

平衡型スピנקロスオーバー錯体 [Fe(acpa)₂]PF₆の熱容量異常

温度変化によりスピ量子数が増加する現象をスピנקロスオーバーと呼び、本レポートでもこれまでに度々紹介してきました。この現象はスピ量子数の変化を伴うので、磁気的性質が劇的に変化し、あたかも磁性が主導権を握っているように見受けられます。しかし熱測定の結果は、中心金属原子と配位子との間の距離が大幅に変化することによるフォノンの寄与が極めて大きいことを示しており、スピとフォノンのどちらが主役ともいえません。

さてスピנקロスオーバーには大別して二つのタイプが知られています。第一は、スピנקロスオーバーが狭い温度域で突然起る場合で、明確な相転移現象を示します。相転移型あるいは突然変異型ともいえます。第二は、広い温度域で極めて徐々にスピנקロスオーバーが進行する場合です。勿論、固定されたエネルギー準位間のボルツマン平衡の温度変化よりは急激であり、なにがしかの協同現象性は存在しますが、平衡型と呼びたいほど緩慢です。

ところが興味深いことに、低スピと高スピ間の変換速度は平衡型の方が一般には早く、例えば鉄原子のメスバウアー分光の時間スケール (10^{-7} 秒) より短いため、両スピ状態の平均化された四極分裂しか観測されません。相転移型の場合には二つのスピ状態による四極分裂が共存して観測されます。

表題の錯体は平衡型で変換速度が早い代表例として、九州大学で最初に研究された化合物です (Y. Maeda, H. Oshio, Y. Takashima M. Mikuriya and M. Hidaka, *Inorg. Chem.*, **25**, 2958 (1986))。熱測定は最も時間スケールの長い観測手段ですから、 10^{-7} 秒前後の変換速度に関しては無力ですが、平衡型のスピנקロスオーバーがどのような熱異常を示すかという未解決の問題が残されています。最近この問題に共同研究の形で挑戦してみました。

本錯体は図1に示したような3座配位子2個が鉄原子に配位しています。中心の鉄原子は3

価なので、低スピでのスピ量子数は1/2であり、高スピでは5/2となります。

図2はモル熱容量ですが、190 K付近を中心に非常に幅広い熱異常が観測されました。図中の破線は正常熱容量です。従来の鋭い相転移ピー

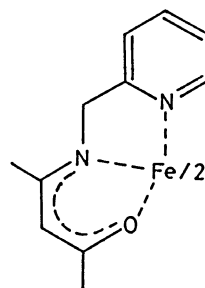


Fig. 1 Structure of the ligand molecule (acpa).

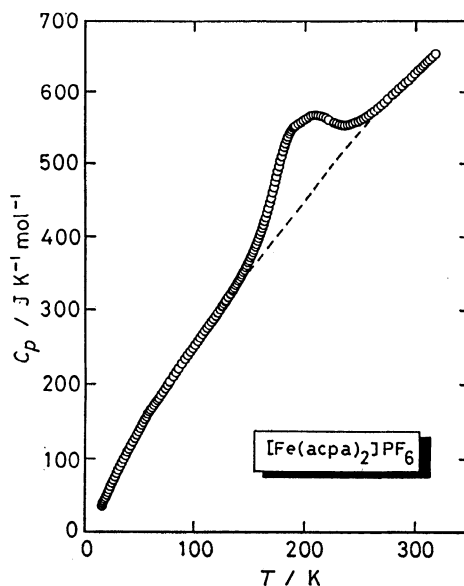


Fig. 2 Molar heat capacity of the spin-cross-over complex [Fe(acpa)₂]PF₆. The broken curve indicates the normal heat capacity.

クに慣れた目には、この熱異常が相転移だと断言するには勇気がいりますが、やはり相転移の一種とみなすのが正しそうです。この熱異常に基づくエンタルピーの変化は $\Delta H=7.02\text{kJmol}^{-1}$ 、エントロピー変化は $\Delta S=36.2\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、相転移型の錯体とほぼ同じ値となりました。図3は ΔH から見積った高スピン分率と磁化率

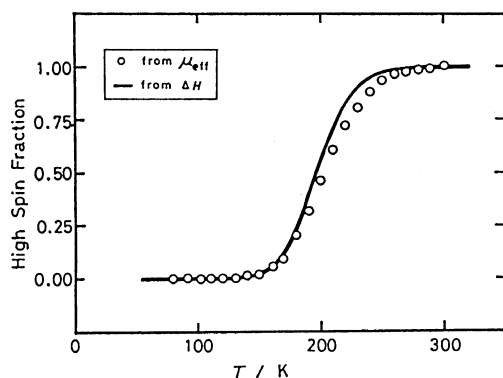


Fig. 3 High-spin fractions derived from the effective Bohr magneton and the transition enthalpy.

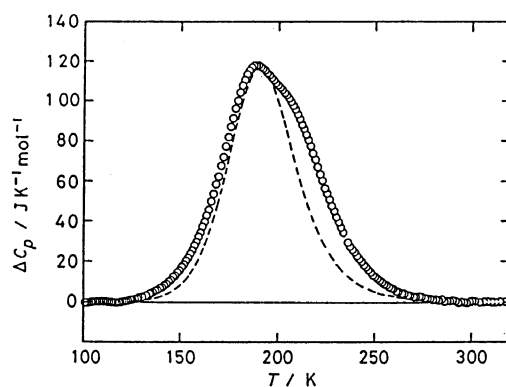


Fig. 4 Temperature dependence of the excess heat capacity, ΔC_p . The broken curve indicates the theoretical values.

測定による有効ボーア磁子 μ_{eff} から見積った高スピン分率の温度変化を比較したものです。両者の一致が良いことから、正常熱容量の見積りが妥当であること、および、この熱異常がスピントロクロオーバーに起因していることがわかります。

スピン多重度の変化によるエントロピーへの寄与は、本錯体の場合 $R\ln(6/2)=R\ln 3 (=9.13\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ ですから、 ΔS の内約 $27\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ はフォノン系からの寄与となります。事実、IRとラマンスペクトルの温度変化からこの寄与が首尾よく説明できました。

図4は熱異常部分 ΔC_p の温度変化を示したものです。高温側に小さなショルダーを有する幅広いピークとなっていますが、メスバウア分光でもショルダーあたりの温度域で無反跳分率にわずかな異常が観測されていますので、このショルダーは本錯体固有の性質だと考えられます。 ΔC_p のピークを再現するために、Frenkelの液体における不均一相間のゆらぎの理論を適用して計算したのが図中の破線です。 ΔC_p のピークの概略をまずまず再現できました。このモデルではドメインを単位とした状態変化を仮定していますが、今回の計算ではドメイン当りの分子数が5となりました。言い換えると、5分子位の小さな集団でスピン状態間の変換が起るため、比較的低温から励起され、しかも励起による周囲への影響が少ないため協同現象性に乏しく、なだらかな熱異常となったと考えられます。スピン状態間の変換速度が早いのも、小さな集団でスピントロクロオーバーが起る結果だと考えれば納得がゆきます。それでは何故、小集団でスピントロクロオーバーが起るのか？これは今後の課題です。

参考文献

前田米蔵, 徂徠道夫, 大塩寛紀, 第37回錯塩化学討論会(東京), 2B13(1987).