

## スピנקロスオーバー現象による分子導体の外場制御

東京大学物性研究所 高橋 一志

中心金属イオンに  $d^4$  から  $d^7$  の電子を持つ八面体場に置かれた遷移金属錯体の電子配置にはフロント則に従う高スピン状態とスピン対を形成した低スピン状態が存在する。配位子場分裂エネルギーと電子対生成の不安定化エネルギーとが拮抗する場合、温度・圧力・光などの外場により低スピンと高スピンとの間でスピン状態の変化する現象をスピנקロスオーバーと呼ぶ。スピנקロスオーバーに伴い遷移金属錯体の磁性・色・分子構造が大きく変化するため、光磁性メモリやディスプレイ、分子スイッチング素子としての応用も検討され近年注目を集めている。分子導体を含む分子性結晶の電子物性は比較的弱い分子間相互作用に基づいており圧力効果により多彩な電子相が出現することが良く知られている。そこで、スピנקロスオーバー現象を示すユニットを分子導体に組み込み、外場によりスピנקロスオーバーの構造変化、つまり「化学圧」効果を誘起することで伝導性の外場制御を行うという設計指針に基づきスピנקロスオーバー伝導体の開発を目指し研究を行ってきた。伝導性のスイッチングには分子間相互作用による協同効果が必要であると考え、スピנקロスオーバー錯体分子間に強いカルコゲン原子間相互作用や  $\pi$ - $\pi$  相互作用が期待される酸化還元活性な 1,3-dithiol-2-ylidene 骨格を有する新規な配位子や  $S = 1/2$  のスピンを有する金属ジチオレンモノアニオンを有する鉄錯体を合成し、いずれの錯体においても電気伝導性は無いもののこれらの分子間相互作用に基づく協同的なスピン転移と光誘起スピン転移 (LIESST) を示すことを報告してきた[1-3]。これらの錯体の誘導体・類縁体を原料として伝導性の部分酸化塩の作製を検討したところ、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$  においてスピנקロスオーバー現象と伝導性の変調とのカップルしたスピנקロスオーバー伝導体であることが明らかとなったので本研究会でこれらの構造と物性について紹介する。

### • $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4]

$[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  は 1 : 1 錯体  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [2] を  $\text{CH}_3\text{CN}$  に溶解し、定電位電解することにより白金電極上に薄い黒色板状晶として得られた。 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$  中の二つの配位子はほぼ平面構造を取り、その平面を直交するように鉄原子に配位している。隣接する  $\text{Fe}(\text{qsal})_2$  間では配位子の  $\pi$  平面を重なり合わせ強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用が存在し、 $a+b$  軸方向に一次元配列を形成している (図 1)。一方、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  は  $b$  軸方向に一次元のカラム構造を形成しカラム内で三量体を形成している。 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$  の一次元鎖は  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  の一次元カラムに絡み合うような配列をしている。磁化の温度依存性より、この錯体は室温付近から温度を下げるに従いなだらかに high-spin から low-spin へと転移するが、90 K から 120 K の間に温度ヒステリシスを伴う転移を示した (図 2)。メスバウアースペクトルの温度変化からも、この温度ヒステリシス前後で磁性の変化に相当するスピン状態の変化が観測されているため、この磁性の変化はスピン転移によるものであることが明らかとなった。一方、四端子法による単結晶の抵抗率は室温で  $2.0 \text{ S cm}^{-1}$  の半導体であり、

温度依存性から磁化率のヒステリシスと同じ温度領域に anomaly が存在した。この anomaly の前後で活性化エネルギーが変化

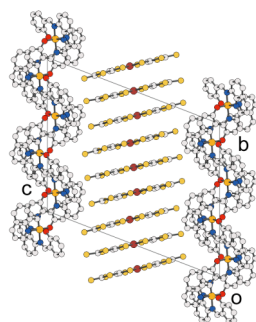


図 1  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の  $a$  軸投影図

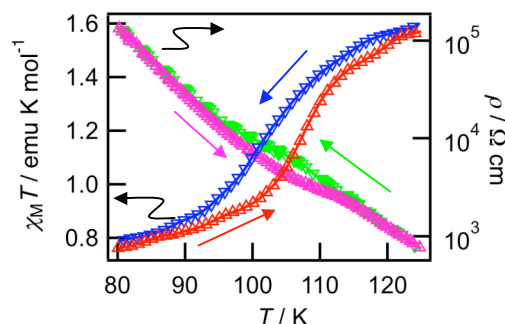


図 2  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の磁性と伝導性

し、高温相は 0.25 eV、低温相は 0.17 eV であった。降温過程では high-spin 成分が多くその負圧の効果で抵抗率が高く、昇温過程では high-spin 成分が少なくその圧力効果で抵抗率が低くなるものと考えられ、スピン転移の構造変化の圧力効果により伝導性の変調が説明される。この錯体は 5 K で 830 nm のレーザーを照射すると磁化の増大が観測され、光誘起準安定状態である high-spin 状態にトラップされた。従って、 $[\text{Fe}(\text{qnal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  はスピנקロスオーバーと伝導性の変化がカップルしたスピנקロスオーバー伝導体であり、光応答性も示すことが明らかになった。

•  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{acetone}$  [5]

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{acetone}$  は 1 : 1 錯体  $[\text{Fe}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2] \cdot \text{acetone}$  を acetone に溶解し、定電位電解することにより白金電極上に薄い黒色板状晶として得られた。室温での X 線構造解析の結果、 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2$  カチオンは隣接するカチオンと配位子の  $\pi$  平面を重なり合わせることで  $a$  軸に沿って 1 次元鎖を形成している。一方、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  は結晶学的に独立な二つの二量体と一つの単量体が存在し積層することで 1 次元カラム構造を作り、カラム間は比較的小さな重なりであるが、全体として  $ab$  面に沿って伝導層を形成していた。室温伝導度は  $0.016 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  の半導体であり、その温度依存性から 210–225 K にかけて anomaly が存在することが明らかとなった(図 3)。一方、磁化の温度変化からも抵抗率の anomaly の温度領域をまたぎ、ヒステリシスは伴わないものの高スピンから低スピンへのほぼ完全なスピン転移が示唆された。さらに格子定数の温度変化では同じ温度領域で  $a$  軸方向のみ収縮が起きていることも確認された。

低温相の構造解析では伝導層の  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  は温度の低下に伴う結合長等の変化は認められるが、電荷の状態の変化や  $a$  軸方向への収縮を説明できるような著しい構造変化は認められなかった。一方、 $\text{Fe}(\text{qnal})_2$  カチオンでは高スピンから低スピンへのスピン状態の変化に対応した金属配位子間の配位結合距離の収縮、結合角の大きな変化が認められた。このような構造変化は一種の「化学圧」効果と考えられる。しかし、 $a$  軸に沿った  $\text{Fe}(\text{qnal})_2$  カチオンの一次元配列内では、隣接分子間の鉄原子間距離は逆に長くなっており  $a$  軸方向への収縮を「化学圧効果」だけでは説明できないことが明らかとなった。分子構造の変化を詳細に見ていくと、隣接  $\text{Fe}(\text{qnal})_2$  カチオンの  $\pi$  配位子間の面間距離がそれぞれ  $0.1 \text{ \AA}$  ずつ短くなっていることが分かった。これは低スピンへの構造変化に伴い  $\text{Fe}(\text{qnal})_2$  カチオンの配位子の歪みが解消され平面性が良くなり隣接するカチオン分子との重なりが大きくなっていることが原因であると考えられる。このようにスピנקロスオーバー現象の「化学圧」効果のみでなく、配位子間の強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用の存在が  $a$  軸の圧縮に非常に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。このように分子性固体の電子物性の変調やスイッチングには強い分子間相互作用による協同的な変化が重要であり、その一例として「化学的一軸圧縮」効果と呼ぶべきものが実現されたものと考えている。

本研究は崔亨波(理研)、岡野芳則(分子研)、小林速男(日大)、森初果、田島裕之(東大)、栄長泰明(慶大)、佐藤治(九大)各氏との共同研究である。

- [1] K. Takahashi et al., *Chem. Commun.* **2003**, 2374-2375.
- [2] K. Takahashi et al., *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1240-1241.
- [3] K. Takahashi et al., *Polyhedron* **2009**, 28, 1776-1781.
- [4] K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5739-5741.
- [5] K. Takahashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6688-6689.

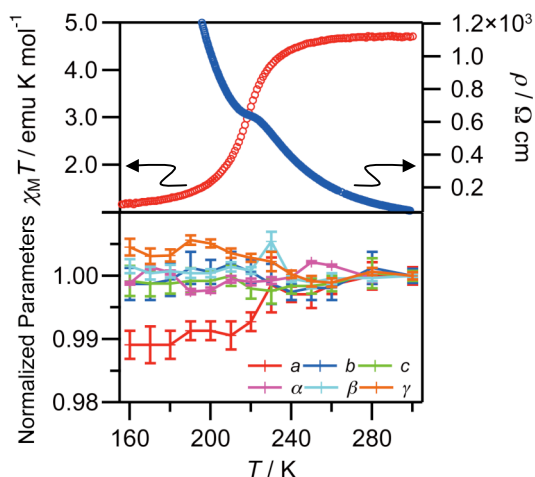


図 3  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{acetone}$  の磁性・伝導性・格子定数の温度依存性