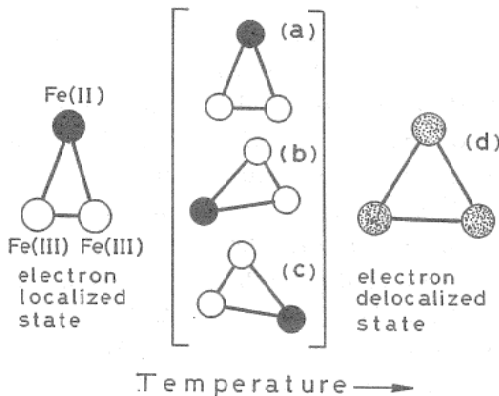


図5 混合原子価現象の模式的説明

図5に模式的に示したように、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。

本錯体の熱容量を示したのが図6である⁴⁻⁶⁾. 111.4 Kから191.5 Kの間に4つの相転移が観測

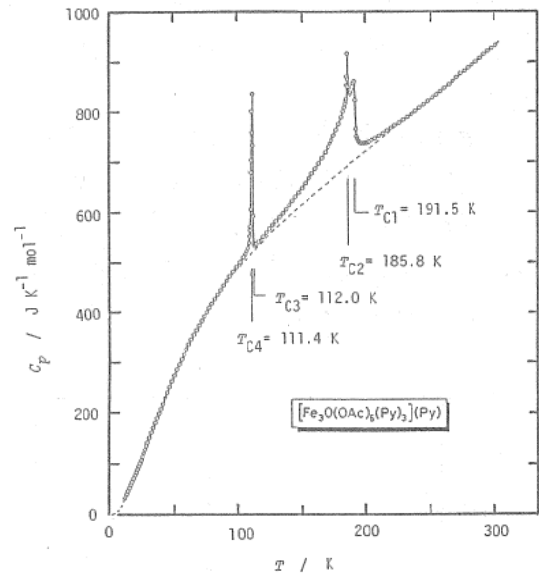


図6 混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ の熱容量

された. 図中の破線は格子熱容量であり, この曲線を越えた過剰部分から求めた転移エントロピーは $\Delta S = (30.65 \pm 0.83) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となった. 分子内電子移動により, 図5の(a)–(c)の3種類のクラスターが高温相で実現されているのであれば, ΔS への寄与は $R \ln 3$ となり, もし(d)のクラスターも存在するのであれば $R \ln 4$ となる. いずれにしても実測の転移エントロピーは分子内電子移動のみでは説明できないことがわかる. おもしろいことに, 結晶中に取り込まれた溶媒和分子ピリジンが結晶学の3回軸上に位置し, 高温相で再配向運動していることが構造解析から判明し, さらに ^2H NMRの実験から図7(a)のような分子運動の可能性が示唆された⁷⁾. この再配向運動によるエントロピーは $R \ln 12 (= 20.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ であり, 分子内電子移動を図5の(a), (b), (c)の3通りとするとエ

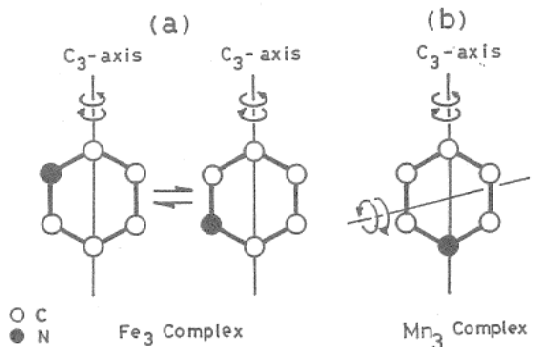


図7 溶媒和分子ピリジンの結晶中における再配向運動

ントロピーは $R \ln 3$ ($=9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), 合計すると $29.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり実測値をよく再現することがわかった。

この錯体の鉄原子をすべてマンガンで置き換えた化合物 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ が比較上, 大変興味深い。分子構造も結晶構造も上述の鉄錯体と全く同じであるが, 熱容量は図8のようになり, 相転移は一つになってしまった⁸⁾。

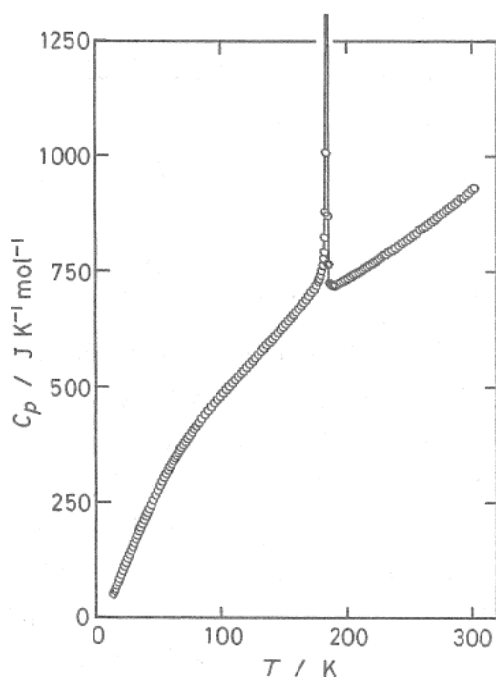


図8 混合原子価錯体 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ の熱容量

しかも, 転移エントロピーは $\Delta S = 35.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり, 鉄錯体よりかなり大きくなっている。本錯体の分子内電子移動で, 図5の(a)–(d)の4通りのクラスターが実現され, しかも溶

媒和分子ピリジンが図7(b)のように18通りの再配向運動をしていると仮定すると, エントロピーへの寄与はそれぞれ $R \ln 4$ と $R \ln 18$ となり, それらの和 $35.56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は実測値とよく一致する。

中心金属原子を置換しただけで, このように相転移の様相がすっかり変ることからも, 分子レベルで定量的に相転移を理解することのむつかしさがうかがえよう。それ故に, 相転移の研究は何時までも継続する課題となっているわけである。いずれにせよ, 電子が直接的に関与する相転移は, 単独で事が運ぶのではなく, 一見無関係に見える他の分子運動と密接にカップルして進行する点に特徴があり, おもしろさがあるといえよう。

参考文献

- 1) K. Kaji and M. Sorai, *Thermochim. Acta*, 88, 185 (1985).
- 2) M. Sorai and D.N.Hendrickson: Unpublished results.
- 3) S.M.Oh, D.N.Hendrickson, K.L.Hassett and R.E.Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 7984 (1984).
- 4) 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).
- 5) M.Sorai, K.Kaji, D.N.Hendrickson and S.M.Oh, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 702 (1986).
- 6) T.Kambara, D.N.Hendrickson, M.Sorai and S.M.Oh, *J. Chem. Phys.* 85, 2895 (1986).
- 7) S.E.Woehler, R.J.Wittebort, S.M.Oh, T. Kambara, D.N.Hendrickson, D.Inniss and C.E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1063 (1987).
- 8) M.Nakano, M.Sorai, D.N.Hendrickson and J.B. Vincent: Unpublished results.