機能性金属錯体の分子論的熱力学の展開[§]

Molecular Thermodynamics for Functional Metal-Complexes

大阪大学名誉教授 徂徠 道夫*

Research Center for Structural Thermodynamics, Osaka University

Emeritus Professor Michio SORAI*

Received December 17, 2012; E-mail: sorai@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Better understanding of materials should be achieved by complementarily employing experimental techniques which lead to either microscopic or macroscopic aspect. The specific characteristic of thermodynamics is the absence of any selection rule or selectivity. This makes a sharp contrast with various spectroscopies in which particular nuclide and/or particular modes are selectively sensed. This review demonstrates calorimetric investigations of spin-spin interaction in transition-metal complexes and the phase transitions occurring in molecule-based materials in which electrons are directly involved. Important roles played by molecular thermodynamics are illustrated for the following subjects: (i) Spin-spin interactions in tri-nuclear metal-complex, (ii) ferromagnetic phase transition in molecule-based magnets, (iii) determination of structure in a low-dimensional assembled-metal complex, (iv) change of electronic state due to molecular motion in an organometallic compound, (v) phase transitions due to spin-crossover phenomena, (vi) phase transition due to intramolecular electron transfers in mixed-valence complexes, and (vii) phase transition due to thermochromic phenomena. Since a change in the electronic state is strongly coupled with a change in the lattice, the transition mechanisms always include interplays with various molecular motions in the lattice.

■ ■ 1. はじめに

このたび思いがけず、錯体化学会貢献賞を受賞する栄誉にあずかった。「錯体化学および関連分野の発展への寄与」ということなので、特定的话题に限定せず、相当昔にさかのぼった回想を含め、機能性錯体を理解する上で、分子論的熱力学がどのような役割を果たしているかを紹介したい。

筆者はこれまでに、電子が直接的に関与する錯体の相転移に関する総説^{1,2)}や、分子磁性体の相転移に関するレビュー³⁾、『相転移の分子熱力学』と題する拙著⁴⁾を出版してきた。本稿は主として、拙著の中の錯体に関する分子熱力学の部分から抜粋したものである。

1.1. 分子熱力学とその特徴

科学の目的は自然の仕組みを明らかにすることであり、物質の理解は化学の大きな研究目標である。そのた

めに様々な分光法や構造解析などの手法が用いられ、ミクロな側面の解明がなされている。他方、マクロなエネルギーの側面を明らかにするのが熱力学的手法である。物質の正しい理解には、ミクロとマクロの両面からの相補的な知見が不可欠である。いかなる物質も、状態が変化すると内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー、ギブズエネルギーのような熱力学量のいくつかが変化する。そのような熱力学量の変化を調べることによって、物質の性質と変化を解明するのが化学熱力学である。ボルツマンの原理 $S = k \ln W$ (k : ボルツマン定数) を手がかりにすると、マクロなエントロピー S と微視的状态の数 W を結びつけることができるので、熱測定を通してミクロな量子状態に関する知見を得ることができる。これが分子熱力学である。

熱力学には分光法などでみられる選択律や選択性が存在しないので、系を構成している原子や分子のあらゆる自由度(並進・振動・回転運動、伝導電子、スピン)が反映されるのが、大きな特徴である。したがって熱力学は、無機物から有機物、低分子から高分子、結晶から非晶質、固体から液体・気体、単成分系から多成分系、低温から高温と、すべてを対象にできる科学である。また熱容量測定に限って言えば、低エネルギー領域においてきわめて高いエネルギー分解能をもつ実験手法であり、極低温ではその威力が十分に発揮されるのも大きな特徴である。

連絡先著者名: 徂徠 道夫

連絡先: 560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

大阪大学大学院理学研究科 構造熱科学研究センター

Tel: 072-753-0922 Fax: 072-753-0922 (自宅)

Corresponding Author: Michio Sorai

Address: Machikaneyama-cho 1-1, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

[§]Contribution No. 35 from the Research Center for Structural Thermodynamics

Keywords: molecular thermodynamics, heat capacity, entropy, phase transition, spin crossover, spin-spin interaction, charge transfer, mixed valence, thermochromism, paramagnetic cluster

各種分光法には固有の時間スケールがあり、研究者はその時間スリットを通して現象を観察していることになる。たとえば光化学ではピコ秒やヘムト秒での現象を観測対象としており、 ^{57}Fe メスバウアー分光では 10^{-8} s である。これに対し、本稿で主として扱う断熱法による熱容量測定は、数十秒から千秒の時間スケールでの観測となる。物性測定手法の中では最も長い時間スケールに属する。

1.2. 熱容量とその測定法

熱力学は様々な物理量で構成されているが、定圧での状態を議論する場合や定圧のもとで行う実験では、エンタルピー (H)、エントロピー (S)、ギブズエネルギー (G) の3つが基本となる。定圧熱容量の定義 $C_p \equiv (\partial H / \partial T)_p$ から、 C_p を温度 T で積分するとエンタルピーが求められる。定圧熱容量を温度 T_1 から T_2 まで測定し、温度に対してプロットしたときの面積が2つの温度間のエンタルピー差となる。

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

また $dH = TdS + Vdp$ より $(\partial H / \partial T)_p = T(\partial S / \partial T)_p$ なので、定圧熱容量は $C_p \equiv T(\partial S / \partial T)_p$ とも定義できる。 C_p/T を温度に対してプロットしたときの面積、あるいは C_p を温度の自然対数でプロットしたときの面積からエントロピー差が決定される。

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT = \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} C_p d \ln T$$

極低温まで熱容量測定ができ、熱容量曲線を 0 K まで補外することができる場合は、下限温度を $T_1 = 0$ 、上限温度を $T_2 = T$ と書き換えて、温度 T での標準モルエンタルピー $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ と標準モルエントロピー $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ が決定される。分子の配列や配向に秩序がある完全結晶の場合は、熱力学第三法則より $S^\circ(0) = 0$ とおけるので、標準ギブズエネルギー関数が次式より決定される。

$$[G^\circ(T) - H^\circ(0)] = [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - TS^\circ(T)$$

このように定圧熱容量を低温から測定することにより、エンタルピーとエントロピー以外にギブズエネルギーも決定できる。

熱力学には分光学などでみられる選択律や選択性が存在しないので、系を構成している原子や分子のあらゆる自由度が熱力学諸量に反映される。分子運動の自由度は並進・回転・分子内振動であり、金属の場合には伝導電子、磁性体では電子スピンの配向に関する寄与がある。極低温になれば核スピンの寄与も観測される。

熱容量の代表的な決定法は、物質のエンタルピーを温

度の関数として測定する方法である。筆者らは最も正確な熱容量値が得られる断熱法の実験装置を製作し用いてきた^{5,6)}。最近は緩和法を用いた市販の実験装置が普及しており、操作の簡便さ・試料量の少なさ・磁場印加実験が可能などの利点から、熱容量測定を行なう研究者が増えている。熱測定の普及の点から、好ましいことである。

1.3. 物質は相転移でその本姓を露呈する

ある温度、ある圧力で分子がどのような凝集状態をとるかは、分子の形、分子間相互作用、分子運動の3つの微妙な協奏効果によって決まる。物質の安定性を決めているのはギブズエネルギー $G = H - TS$ で、エンタルピー項 H とエントロピー項 TS から成り立っている。分子間相互作用が反映するのは主としてエンタルピーだが、分子運動がより反映するのはエントロピーである。協奏効果の微妙なバランスが崩れたときに、それまで存続していた相は破局を迎え、異なった相に移行する。これが相転移である。極論すれば、「物質は相転移でその本姓を露呈する」といえる。相転移の機構解明は興味深いテーマとして、昔から多くの研究者を惹きつけている。

実験的に G 、 H 、 S を求める手段として熱容量測定がある。実測の熱容量から格子振動に基づく「正常熱容量」を差し引いたものが、相転移や熱異常に基づく「過剰熱容量」 ΔC_p であり、 T および $\ln T$ で積分することにより、エンタルピーの増分 ΔH とエントロピーの増分 ΔS が決定される。他方、ボルツマンの原理 $S = kN_A \ln W = R \ln W$ (N_A : アボガドロ定数、 R : 気体定数) は、マクロな熱力学量 S からミクロな事象 W を垣間見る重要なチャネルの役割を果たしている。転移エントロピー $\Delta_{tr}S$ は、高温相と低温相のエントロピーの差に対応するので $\Delta_{tr}S = R \ln (W_H/W_L)$ となる。ここで W_H と W_L は高温相と低温相での量子状態の数である。低温相が秩序状態の場合は $W_L = 1$ なので、転移エントロピーの実測値から高温相で幾通りの量子状態が存在するかを推定することができる。

■ 2. スピン間相互作用と熱容量

遷移金属元素を核とする多核錯体は、常磁性クラスターを芯にして、その周囲を大きな反磁性配位子がおおいかぶさったものが多い。一般にクラスター間の磁気的相互作用は弱いので、クラスターを孤立したスピン系とみなすことができ、スピン間相互作用を研究する上で都合な系である。電子スピンを半古典的なベクトルとして扱い、多核錯体に適用したのが神戸モデルである⁷⁾。

多核錯体の磁気的性質が本格的に研究されたのは、Fig. 1 に示したクロム 3 核錯体 $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である。オランダでこの錯体の熱容量が (2.5 -

Fig. 1 Molecular structure of the trinuclear chromium cluster $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.⁹⁾

Fig. 2 Molar heat capacity of $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versus temperature.¹¹⁾

6.0) K および (11 – 100) K 温度領域で測定され、なだらかな熱異常が低温で観測された⁸⁾。その熱容量異常は、3つの Cr^{3+} イオンで形成される正三角形クラスターのスピンエネルギー準位では説明できないので、クラスターが二等辺三角形に歪んだ次式の神戸モデルによるスピンハミルトニアンが仮定された。

$$H = -2J_0(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) - 2J_1\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3$$

ここで J_0 と J_1 は超交換相互作用パラメーターである。 $\mathbf{S}_i$ ($i = 1, 2, 3$) はスピン演算子で、 Cr^{3+} の場合 $S_1 = S_2 = S_3 = 3/2$ である。 J_0 が反強磁性的相互作用の場合、正三角形クラスターで4重縮重であった基底準位は2つのクラマース2重項に分裂するので、低温でショットキー熱異常が期待できる。

ところがその後、この錯体の室温での結晶構造が決定され、クラスターの形状は正三角形であることが判明した⁹⁾。正三角形のエネルギー準位では低温の熱異常を説明できないので、正三角形を保ったまま次式のような高次のスピン間相互作用を摂動として加えることが提案された¹⁰⁾。

$$H_1 = -2J'[(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3)(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) + (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1)(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)]$$

しかし H_1 はエルミート形式ではないので、エルミエー

Fig. 3 Comparison of the experimental magnetic heat capacity with the theoretical values. Open circles, the experimental data; solid line, the theoretical curve calculated for $J_0/k = -15$ K and $J_1/k = -2.25$ K for 0.5 mol and $J_0/k = -15$ K, $J_1/k = 0.75$ K for the remaining 0.5 mol; broken curves, the theoretical curves calculated for 1 mol of the cluster ions with $J_0/k = -15$ K and $J_1/k = -2.25$ K, -2.0 K, and 0.75 K, respectively.¹¹⁾

ト形式にするには

$$H_2 = -2J''[(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_2)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_1) + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3)(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_2) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_1)(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3)]$$

を加えなければならないが、そうするとエネルギー準位は正三角形の場合と同じになってしまうとの指摘があり、低温での熱容量異常の解釈が再び迷宮入りとなった。

そこで筆者らが 1.5 K から 280 K の広い温度領域で熱容量を測定したところ、低温の熱異常の他に Fig. 2 に示したように、215.5 K に副次的なピークを伴った大きな構造相転移が 211.4 K に見つかった¹¹⁾。この相転移は結晶水の配向に関係したもので、配位水との水素結合を通してクラスターに影響を及ぼすことが判明した。高温相で正三角形であったクラスターが構造相転移で歪んだことになるので、二等辺三角形を仮定して解析を進めた。

実測値から格子熱容量を差し引いて得た磁気熱容量には、3 K と 15 K 近辺を頂点とするなだらかな熱異常が現れた。この常磁性クラスターは Cr^{3+} イオン (スピン 3/2) 3 個から構成されているので、スピンのエネルギー準位の総数は 64 あり、それに基づくショットキー熱異常がこれらの熱異常の原因である。10 K 以下の磁気熱容量を示したのが Fig. 3 である。3 K 近辺を極大とするなだらかな熱異常が観測されたが、ピークの絶対値が小さくて単純な二等辺三角形モデルでは説明がつかない。そこで、「低温相の単位胞には非等価なサイトが 2 つあり、異なる二等辺三角形クラスターが存在する」という仮説を立て解析を行なった。その結果、実測値との一致

Fig. 4 Top: Excess heat capacities beyond the lattice contribution (C_{excess}) of $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Solid⁽¹¹⁾ and open⁽¹⁷⁾ circles are the experimental values obtained from different calorimeters. Bottom: Magnetic heat capacity (C_{mag}). Curve I is the theoretical magnetic heat capacity of this complex calculated for two equilateral trinuclear units (0.5 mol each), while curves II and III correspond to two isosceles trinuclear units (0.5 mol each) without and with intercluster interaction, respectively.⁽¹⁷⁾

が最もよかったのは、パラメーターが ($J_0/k = -15$ K, $J_1/k = 0.75$ K) と ($J_0/k = -15$ K, $J_1/k = -2.25$ K) の二等辺三角形クラスターが 0.5 mol ずつ存在する場合であった⁽¹¹⁾。この解釈の妥当性は、その後行なわれた電子分光⁽¹²⁻¹⁴⁾、X線構造解析⁽¹⁵⁾、磁化測定⁽¹⁶⁾など様々な研究で証明された。

ところがもう 1 つ問題が残った。この錯体中の不対電子数は奇数なのでクラマース縮退が存在し、基底状態は 2 重縮重である。このままだと熱力学第三法則に反するので、さらに低温で何らかの原因で 2 重縮重が解けるはずである。そこで $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機を用いた極低温熱量計を製作し、90 mK から 20 K の温度領域で熱容量測定を行なった⁽¹⁷⁾。その結果、0.2 K 近辺を中心としたなだらかなピークが新たに観測された。磁気熱容量を示したのが Fig. 4 である。15 K 近辺を中心とする大きなピークは正三角形クラスターのショットキー熱異常、3 K 付近のふくらみは 2 種類の二等辺三角形に歪んだことによるエネルギー準位の変化に対応している。0.2 K に新たに見つかったピークは基底準位が関与したものである。しかし相転移ではないので、この熱異常は磁気的長距離秩序に起因する基底準位のゼーマン分裂ではない。そこで考えられるのは、奇数電子系の常磁性クラスターが弱い相互作用を通して偶数電子系の「多量体」になる可能性である。2 量体、4 量体、6 量体などが考えられるが、次式で表される簡単な 2 量体 (クラスター a と b) を仮

定して解析してみた。

$$H_{\text{dimer}} = -2J_{0a}(\mathbf{S}_{1a} \cdot \mathbf{S}_{2a} + \mathbf{S}_{2a} \cdot \mathbf{S}_{3a} + \mathbf{S}_{3a} \cdot \mathbf{S}_{1a}) - 2J_{1a}\mathbf{S}_{2a} \cdot \mathbf{S}_{3a} \\ - 2J_{0b}(\mathbf{S}_{4b} \cdot \mathbf{S}_{5b} + \mathbf{S}_{5b} \cdot \mathbf{S}_{6b} + \mathbf{S}_{6b} \cdot \mathbf{S}_{4b}) - 2J_{1b}\mathbf{S}_{5b} \cdot \mathbf{S}_{6b} - 2J_{2b}\mathbf{S}_{4b} \cdot \mathbf{S}_{6b}$$

$\mathbf{S}_{na}$ ($n = 1, 2, 3$) と $\mathbf{S}_{nb}$ ($n = 4, 5, 6$) はそれぞれクラスター a と b に属する Cr^{3+} イオンのスピン演算子、 $\mathbf{S}_a$ と $\mathbf{S}_b$ はクラスター a と b の全スピン演算子、 J_2 はクラスター間のスピン間相互作用パラメーターである。結晶中に 2 つの副格子が存在し、同一の副格子は同じ形の二等辺三角形クラスターが占め、2 量体が形成されると仮定している。その結果、2 量体の 4 重縮重の基底準位は、1 重と 3 重に分裂する。実測値との一致が最もよいのは、二等辺三角形 ($J_{0a}/k = -16.0$ K, $J_{1a}/k = 0.72$ K) と ($J_{0b}/k = -14.1$ K, $J_{1b}/k = -2.16$ K) が、それぞれ反強磁性的相互作用 $J_2/k = (-0.20$ K ~ -0.37 K) で 2 量体を形成する場合であった。Fig. 4 の実線がこの理論曲線であるが、非常によい一致をしている。これで全ての謎が解明されたことになるが、新しい熱量計の製作もあり、解決までに 17 年間に要したことになる。

■ 3. 最初の強磁性錯体の熱測定

強磁性を示す分子磁性体は今日では数多く見いだされているが、最初の例は 1960 年代中頃に報告された $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{diEt-dtc})_2\text{Cl}]$ (diEt-dtc: *N,N*-diethyldithiocarbamate) である⁽¹⁸⁾。Fig. 5 に同族化合物 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{diR-dtc})_2\text{X}]$ (R: アルキル基, X: ハロゲン化物イオン) の分子構造を示したが、 Fe^{3+} は 4 つの S 原子とハロゲン化物イオンによりほぼ四角錐状に 5 配位されており、S 原子が作る基底面から 0.062 nm 離れたところに位置している。3d⁵ 電子配置の Fe^{3+} は、 O_h 配位子場では高スピン ($^6\text{A}_{1g}$; $S = 5/2$) あるいは低スピン ($^2\text{T}_{2g}$; $S = 1/2$) が基底状態となるが、5 配位で C_{2v} 配位子場では中間スピン状態 ($^4\text{A}_2$; $S = 3/2$) が安定となる。この錯体は磁気測定および ^{57}Fe メスバウアー分光の結果、 $T_c = 2.43$ K 以下で強磁性体になることが判明した^(19,20)。

筆者らはこの錯体の熱容量を 0.4 K から 20 K の温度領域で測定し、 $T_c = (2.412 \pm 0.008)$ K に相転移を観測し

Fig. 5 Molecular structure of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{diR-dtc})_2\text{X}]$ (R: alkyl-group, dtc: dithiocarbamate, X: halogen).⁽¹⁸⁾

Fig. 6 Molar heat capacity of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{diEt-dtc})_2\text{Cl}]$ between 0.4 K and 20 K. The dashed curve represents the estimated lattice heat capacity.²¹⁾

Fig. 7 Molecular packing in the crystal of $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]$.²³⁾

た (Fig. 6)²¹⁾。図中の点線は格子熱容量である。熱異常のエントロピー ($11.20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) がスピン多重度に基づくエントロピー $R \ln 4$ ($= 11.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) にきわめて近い値なので、これが磁気相転移であることがわかる。本錯体では、 Fe^{3+} が対称性の低い C_{2v} 配位子場に置かれているため、ゼロ磁場分裂をおこし、 $^4\text{A}_2$ が基底 $|S, M_S\rangle = |3/2, \pm 3/2\rangle$ 準位と励起 $|3/2, \pm 1/2\rangle$ 準位の 2 つのクラマース 2 重項に分裂している。2 つの準位のエネルギー間隔 ($\delta/k = 5.5 \text{ K}$) はキュリー温度 T_c より大きいので、相転移の高温側にショットキー熱異常の形で現れる。相転移の高温側で熱容量が大きく裾を引いているのはこのためである。 $T_c = 2.412 \text{ K}$ に現れた強磁性相転移は、磁氣的長距離秩序の形成で基底クラマース 2 重項 $|3/2, \pm 3/2\rangle$ が協同現象的にゼーマン分裂を起こしたことに起因している。

Miller らは電荷移動を利用して、4.8 K 以下で強磁性体となる分子磁性体デカメチルフェロセニウム TCNE 塩 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ を創製した²²⁾。Fig. 7 に示した

Fig. 8 Magnetic heat capacity of $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]$.²⁴⁾ Curve (a): 1D Heisenberg ferromagnetic model ($J_{\perp}/k = J_{\parallel}/k = 13 \text{ K}$), (b): 1D anisotropic Heisenberg ferromagnetic model ($J_{\perp}/k = 25 \text{ K}$, $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5$), (c): 1D Ising model ($J_{\perp}/k = 19 \text{ K}$, $J_{\perp}/k = 0 \text{ K}$).

ように、結晶中では陽イオンラジカルと陰イオンラジカルが互いの π 電子をつきあわせたような形で、交互に積層した 1 次元カラム構造を形成し、このカラムが三角格子状に配列している²³⁾。Fig. 8 は中野と筆者による熱容量測定から見積もった磁気熱容量 ΔC_p である²⁴⁾。横軸の温度を自然対数でプロットしているので、曲線が囲む面積が磁気エントロピーとなる。ちなみに実測値は $\Delta S = (12 \pm 1) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。本錯体は陽イオンラジカルと陰イオンラジカル 1 個ずつからなっているので、スピン多重度に起因するエントロピーの期待値は $\Delta S = 2R \ln 2$ ($= 11.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) である。実測値が期待値とよく一致している事実は、錯体が量子数 1/2 のスピンを 2 mol 有していることを示している。Fig. 8 に示したように、8.5 K 近傍を極大とするならかな熱異常と 4.74 K をピークとする相転移が観測されている。高温側の熱異常は 1 次元磁気構造から予期される短距離秩序に、また低温側の相転移は 3 次元的磁気秩序への移行に対応し、次元クロスオーバーが起こっている。転移温度以下のエントロピーは $1.46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と小さく、全体の 12 % にすぎない。3 次元磁性体と比べると、このような擬 1 次元物質では転移温度以上の短距離秩序がいかに大きいかかわかる。この短距離秩序の存在で、メスバウアースペクトルには相転移温度よりもはるかに高い 20 K でも、揺らぎによる内部磁場に基づく微細構造が現れている²²⁾。ほぼ同時期に Chakraborty ら²⁵⁾ も熱容量を測定しており、ほぼ同様の結論を得ている。興味深いことにスピン間相互作用は、一般の有機ラジカルで適用される等方性ハイゼンベルクモデル ($J_{\perp}/J_{\parallel} = 1$) ではなくイジング的である。実験結果をよく再現するのは $J_{\perp}/J_{\parallel} \approx 0.5$ の異方性ハイゼンベルクモデル (Fig. 8 の曲線 b) である。2 つの磁気イオン A と B の間に働く超交換相互作用の異方性は、 g 値の積 $J_{\perp}/J_{\parallel} \approx g_{\perp}^A g_{\perp}^B / g_{\parallel}^A g_{\parallel}^B$ に比例することが知られている。本錯体における $[\text{TCNE}]^-$ イオンの g 値は $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.0$ であるが、 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ イオンは $g_{\parallel} = 4.0$ 、 $g_{\perp} = 1.3$ である²⁶⁾。すなわち $J_{\perp}/J_{\parallel} \approx 0.33$ となり、

Fig. 9 $[M^{II}Cr^{III}(ox)_3]^-$ network structure ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$; $H_2ox = oxalic\ acid$).

Fig. 10 Possible schematic network structure of $[M Cr(ox)_3]_n$. (a) 2D honeycomb structure and (b) 3D helical structure.²⁷⁾

熱測定から推定された異方性 $J_{\perp}/J_{\parallel} \approx 0.5$ を支持している。このように、スピン間相互作用の磁気異方性の度合いも、熱測定から解析できるのである。

■ 4. 熱容量から集積型金属錯体の構造を決定

常磁性の低分子を3次元的にパッキングして強磁性体を作る試みは、分子間相互作用が反強磁性的になることが多いので成功例は多くない。大川ら²⁷⁾は架橋配位子を用いて一気に2次元や3次元のネットワークを構築する戦略を立て成功した。Fig. 9は大川らの集積型金属錯体のネットワーク構造 $[M^{II}Cr^{III}(ox)_3]_{\infty}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$; $H_2ox = シュウ酸$) で、2種類の遷移金属イオンをシュウ酸イオンで架橋したものである。6配位八面体のユニット $[M(ox)_3]$ と $[Cr(ox)_3]$ は D_3 対称性を有し、3つの配位子が D_3 軸まわりで左手らせんに配位する Δ 異性体と右手らせんに配位する Λ 異性体が存在する。隣接する $[M(ox)_3]$ と $[Cr(ox)_3]$ が $(\Delta + \Lambda)$ の組み合わせの場合は、Fig. 10aのような2次元ハニカム（蜂の巣）格子が形成され、 $(\Delta + \Delta)$ または $(\Lambda + \Lambda)$ の場合はFig. 10bのような3次元らせん格子となる。しかし単結晶が得られず構造解析が進まなかったため、いずれの構造が実現しているか未解決であった。

Fig. 11は $\{N(n-C_4H_9)_4[Cu^{II}Cr^{III}(ox)_3]\}_{\infty}$ の磁気熱容量である^{28,29)}。6.98 Kに相転移が観測されたが、この温度以下で自発磁化²⁷⁾が生じており、この相転移は強磁性から常磁性への転移である。転移点の高温側に大きな裾をひいているので、スピンは2次元格子を形成していると

Fig. 11 Excess heat capacities due to the magnetic phase transition of $\{N(n-C_4H_9)_4[CuCr(ox)_3]\}_{\infty}$ on (a) logarithmic scale and (b) normal scale. Thick curves represent the 2D structure, while thin curves correspond to the 3D structure. Dashed curves at the lowest temperature region indicate the spin wave contribution.²⁹⁾

推論できる。転移エントロピーは $\Delta S = 17.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と決定されたが、この値は Cu^{2+} イオン（スピン 1/2）と Cr^{3+} イオン（スピン 3/2）のスピン多重度に基づくエントロピー $R \ln(2 \times 4) = 17.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とよく一致している。

熱容量の形を見る限り2次元構造を示唆しているが、その場合のスピン配列はFig. 10aに示したようにトポロジカルには2次元ハニカム構造なので、最隣接の常磁性金属イオンの数はわずかに3である。最隣接数は1次元鎖で2、2次元正方格子で4、三角格子で6、3次元単純立方格子で6、面心立方格子で12なので、本錯体の3は、2次元あるいは3次元のいずれの構造を形成するにしても異常に小さいことがわかる。もしこの集積型錯体が3次元構造を形成したとしても、最隣接スピン数がこのように小さいと揺らぎの効果が顕著になり、3次元でも相転移温度の高温側に大きな裾をひくことが予想される。そこで橋口ら²⁹⁾は、2次元および3次元ハイゼンベルクモデルについて、短距離秩序に基づく熱異常をパーデ (Padé) 近似を適用した高温展開法で求め、実測の熱容量との比較を行なった。その結果がFig. 11の2つの曲線である。最初に相転移温度から十分離れた高温領域で実験値にフィットさせ、スピン間相互作用の最適値を $J/k = 5.0 \text{ K}$ と決定した。この領域では2次元と3次元の区別は無いが、近似の度を高め相転移温度に近づくにつれ格子次元の差が顕著になってくる。20 K以下では2次元格子の方が明らかによく一致している。すなわち、熱容量の定量的な解析から、この集積型金属錯体の磁気構造は2次元ハニカム格子であることが判明した。

ここで興味深いことは、最隣接スピン数が少ないときには3次元構造でも熱容量が高温側に大きく裾をひくこ

とである。相互作用するスピンの数が少ないほど、近距離秩序の揺らぎが大きいことを示している。したがって、単に空間的な次元だけで熱力学的性質を議論するのは危険であることがわかる。

Fig. 11 の中で破線で示した低温熱容量の温度依存性は $T^{1.51}$ であった。この指標はスピン波理論の式 $C_{sw} \propto T^{d/n}$ [C_{sw} : スピン波熱容量、 d : 磁気格子の次元、 n : 1 (反強磁性体); = 2 (強磁性体とフェリ磁性体)] に照らし合わせると $d/n = 3/2$ で近似できる。これは 3 次元強磁性体に対応する。すなわち本錯体では 2 次元強磁性ハイゼンベルク相互作用が強いことが特徴であるが、2 次元層の間に存在する弱い磁気的相互作用のために次元クロスオーバーが起こり、極低温での長距離秩序状態は 3 次元強磁性が実現したと解釈できる。

類似化合物 $\{P(C_6H_5)_4[Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3]\}_\infty$ の単結晶構造解析を Decurtins ら³⁰⁾ が行ない、2 次元ハニカム構造であることを明らかにした。構造が明らかになった錯体の熱容量測定²⁹⁾ を行なったところ、 $\{N(n-C_4H_9)_4[CuCr(ox)_3]\}_\infty$ と同様の結論を得た。

磁気異方性や格子次元は熱容量に敏感に反映するので、熱容量の解析から、このように確かな知見が得られるのである。

■ 5. 熱測定から明らかになった有機金属化合物の電子状態

筆者が特に興味を惹かれようになった相転移は、電子が直接的に関与するものであり、スピントロスオーバー、電荷移動、サーモクロミズム現象などである。そのきっかけとなったのは、有機金属化合物 $[Co_3(\eta^5-C_5H_5)_3(\mu_3-S)_2]$ の電子が関与する相転移だったので、最初にこの相転移を紹介しておきたい。

Fig. 12 (a) Molecular configuration of $[Co_3(C_5H_5)_3S_2]$ and (b) projection on the (001) plane of the crystal structure at room temperature.³⁷⁾

1968 年に大塚ら³¹⁾ は、新しく合成した有機金属化合物 $[Co_3(C_5H_5)_3S_2]$ の磁化率が 340 K から 196 K の温度領域ではキュリー・ワイス則に従うが、そこから 150 K にかけて急激に減少し、ついには反磁性になることを見いだした。低温ではスピン $S = 0$ の 1 重項であり、室温では有効磁気モーメントが $\mu_{eff} = 2.50\mu_B$ で、 $S = 1$ の 3 重項の値 $\mu_{eff}(S = 1) = 2.80\mu_B$ に近いので、この物質の磁気的挙動は、基底 1 重項–励起 3 重項スキームに対応している。また室温での予備的な構造解析の結果、分子構造は Fig. 12 のようであり、類似化合物 $[Ni_3(C_5H_5)_3S_2]$ の分子構造および結晶構造³²⁾ と類似していることがわかった。3 つの Co 原子が正三角形に並び、その上下に S 原子が配置して三方複錐面体を形成している。正五角形のシクロペンタジエニル環は Co 原子が作る平面に垂直だが、興味深いことに分子は D_{3h} という高い対称性を有していることである。Co 原子が作る平面が鏡映面になるためには、5 員環は C_5 対称軸まわりで自由回転するか、あるいは 36° 異なる 2 方向を無秩序に配向している必要がある。

筆者ら³³⁾ は、この 5 員環の運動と磁気的性質の相関に興味をもって 1971 年に熱容量測定を行ない、Fig. 13 の結果を得た。192.5 K をピークとする大きな相転移が見いだされ、その裾は 120 K あたりまで及んでいる。転移エントロピーは $28.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ にも達した。この値を説明するために、シクロペンタジエニル 5 員環の再配向運動と分子の電子状態の協同現象的なカップリングを作業仮説として、以下のようなメカニズムを提案した。室温相での再配向運動はフェロセン結晶における 5 員環の運動³⁴⁾ と同じと仮定し、1 つのシクロペンタジエニル環に 2 つの配向を許容する。本錯体は 3 個の 5 員環を有しているが、それらの再配向運動が独立に行なわれていると仮定する。低温相では 5 員環は再配向運動ができ

Fig. 13 Molar heat capacity of $[Co_3(C_5H_5)_3S_2]$. Broken curve is the estimated normal heat capacity.³³⁾

ない静止状態だとすると、相転移での分子あたりのコンフォメーション数の変化は $8 (= 2^3)$ なので、再配向に関するエントロピーは $\Delta S(\text{orientation}) = R \ln 8 (= 17.28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ となる。他方、磁気測定から、スピンの関しては基底 1 重項–励起 3 重項スキームが妥当とされている。後述するように、常磁性の高温相では 1 重項と 3 重項のエネルギー差が小さいと考えられるので、スピン多重度としては $4 (= 1 + 3)$ とみなせる。この場合のスピンエントロピーは $\Delta S(\text{spin}) = R \ln 4 (= 11.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ である。 $\Delta S(\text{orientation})$ と $\Delta S(\text{spin})$ の和は $28.81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、実測値 $\Delta S(\text{obsd}) = 28.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とよく一致するので、このモデルは妥当であろう。

つぎに問題となるのは、シクロペンタジエニル環が再配向運動をするとなぜ電子状態が変化し、基底 1 重項と励起 3 重項のエネルギー差が縮まるかである。ここでは Co 原子の 3d 軌道が関与した 4 つの反結合分子軌道と 6 個のフロンティア電子のみを考察することにする。大塚ら³¹⁾によると、3 つの Co 原子の軌道が結合し、 $(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)/\sqrt{6}$ と $(\phi_2 - \phi_3)/\sqrt{2}$ の 2 重縮重の反結合分子軌道 $e^*(d_{x^2-y^2})$ が形成される。 ϕ_i は i 番目の Co 原子の軌道である。座標軸は、Co 原子から 5 員環の中心に向う軸を z 座標、3 つの Co 原子が形成する平面内に x 座標、右手系を完成する方向を y 座標とする。同様に、 d_{z^2} も 2 重縮重の反結合分子軌道 $a_2^*(d_{z^2})$ を形成する。 d_{xy} と d_{yz} 軌道は非縮重の反結合分子軌道 $a_1^*(d_{xy})$ と $a_1^*(d_{yz})$ となる。これらの反結合分子軌道のエネルギー準位を模式的に示したのが Fig. 14 である。低温では 6 個のフロンティア電子のなかで 4 個が $e^*(d_{x^2-y^2})$ 軌道に、2 個が $a_2^*(d_{z^2})$ 軌道に収容され、スピン状態は 1 重項となる。

室温で常磁性となるためには、これらの分子軌道が特殊な温度変化をしなければならない。 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{xy} 軌道はシクロペンタジエニル 5 員環の π 電子軌道と直交しており、また d_{z^2} 軌道は 5 員環の π 電子軌道に軸対称の形で入り込んでいるので、シクロペンタジエニル環が再配向運動をしても、 π 電子と d 電子の間の相互作用はそ

れほど影響を受けない。したがって、 $e^*(d_{x^2-y^2})$ 、 $e^*(d_{z^2})$ 、 $a_1^*(d_{xy})$ の 3 つの分子軌道は、Fig. 14 に示したように温度変化しないであろう。ところが d_{xy} 軌道は z 方向への軌道の拡がりがあるので、シクロペンタジエニル環の回転により π 電子と d 電子の重なりが増えるため、電子間反発で $a_2^*(d_{z^2})$ 軌道は不安定化すると考えられる。その結果、空軌道だった $e^*(d_{z^2})$ に接近し、場合によっては準位のクロスオーバーが起こると考えられる。結果として、基底 1 重項–励起 3 重項スキームや基底 3 重項状態が可能となる。室温での磁気測定では、基底 3 重項より基底 1 重項–励起 3 重項スキームがよい近似なので、室温での電子とスピンエネルギー準位は Fig. 14 の右端に示したようになっているのであろう。そのため、スピンエントロピーは $R \ln 3$ ではなく $R \ln 4$ となる。筆者らの 1971 年の論文³³⁾では、フロンティア電子の数を間違えて 8 としたが、特定の反結合分子軌道の温度変化で電子とスピンの状態を説明するこのアイデアは本質についていると、Dahl ら³⁵⁾は 20 年後の 1991 年の論文で評価してくれた。Frisch と Dahl³⁶⁾は ^1H NMR のデータ解析で、 a_2^* 分子軌道のエネルギーが温度変化することを、1972 年に確認している。

本化合物の室温での結晶構造については、1972 年に Frisch と Dahl³⁶⁾が簡単な報告をしているが、低温相と高温相の両相での詳細な構造決定は、1979 年に上條と渡辺³⁷⁾により行なわれた。Fig. 12b は室温での結晶構造である。六方晶系で空間群は $P6_3/m$ ($Z=2$) である。分子は $\bar{6}$ の対称を有しているので、S–S 軸まわりに C_3 回転軸があり、3 つの Co 原子で形成される面は鏡映面となる。シクロペンタジエニル 5 員環が C_5 対称軸まわりで 36° 異なる 2 方向を無秩序に配向していると、この条件を満たすことになり、配向エントロピーを算出する際に仮定したと符合している。低温相も六方晶系だが室温での格子の超格子構造を形成し $Z=18$ となる。 Co_3S_2 はもはや三方複錘面体にはならず、3 つのシクロペンタジエニル環も非等価となり、特定の方位に静止した構造になる。超格子構造を伴う相転移は 2 次相転移になることが多いので、Fig. 13 の熱容量が大きな裾をひいているのは、このためと考えられる。

熱測定から、Fig. 14 に示したような電子軌道エネルギー準位の温度変化という珍しい現象が推察された。今後は量子化学計算に基づいた裏づけが望まれる。

6. スピנקロスオーバー現象と相転移

6.1. 最初のスピנקロスオーバー錯体の熱測定

スピנקロスオーバー現象の可能性は、理論的には 1954 年の田辺と菅野の論文³⁸⁾で指摘されていたが、実験的な証拠が得られたのは 1967 年の König と Madeja に

Fig. 14 Left: Temperature dependence of the electronic and spin states of $[\text{Co}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{S}_2]$ (see the text for the meaning of the molecular orbital symbols).³³⁾ Right: Relative arrangement of the π orbitals of C_5H_5 -ring and the d-orbitals of cobalt atom.

Fig. 15 Molar heat capacity of $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$. Broken curves indicate the normal heat capacities.^{41,42)}

よる $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCX})_2(\text{phen})_2]$ (X: S または Se, phen: 1,10-フェナントロリン) に関する論文³⁹⁾である。この錯体が異常な磁気的性質を示すことを Baker と Bobonich⁴⁰⁾ が 1964 年に報告したが、2 量体形成による異常と結論し、スピנקロスオーバー現象であることに気づかなかったのは、さぞ悔やまれたことであろう。

スピנקロスオーバーが実在するという論文に、筆者もおおいに刺激され、早速これら 2 種類の錯体の熱容量測定を行ない、興味深い知見を得た^{41,42)}。Fig. 15 は $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ のモル熱容量である。176.29 K にスピנקロスオーバーに基づく相転移ピークが観測され、相転移エントロピーは大きな値 $\Delta_{\text{tr}}S = (48.8 \pm 0.7) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。電子状態は $^1\text{A}_{1g}$ から $^5\text{T}_{2g}$ に変化するので、スピン多重度の変化に基づくエントロピーは $\Delta S(\text{spin}) = R \ln(5/1) = 13.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。また A_{1g} 基底項から T_{2g} 基底項へ変化するので、軌道角運動量の変化が相転移エントロピーに及ぼす寄与は $\Delta S(\text{orbital}) = R \ln(3/1) = 9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ になる。しかし実際の結晶では、鉄原子が置かれている配位子場は立方対称 O_h より低いので、軌道縮重は解けている。たとえば正方対称場 D_{4h} や 3 回対称場 D_{3d} になると、 O_h での基底項 $^5\text{T}_{2g}$ は $^5\text{B}_2$ や $^5\text{A}_1$ となる⁴³⁾。この場合には、軌道縮重はエントロピー変化に寄与しなくスピンオンリー (spin-only) となる。

そうすると、実測の転移エントロピーの中で占めるスピンエントロピーの割合は 27% にすぎず、残りの 73% はスピン以外に起因することになる。スピנקロスオーバー現象は e_g と t_{2g} 軌道の間での電子移動を伴うので、低スピン (LS) から高スピン (HS) 状態に移行すると、金属原子 (M) と配位子 (L) との間の距離が 10–20 pm も長くなる。そのため主として ML_6 の骨格振動やその他の分子内振動が極端にソフト化し、振動数の変化に基づくエントロピーの増分となる。たとえば、Fe–N(phen) の伸

縮振動は LS の 372 cm^{-1} から HS の 217 cm^{-1} に 155 cm^{-1} ソフト化し、Fe–N(NCS) では 530 cm^{-1} から 247 cm^{-1} に 283 cm^{-1} もシフトする⁴⁴⁾。すなわち相転移エントロピーには、スピン以外の格子振動 (フォノン系) からの寄与が圧倒的に大きいことになる。相転移でフォノンの寄与が大きく変わるため、低温相と高温相の正常熱容量にも Fig. 15 に示したように、転移温度で $\Delta C_p(\text{normal}) = 18.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ もの段差を生じることになる。スピנקロスオーバーはスピン状態が劇的に変化する現象なので、スピンが主役を担っているように思われがちだが、電子とフォノンのカップリングによる複合効果として起こるのが現象の本質であることを、1974 年の熱容量測定の研究⁴²⁾で明らかにした。

2000 年に、Bousseksou⁴⁵⁾ らは $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ 錯体のラマン分光を 300 K と 100 K で行ない、振動数の大きなシフトを確認している。また Brehm ら⁴⁶⁾ は密度汎関数法で HS と LS 状態での基準振動を計算し、298 K と 100 K で赤外・ラマン分光の実験データとの比較を行なっている。計算による分子内振動のエントロピー変化は $\Delta S(\text{vib}) = 19.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。予想したよりも小さな値にみえるが、残りは結晶の音響型格子振動のソフト化に起因するものであり、両者を合わせたものがフォノンエントロピー $\Delta S(\text{phonon})$ である。

興味深いことに、1990 年に Gallois ら⁴⁷⁾ が行なった構造解析では、これだけ大きなエントロピー変化を伴う相転移であるにもかかわらず、結晶系と空間群は LS 相と HS 相で同じ斜方晶系 $Pbcn$ ($Z = 4$) である。結晶構造の変化を伴うスピנקロスオーバー錯体も少しは報告されているが、多くは空間群が変化しない同形転移 (isomorphous transition) である。これもスピנקロスオーバーの特徴の 1 つに数えられる³⁾。

スピנקロスオーバーを示す錯体は、今日では数多く知られている。2004 年にスピנקロスオーバー全般に関する総括的な解説書が、Gütlich と Goodwin 編で出版された⁴⁸⁾。またスピנקロスオーバーの熱的性質に関しては、筆者の総説^{1,2)} とレビュー^{3,4)} を参照されたい。

6.2. 思い出のスピנקロスオーバー錯体: $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{X}_2 \cdot (\text{solv})$

スピנקロスオーバーは、低スピン (LS) と高スピン (HS) の 2 つの電子状態のエントロピー差 ΔH がエントロピー項 $T\Delta S$ で補償され、ギブズエネルギー差 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の符号が逆転する現象である。エントロピー源にはスピン多重度の変化も当然含まれるが、大きな寄与をするのは非電子系のフォノンや分子の秩序・無秩序型運動に起因するエントロピーである。純粋な磁気相転移などと異なり、スピנקロスオーバーは複合効果で起こる転移現象である。そのため、スピנקロスオーバーは様々

Fig. 16 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ crystal at various temperatures.⁵²⁾

な化学的・物理的要因の影響を受ける⁴⁹⁾。

初めてのスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ が報告された 1967 年に、Renovitch と Baker⁵⁰⁾ がスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{2-pic})_3]\text{X}_2$ (2-pic : 2-アミノメチルピリジンまたは 2-ピコリルアミン、X : Cl, Br, I) の磁気的性質を 1 頁の速報で報告している。塩化物は室温で HS、4.2 K で LS 状態になり、115 K 近辺で両者の存在割合が等しくなる。

筆者はスピנקロスオーバー現象におけるマクロな側面とミクロな側面の関係に興味を抱き、1974 年に西ドイツの Gütlich 教授のもとに留学し、スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ の ^{57}Fe メスバウアー分光による研究を行なった。ところが試料合成をしても Renovitch と Baker の論文⁵⁰⁾ に記載されている錯体は得られず困惑したが、合成溶媒を替えることで謎が解けた。この錯体は溶媒分子を化学量論的に結晶に取り込むことが判明し、 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot (\text{solv})$ (solv = H_2O , $2\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を得た⁵¹⁾。筆者は物理化学が専門なので、新しい錯体を創製するのは苦手だが、 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ が様々な溶媒和物として存在できることをたまたま発見したことは、大きな喜びである。代表例として筆者が測定した $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトルの温度変化を Fig. 16 に示す⁵²⁾。301.7 K のスペクトルは HS に特徴的な四重極分裂 $\Delta E_Q(\text{HS}) = (1.99 \pm 0.03) \text{ mm s}^{-1}$ のダブルットのみだが、冷却すると内側に別の四重極分裂ダブルットが現れている。これは LS 状態の四重極分裂 $\Delta E_Q(\text{LS})$ である。121.5 K で両ダブルットの面積が等しくなり、80.6 K では LS の四重極分裂ダブルット

Fig. 17 Temperature dependence of the high-spin area fraction f_{HS} estimated from ^{57}Fe Mössbauer spectra in the spin crossover complexes with different solvent molecules, $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot (\text{solv})$ [solv = H_2O (Δ , ∇), $2\text{H}_2\text{O}$ ($\blacktriangle$), CH_3OH ($\bullet$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\circ$)].⁵¹⁾

$\Delta E_Q(\text{LS}) = (0.39 \pm 0.02) \text{ mm s}^{-1}$ のみとなる。

Fig. 17 は結晶溶媒が異なるスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot (\text{solv})$ について、メスバウアースペクトルの HS と LS の四重極分裂ピーク面積から決定した高スピン分率 f_{HS} の温度変化である⁵¹⁾。 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は 120 K 近辺でかなり急激なスピנקロスオーバーを示すが、 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ は 150 K を中心に広い温度領域で緩慢に起こっている。1 水和物 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は大きなヒステリシスを示し、加熱方向は 295 K で、冷却方向は 204 K で $f_{\text{HS}} = 0.5$ となる。確認のため四半世紀ぶりに示差熱分析 (DTA) と断熱法による熱容量測定を行なったところ、これは真正のヒステリシスではなく、準安定結晶相の存在による見かけのものであることが判明した⁵³⁾。 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は全温度領域で LS 状態のままである。配位に直接関与していない結晶溶媒が、スピנקロスオーバーの相転移温度や転移挙動にこれほど大きな影響を与えるのは、水素結合のネットワークが配位子・対イオン・結晶溶媒の間で形成されているためである。

Fig. 18 は $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ のモル熱容量である⁵⁴⁾。2 つのピークが 114.04 K と 122.21 K に観測された。スピנקロスオーバーが 2 段階で起こることは 1977 年の時点⁵¹⁾ ではわかっていなかったが、Gütlich ら⁵⁵⁾ は転移温度近辺でのメスバウアー分光と磁化率測定を詳しく行ない、2 段階で起こる最初のスピנקロスオーバー錯体として報告した。今日では、2 段階で相転移が起こる錯体が幾つか報告されている³⁾。Fig. 18 の破線は正常熱容量であり、相転移温度でスピנקロスオーバーに特徴的な段差が観測されている。転移エントロピーは $\Delta_{\text{HS}}S = 50.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、スピン多重度に基づくエントロピー $R \ln(5/1) (= 13.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ の 3.8 倍におよんでいる。見上ら^{56,57)} は X 線構造解析を行ない、結晶系は HS 相と LS 相の両相とともに単斜晶系 $P2_1/c$ ($Z = 4$) であるが、HS 相では結晶溶媒のエタノール分子が 3 ヶ所を 3 :

Fig. 18 Molar heat capacity of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Broken curves indicate the normal heat capacities.⁵⁴⁾

Fig. 19 Molar heat capacity of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Broken curve indicates the normal heat capacity.⁵⁸⁾

2 : 2 の比率で無秩序配向していることを明らかにした。LS 相では配向は固定されているので、分子配向の無秩序化に基づくエントロピーは $9.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} [-R (3/7) \ln (3/7) - 2R (2/7) \ln (2/7)]$ である。結果として、フォノン系からのエントロピーへの寄与は $28.2 (= 50.6 - 13.4 - 9.0) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、全体の 56 % に及んでいる。

結晶溶媒のエタノールをメタノールに置き換えると、スピントロクロオーバー挙動は大きく影響を受ける。Fig. 19 は $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ のモル熱容量⁵⁸⁾であるが、150 K 近辺を頂点とするブロードな転移ピークとなる。エントロピー変化はエタノール和物より少し大きい $59.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

6.3. ドメインモデルと協同現象性

スピントロクロオーバー現象では、非常に狭い温度域で

Fig. 20 Schematic drawing of the domain model. The crystal lattice is divided by uniform size of domains containing equal number of spin-crossover complexes. $T_{1/2}$ is the transition temperature at which the number of LS-domain becomes equal to that of HS-domain.⁴²⁾

急激に転移が完了する場合と、広い温度域で徐々に進行する場合が知られている。前者の例は 6.1 節で取りあげた $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ であり、狭い温度範囲で急激に起こり、1 次相転移の性格をおび、ヒステリシスを伴うことが多い。後者の例は $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ のように 100 K 以上の広い温度領域にわたって緩慢に起こる場合である。前者を急激型 (abrupt type)、後者を緩慢型 (gradual type) と呼んでいる。しかしどちらのタイプでも、転移エントロピーの大きさには大差がない。

スピントロクロオーバー転移がこのように緩慢に起こる原因を追究する目的で、筆者らは液体における不均一相の揺らぎに関する Frenkel 理論⁵⁹⁾ に基づいたドメインモデルを提案した⁴²⁾。このモデルを模式的に示したのが Fig. 20 である。結晶を均一なサイズの N 個のドメインに分割し、ドメイン間には相互作用は無いものとする。各ドメインには n 個のスピントロクロオーバー錯体が存在し、スピン状態の変換はセル毎に同時に起こるものと仮定する。アボガドロ定数を N_A とすると、 $N_A = N \cdot n$ の関係にある。高スピン分率 f_{HS} を x で置き換えると、温度 T におけるギブズエネルギーは

$$G(x, T) = xG_{\text{H}} + (1-x)G_{\text{L}} + NkT\{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\}$$

で与えられる。右辺の G_{H} と G_{L} は高温相と低温相のギブズエネルギー、第 3 項は高スピンと低スピンのドメインの混合に関するエントロピー項である。系の平衡条件 $\partial G / \partial x|_T = 0$ より、

$$x = \frac{1}{1 + \exp(\Delta G / NkT)}$$

となる。ここで $\Delta G = G_{\text{H}} - G_{\text{L}}$ である。定圧モル熱容量 C_p は次式で与えられる。

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} \{xH_{\text{H}} + (1-x)H_{\text{L}}\} \\ = xC_{p,\text{H}} + (1-x)C_{p,\text{L}} + \frac{(H_{\text{H}} - H_{\text{L}})^2 \exp(\Delta G / NkT)}{NkT^2 \{1 + \exp(\Delta G / NkT)\}^2}$$

Fig. 21 Excess heat capacity arising from the spin crossover in $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.⁵⁸⁾

ここで H はモルエンタルピー、 $C_{p,H}$ と $C_{p,L}$ は高温相 (HS 状態) と低温相 (LS 状態) の正常熱容量である。この式を非線形最小 2 乗法で実測のモル熱容量 C_p に最適化フィットさせるか、あるいは熱容量の相転移部分 ΔC_p を上式の第 3 項にフィットさせ、ドメインの総数 N を決定し、 $N_A = N \cdot n$ の関係からドメイン内の錯体数 n を決定するわけである。

このドメインモデルの特徴は、 n が減少するにつれ熱容量のピークがブロードになり、相転移の協同現象性が弱くなることである。 n が極端に小さな値 1 となった場合は、ファン・ト・ホッフ (van't Hoff) の化学平衡の式と等価になる。ドメインあたりの錯体数 n は $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{depe})_2]$ ⁶⁰⁾ [$\text{depe} = 1,2\text{-bis}(\text{diethylphosphino})\text{ethane}$] で 2000、 $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ ⁴²⁾ で 95 と大きい、スピנקロスオーバーが緩慢に起こる $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acpa})_2]\text{PF}_6$ ⁶¹⁾ では 5 と小さくなる。 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ の場合は、スピנקロスオーバーに基づく過剰熱容量 ΔC_p が、Fig. 21 に示したように $n = 1.5$ の場合の理論曲線と見事な一致を示している⁵⁸⁾。このように小さな値になるのは、協同現象性が極端に弱いことを示している。熱測定解析から推測されたドメインが実際に存在することを、1990 年に Doan と McGarvey⁶²⁾ は EPR を用いて $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 錯体で検証した。

ドメインモデルは簡単なモデルであるが、スピנקロスオーバー現象以外の相転移でも広く適用できることが判明したので、相転移の本質をついたものといえよう。

7. 電荷移動による相転移

電荷移動が原因で相転移が起こることがある。代表例として 3 核混合原子価鉄錯体 (7.1 節)、ハロゲン架橋 MMX 型白金複核錯体 (7.2 節)、混合原子価集積型鉄錯体 (7.3 節)、分子間電荷移動に基づく中性イオン性相転移 (7.4 節) の熱測定を紹介する。

Fig. 22 Molecular structure of the oxo-centered trinuclear basic metal acetate having a formula $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ with D_{3h} symmetry in the valence-detraped state.⁶⁴⁾

7.1. 3 核混合原子価鉄錯体: $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot (\text{py})$

最もよく知られた 3 核混合原子価錯体は、Hendrickson らにより報告された $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{L}_3] \cdot (\text{solv})$ (M : Fe または Mn、 L : 中性の単座配位子、 solv : 溶媒分子) である。これらの錯体分子では、金属クラスターの電子状態が分子振動と強い相関をもっている。そのため分子が凝集して結晶になると、分子間相互作用の影響を受け、低温で原子価が固定された状態いわゆる原子価捕捉状態 (valence-trapped state) から、高温での原子価揺動状態 (valence-detraped state) へ移行する⁶³⁾。Fig. 22 は原子価揺動状態にある室温での 3 核混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ の分子構造であり、3 つの鉄原子を頂点とする三角形 Fe_3O は正三角形である⁶⁴⁾。 Fe^{2+} は Fe^{3+} より電子が 1 つ多いので、3 価の鉄イオン 2 個と 2 価の鉄イオン 1 個からなる混合原子価錯体は、3 価の鉄イオン 3 個と過剰な d 電子 1 個からなる系と同じとみなせる。真空中にある自由な分子では、過剰な d 電子が 3 つの金属イオンのどこに所属してもエネルギー的に等価なので、金属クラスターの電子エネルギーは 3 重に縮重している。しかし、過剰な d 電子はクラスターの伸縮振動と振電相互作用 (vibronic interaction) を通してカップルしており、擬ヤーン・テラー歪み (pseudo Jahn-Teller distortion) を生じて、3 つの断熱ポテンシャル $E_i(q, \theta_0)$ ($i = 1, 2, 3$) に縮重が解ける (Fig. 23)⁶⁵⁾。 q は正三角形からの歪みの大きさを表す極座標であり、正三角形は $q = 0$ 、それ以外は $q \neq 0$ である。 θ は方向を表す極座標で、 $\text{M}-\text{O}$ 結合は $\theta = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$ に対応する。Fig. 23 は $\theta = 0$ の断面を表している。熱容量測定で決まる熱エネルギーは電子エネルギーと比べて非常に小さいので、断熱ポテンシャルの基底準位だけを考えればよい。興味深いことに、神原らの理論⁶⁵⁾ ではパラメーター $\Delta (= \kappa \omega / \lambda^2)$ の大きさに依存して、断熱ポテンシャル曲面は Fig. 23 に示したように 3 種類に分類される。ここで κ は歪みモードにおける力の定数、 ω は 2 つの金属イオン間の電子

Fig. 23 Three types of the energy profiles $E_i(q, \theta_0)$ for different values of Δ along the direction of a M–O bond ($\theta_0 = 0, 2\pi/3$, or $-2\pi/3$), where q is the amplitude of distortion.⁶⁵⁾

Fig. 24 3D-drawing of the adiabatic potential energy surface for the ground electronic states of a mixed-valence M_3O complex calculated for two different values of (a) $\Delta = 0.05$ and (b) $\Delta = 0.74$.⁶⁶⁾

の移動積分、 λ は d 電子と歪みのカップリング定数である。 Δ の値が 0 から $2/3$ のときは、Fig. 23a のように同じ深さのポテンシャル極小が $\theta = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$ の 3ヶ所にできる。すなわちエネルギーの等しい 3つの二等辺三角形である。 $2/3 < \Delta < 0.765$ (Fig. 23b) では、これら 3つの二等辺三角形に加えて、 $q = 0$ にも極小が出現する。これは過剰な d 電子が 3つの金属イオンに均等に分布した正三角形に対応する。他方、 $0.765 < \Delta$ になると、均等な正三角形のみが安定な構造となる (Fig. 23c)。Fig. 23a と Fig. 23b を、3次元的に描いたのが Fig. 24 である⁶⁶⁾。それぞれ 3つと 4つのポテンシャル極小が視覚化されている。

ここまでの説明は自由分子に関するものである。分子が凝集して結晶を形成すると、分子間相互作用による環境効果のため特定の極小がより低いエネルギーをもつようになる。そのために、静的な二等辺三角形の錯体が低温で形成される。昇温すると、エネルギーの高い他の二等辺三角形や、場合によっては正三角形の錯体の実現する確率が増え、大振幅の変形運動が励起される。そのため分子の環境は平均化され、相転移の高温側では、錯体分子はこれらの形状を動的に実現するようになる。このような分子の配向に関する運動が相転移で励起されると、予想されるエントロピーの増分は $R \ln 3$ (Fig. 23a, Fig. 24a) あるいは $R \ln 4$ (Fig. 23b, Fig. 24b) である。

Fig. 25 は筆者らが測定した $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot (\text{py})$ 結晶のモル熱容量である^{67,68)}。4つの相転移が観測され

Fig. 25 Molar heat capacity of the mixed-valence complex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot (\text{py})$. Broken curve indicates the normal heat capacity.^{67,68)}

たが、大きく分けると 111 K 近傍の 1 次相転移と 191.5 K の高次相転移である。興味深いことに、111 K は ^{57}Fe メスバウアースペクトル⁶³⁾ に平均原子価による四重極分裂が現れる温度に一致し、191.5 K は平均原子価のみになる温度である。熱容量とメスバウアー分光での特異温度が符合していることから、Fig. 25 でみられる相転移は分子内電荷移動に起因すると考えられる。図中の破線は正常熱容量であり、相転移に基づくエントロピー変化は $\Delta S = (30.6 \pm 0.8) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。金属クラスターの大振幅の運動に基づくエントロピーの増分は、上述のように $R \ln 3$ ($= 9.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) あるいは $R \ln 4$ ($= 11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) なので、実測の転移エントロピーは予想をはるかに超えた値である。溶媒分子が存在しない $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ では電荷移動を示さないことから⁶³⁾、大きな転移エントロピーの原因は溶媒分子にありそうだと推測できる。平均原子価状態にある室温での $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot (\text{py})$ の結晶構造を模式的に示したのが Fig. 26 である⁶⁴⁾。空間群は $R32$ で、結晶学的 C_3 軸がクラスター Fe_3O の酸素原子を貫いて通っている。3核錯体と溶媒分子ピリジンは C_3 軸にそって交互積層している。ところがピリジンの分子面内を C_3 軸が通っているため、 C_3 回転対称の要請をみたすためには、ピリジン分子は C_3 軸まわりに $2\pi/3$ 間隔で少なくとも 3つの配向に関する乱れが存在しなければならないことになる。さらに $R32$ の要請から、3 回軸に垂直な 2 回軸が存在する。ピリジン分子の 5 個の H 原子を重水素置換したピリジン- d_5 を有する錯体の ^2H NMR に基づき、ピリジン分子の運動状態が研究された⁶⁴⁾。 ^2H NMR スペクトルは、ピリジン分子の窒素原子が C_3 軸上にこない 1, 2, 3, 4 の 4つの配向 (Fig. 27) を取ると仮定したモデルに最適化された。そうだとすると、溶媒分子ピリジンは C_3 軸

Fig. 26 Schematic drawing of the crystal structure of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot (\text{py})$. The acetate ligands are not shown for clarity. Crystallographic C_3 axis runs through the central oxygen atoms of the Fe_3O complexes.⁶⁴⁾

Fig. 27 Orientational disordering of the solvate molecule pyridine in the crystal lattice of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot (\text{py})$. The molecular plane of the pyridine jumps among three positions about the crystallographic C_3 axis. In each planar position, the pyridine solvate molecule liberates among four positions (1, 2, 3, and 4), where in each of these positions two carbon atoms are on the C_3 axis.⁶⁴⁾

まわりで3通りの配向があり、それぞれの場合に分子面内で4つの再配向運動をするので、エントロピーとしては $R \ln (3 \times 4) (= 20.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ が期待される。錯体分子内での原子価揺動で、3種類の二等辺三角形の Fe_3O コアが等確率で出現する場合のエントロピー $R \ln 3 (= 9.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ との和は $29.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、実測値 $(30.6 \pm 0.8) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ をよく再現する。このことから、原子価揺動に基づく大振幅の変形運動と溶媒和分子の再配向運動のカップリングが相転移のメカニズムであることを明らかにした。この結論は、他の多くの錯体にもあてはまっている⁶⁹⁾。

7.2. ハロゲン架橋 MMX 型白金複核錯体： $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{III}}(\text{RCS}_2)_4]\text{I}$

金属間結合と混合原子価を有するハロゲン架橋白金複核錯体いわゆる MMX 型擬 1 次元錯体 $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{III}}(\text{RCS}_2)_4]\text{I}$ (R: $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) は、複核ユニット内の電荷分布の多様性から多彩な電子状態の可能性が指摘されている。北川ら^{70–72)} は電気伝導率、熱電能、磁化率の測定から、混合

Fig. 28 A part of 1D arrangement of the halogen-bridged mixed-valence complex $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4]\text{I}$. In the HT-phase, two conformational disorders of each ligand are drawn with equal probability.⁷³⁾

Fig. 29 Molar heat capacity of $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4]\text{I}$. The broken curve implies normal heat capacity.⁷⁴⁾

原子価錯体 $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4]\text{I}$ が 300 K (T_{SM}) あたりで半導体 (S) から金属的 (M) なふるまいに変化し、360 K (T_{ts}) 近辺で 1 次相転移を示すことを見いだした。鳥海ら⁷³⁾ は X 線構造解析により、 $T_{\text{ts}} = 365 \text{ K}$ で空間群が $C2/c$ から $A2/m$ に変化することを明らかにした (Fig. 28)。 T_{ts} 以下の低温 (LT) 相では 4 つの架橋配位子 CH_3CS_2^- が Pt – Pt 軸のまわりで規則正しいらせん状配列をしているが、 T_{ts} 以上の高温 (HT) 相では各々の配位子が時計回りと反時計回りの 2 つの配向を無秩序に取っている。筆者ら⁷⁴⁾ は本錯体の熱容量を断熱法で測定し、Fig. 29 のような結果を得た。空間群が変化する相転移は 373.4 K に明確なピークとして観測されたが、300 K 近辺で起こることが指摘された半導体金属転移や、80 K 近辺に予想されたスピンパイルス的な相転移は観測されなかった。373.4 K の相転移は顕著であるが、転移エントロピーは $\Delta_{\text{ts}}S = (5.25 \pm 0.07) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ しかなかった。構造解析で明らかになった配位子の配向無秩序運動が、4 つの配位子で独立に起こっている場合、期待されるエントロピーは $4 \times R \ln 2 = 23.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。ところが実測値はこの値の四分の一に対応する $R \ln 2 = 5.75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ にきわめて近いものである。この事実は、 CH_3CS_2^- 配位子の Pt – Pt 軸まわりの運動は独立ではなく、4 つがシンクロナイズしていることを示唆している。構造解析は分子配列の空間平均と分子運動の時間平均を検出するのが特徴なので、配位子の配向無秩序運動が独立かシンク

Fig. 30 Schematic drawing of the dto-bridged network structure in $\{N(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$.

Fig. 31 The spin-state conversion due to electron transfer in $\{N(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$. It should be remarked that symbol S is used both for the spin quantum number and for the entropy due to the spin multiplicity.⁷⁶⁾

ロナイズしているかを区別できないが、エントロピーには両者の違いを明確に区別できる利点がある。

7.3. 混合原子価集積型鉄錯体: $N(\text{C}_3\text{H}_7)_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$

4章で取りあげた2次元集積型異種金属錯体の架橋配位子であるシュウ酸イオン ox^{2-} ($=\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) を、非対称なジチオシュウ酸イオン dto^{2-} ($=\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2-}$) で置き換えた鉄の混合原子価錯体 $\{N(\text{C}_3\text{H}_7)_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$ が電荷移動を伴った興味深い現象を示すことを小島ら^{75,76)}が見いだした。この錯体には2価と3価の鉄が存在し、6個の酸素原子で囲まれた $[\text{FeO}_6]$ サイトとイオウ原子で囲まれた $[\text{FeS}_6]$ サイトから成っている (Fig. 30)。配位子場は $[\text{FeO}_6]$ サイトより $[\text{FeS}_6]$ サイトの方がはるかに強いので、鉄の酸化数とは無関係に $[\text{FeS}_6]$ サイトの鉄は低スピン (LS)、 $[\text{FeO}_6]$ サイトは高スピン (HS) となる。Fig. 31 に示したように⁷⁶⁾、室温では $[\text{FeS}_6]$ サイトは LS の Fe^{3+} でスピン量子数は $S=1/2$ 、 $[\text{FeO}_6]$ サイトは HS の Fe^{2+} でスピン量子数は $S=2$ である。冷却すると 110 K 近辺で $[\text{FeO}_6]$ サイトから $[\text{FeS}_6]$ サイトへ電荷移動が起こり、それぞれのサイトで鉄原子の酸化数が変化する。すなわち、 $[\text{FeS}_6]$ サイトは LS の Fe^{2+} ($S=0$)、 $[\text{FeO}_6]$ サイトは HS の Fe^{3+} ($S=5/2$) となる。昇温すると 120 K 近辺で可逆的に逆方向への電荷移動が起こる。相転移によりスピン多重

Fig. 32 Molar heat capacity of the mixed-valence complex $\{N(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$.⁷⁷⁾

度が低温相の 6 ($=1 \times 6$) から高温相の 10 ($=2 \times 5$) に変化するので、スピントロースオーバー現象のような印象を与えるが、それは誤解である。電子数が変化しない同一の酸化状態で、電子配置が温度、圧力、光照射などで変化する現象がスピントロースオーバーである。ともあれたいへん興味深い相転移である。

筆者ら⁷⁷⁾はこの錯体のモル熱容量を断熱型熱量計で決定し、Fig. 32 の結果を得た。122.4 K にスパイク状のピーク、253.5 K になだらかなピーク、この図ではわかりにくいだが 7 K にもなだらかな熱容量のふくらみが観測された。253.5 K の熱異常は、類似錯体^{29,78–80)}の熱容量測定から、陽イオン $N(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ の秩序・無秩序運動に基づく相転移であると推察できる。7 K の熱異常は、低温相でも常磁性である $[\text{FeO}_6]$ サイトの Fe^{3+} のスピン ($S=5/2$) が強磁性的に秩序化する磁気相転移である。これら 2 つの熱異常については、ここでは立ち入らないことにする。

122.4 K の熱異常は、電荷移動に基づく相転移に起因している。転移エントロピーは $\Delta_{\text{tr}}S = 9.20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。スピン多重度に基づくエントロピー変化は、Fig. 31 より $R \ln(10/6) = 4.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ なので、 $4.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だけ余分の寄与があることになる。その原因として電子の軌道角運動量の寄与と金属-配位子の骨格振動の寄与の 2 つの可能性を検討する必要がある。結晶場対称が O_h と仮定した場合の結晶場項は、Fig. 31 に示したように、高温相では $[\text{FeS}_6]$ サイトは $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ の ${}^2T_{2g}$ で $[\text{FeO}_6]$ サイトは $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})$ の ${}^5T_{2g}$ である。低温相は両サイトとも A_{1g} 基底項なので、軌道角運動量の変化が相転移エントロピーに及ぼす寄与は $\Delta S(\text{orbital}) = R \ln[(3 \times 3)/(1 \times 1)] = 18.27 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ になる。しかし実際の結晶では、鉄原子が置かれている配位子場は立方対称 O_h より低いので、軌道縮重は解けている。たとえば正方対称場 D_{4h} や 3 回対称場 D_{3d} になると、立方対称場 O_h の基底項 ${}^5T_{2g}$ と ${}^2T_{2g}$ はそれぞれ 5A_1 と 2E になる⁴³⁾。この場合には、軌道縮重に関するエントロピーは $\Delta S(\text{orbital}) = R \ln[(2 \times 1)/(1 \times 1)] = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に減少する。この値は実測値

からスピン多重度の寄与を差し引いた過剰部分 $4.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ にかなり近い。

しかし、さらに結晶場の対称性が低くなると ^2E も軌道縮重が解け、電子スピンからの寄与はスピンオンリーとなるので、別の原因を検討する必要がある。それが格子振動、とりわけ金属原子 (M)

と配位子 (L) からなる骨格振動である。振動エントロピーの大きさは原子間距離 $r(\text{M-L})$ に依存する。他方、 $r(\text{M-L})$ は金属元素のスピン状態と酸化状態に大きく依存する。スピנקロスオーバーの場合は、金属原子の酸化数は相転移で変化しないので、結合距離の劇的な変化はスピン状態の変化が原因である。本錯体の場合は、相転移で電荷移動を伴うので、 $r(\text{M-L})$ の変化は酸化数の変化に起因している。6 配位構造の低スピン鉄錯体の典型的なイオン半径は、2 価のとき 75 pm 、3 価のとき 69 pm と報告されている⁸¹⁾。つまり金属原子と配位子の間の距離は、酸化数が大きいほど短いことになる。Fig. 33 に模式的に示したように、昇温方向の相転移で $r(\text{M-L})$ は $[\text{FeO}_6]$ サイトで 13.5 pm 長くなるが、 $[\text{FeS}_6]$ サイトでは逆に 6 pm 短くなることが、糸井ら⁸²⁾ の構造解析で明らかになっている。つまり相転移に際して、骨格振動のエントロピーは $[\text{FeO}_6]$ サイトでは高温相の方が大きいのでプラスの寄与をするが、 $[\text{FeS}_6]$ サイトでは高温相の方がエントロピーが小さいので、マイナスの寄与をすることがわかる。両サイトの寄与が相殺すると、骨格振動のエントロピーは見かけ上表に出てこないことになる。本錯体の場合、配位子の相対原子質量が酸素 (15.999) とイオウ (32.065) で大きく異なるため、骨格振動のエントロピーの相殺が不完全で、 $4.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の過剰エントロピーが生じたとも考えられる。

7.4. 中性イオン性相転移：TTF-CA

有機電荷移動錯体を電子供与体 D と受容体 A の積層の仕方で大きく分類すると、分離積層型と交互積層型になる。前者は電気伝導体となることが多く、場合によっては超伝導体となる。それに対して後者は絶縁体あるいは半導体となる。また電荷移動度 ρ の大きさでの分類では、 $\rho < 0.5$ のときは擬似的に中性、 $\rho > 0.5$ の場合はイ

オン性とみなしている。交互積層型の電荷移動錯体の中には、中性イオン性転移 (NI 転移) を示すものがある。

Fig. 34 Molecular structure of TTF and CA.

中性イオン性転移は圧力誘起で起こることが多いが、まれに温度変化で起こる例も存在する。初めての例はテトラチアフルバレン (TTF) と *p*-クロラニル (CA) からなる電荷移動錯体 TTF-CA (Fig. 34) である。Torrance ら⁸³⁾ は可視、赤外、ラマン分光に基づき TTF-CA が 84 K で NI 転移を示すことを見いだした。高温相は電荷移動度が $\rho \approx 0.3$ の中性、低温相は $\rho \approx 0.7$ のイオン性である^{84,85)}。イオン性の低温相では、D 分子と A 分子が積層方向に沿って $(\cdots\text{D-A-D-A}\cdots)$ のようなペアリングをしていることが判明した。

TTF-CA は試料の合成法の違いにより異なる結晶多形が生じる。筆者らは異なる合成法で調整した試料の熱容量測定を行なったが、TTF と CA を共昇華させて作製した試料が一番大きな相転移を示した。Fig. 35 は共昇華法で得た TTF-CA 結晶のモル熱容量である⁸⁶⁾。82.5 K に NI 転移に基づく鋭いピークが観測された。転移エントロピー $\Delta_{\text{tr}}S = (6.12 \pm 0.06) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ はかなり大きく、 $R \ln 2 (= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ に近い値なので、秩序・無秩序型の相転移機構が予期される。しかし中性の高温相での X 線構造解析⁸⁷⁾ や中性子線回折⁸⁸⁾ では、TTF 分子にも CA 分子にも際立った熱因子の広がり存在せず、秩序の乱れは認められない。その他の原因として考えられるのは、分子の積層方向に沿っての音響型格子振動の変化である。本錯体の結晶格子は単斜晶系で、低温相の空間群は Pn 、高温相は $P2_1/n$ である。分子の積層方向は $[1, -1, 0]$ であるが、NI 転移で b 軸は 5 pm 、 c 軸は 1.2 pm 増加する⁸⁸⁾。イオン性の低温相でペアリングしていた TTF と CA 分子が、中性の高温相ではより等間隔に近く

Fig. 35 Molar heat capacity of the charge transfer complex TTF-CA.⁸⁶⁾

配列するので、積層軸に沿っての音響型縦波をはじめ他の格子振動がソフト化し、エントロピーに寄与するという可能性である。エントロピーには秩序・無秩序型のような運動以外に、このような格子振動の状態密度の変化も敏感に反映するのである。

8. サーモクロミズム現象と相転移

温度変化で物質の色が変わるサーモクロミズムは、有機化合物⁸⁹⁾や金属錯体^{90,91)}でよくみられる。物質の色は構造色を除けば、電子状態によって定まるので、サーモクロミズムには電子状態の変化が必ず伴っている。金属錯体の場合は、金属と配位子からなる発色団の電子エネルギーが、(i) 電子配置の変化、(ii) 配位構造の変化、(iii) 配位数の変化、(iv) 配位子の分子運動などで摂動を受ける。(i) の典型例はスピנקロスオーバーである。(ii) でよく知られた例は Ni^{2+} や Cu^{2+} の 4 配位シッフ塩基からなる構造異性体である。平面 4 配位構造のときは反磁性で緑色だが、四面体配位では常磁性で褐色となる⁹²⁾。筆者らは 2 種類のニッケル錯体の熱的性質と磁気的性質の関係を詳しく研究し、反磁性の緑色結晶が熱力学的に安定であることを定量的に示した^{93,94)}。(iii) の例として、筆者らは $[(i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_3)^+\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_3]$ の熱測定を行なった⁹⁵⁾。低温結晶相は褐色で 5 配位錯体だが、高温相は橙色で 6 配位となる。サーモクロミズムを伴う相転移は 330 K 近辺で起こるが、大きな過熱と過冷却現象を伴うのが特徴である。

(iv) の配位子の分子運動に基づくサーモクロミズムの例を 2 つ紹介する。1 つは $[\text{M}(\text{dieten})_2]\text{X}_2$ (M: Cu^{2+} , Ni^{2+} , dieten: *N,N*-diethylethylenediamine, X: BF_4^- , ClO_4^-) である。銅錯体は昇温により結晶の色が赤から青紫に、ニッケル錯体は橙黄から赤に変化する。Fig. 36 は $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ のモル熱容量である⁹⁶⁾。317.64 K にサーモクロミズムを伴う相転移の鋭いピークが見いだされた。図中の点線は相転移部分を分離するために算出した正常熱容量であるが、低温相と高温相の正常熱容量が、相転移温度で $\Delta C(T_{\text{tr}}) = 46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の段差を生じている。このことから格子振動の状態密度に大きな変化が起きていることがうかがえる。相転移に伴うエンタルピーとエントロピー変化は、 $\Delta_{\text{tr}}H = 17.43 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta_{\text{tr}}S = 55.21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と、予想をはるかに超える大きな値であった。西森ら⁹⁶⁾は、この大きなエンタルピー変化を、配位子のパッカリング運動と配位構造の歪みによるエネルギー変化で解釈した。X線構造解析^{97,98)}により、銅原子と配位子エチレンジアミンの骨格原子が形成する 5 員環 CuNCCN が、低温相では静止しているが、高温相ではパッカリング (puckering) 運動をしていることが判明した。その際、3 原子 CuNN からなる平面はあまり動か

ず、主としてエチレン基の炭素原子がパッカリングしている。そうすると運動モードとしては、2 つの炭素原子が揃って CuNN 面の上下を往復運動するものと、2 つの炭素原子が常に CuNN 面の反対側に位置して往復運動するものが考えられる。本錯体には 2 つの配位子があるので、運動モードの自由度としては合計 4 つとなる。計算の詳細は省略するが、低温相で静止していた 5 員環が、相転移温度で一斉に運動を始め、4 つのモードが同一の調和振動子で近似できるものと仮定すると、エンタルピー変化として $\Delta H = 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ が推定できる。また正常熱容量の跳びとして $\Delta C = 33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が推定できたが、この値は実測の跳び $\Delta C(T_{\text{tr}}) = 46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の大きな部分を占めている。

さらに構造解析から、低温相で平面 4 配位だった $[\text{CuN}_4]$ 発色団が、高温相では配位子のパッカリング運動の影響を受けて、少し四面体的に歪むことがわかっている。平面 4 配位 D_{4h} から四面体配位 T_d に変化する際の d 軌道エネルギーを角重なり模型^{99,100)}で決定したのが Fig. 37 である⁹⁶⁾。横軸の θ は隣接する窒素原子と銅原子のなす角度 $\angle \text{NCuN}$ である。色の変化は d_{yz} , $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 遷移に基づいており、図中の矢印 $\Delta E(\theta)$ に対応する。可視スペクトルの吸収極大が低温相の $\Delta E(90^\circ) = 20,700 \text{ cm}^{-1}$ から高温相の $\Delta E(\theta) = 19,305 \text{ cm}^{-1}$ に変化する^{101,102)}ことから、高温相での角度 θ を推定できる。 Cu^{2+} が 9 電子系であることを考慮して、Fig. 37 から両相のエネルギー差を見積もると $\Delta H(\text{AOM}) = 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。これは発色団 $[\text{CuN}_4]$ の幾何構造の違いによるエネルギー差である。これにパッカリングに基づくエネルギー 8.0 kJ mol^{-1} を加算すると、転移エンタルピーの予想値は $\Delta H = 16.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、実測値 $\Delta_{\text{tr}}H = 17.43 \text{ kJ mol}^{-1}$ とほぼ一致する。相転移でのエンタルピー変化を定量的に解釈するのは意外に困難だが、これらはかなり

Fig. 36 Molar heat capacity of the thermochromic compound $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$. Dotted curves shows the normal heat capacities of the LT- and HT-phases, resulting a heat capacity jump at the transition temperature.⁹⁶⁾

Fig. 37 Energy level diagram correlating tetrahedral and planar coordination geometries calculated on the basis of the angular overlap model.⁹⁶⁾

Fig. 38 Schematic drawing of four conformations of the eight-membered daco ring having almost equal energy.¹⁰⁵⁾

うまくいった例といえる。

2つ目の(iv)の例は、配位子の秩序・無秩序運動によるサーモクロミズムである。8員環の配位子 daco (1,5-diazacyclooctane) 2個を有する銅の平面4配位錯体 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{daco})_2](\text{NO}_3)_2$ は 360 K 近辺でオレンジ色から紫色に変化する¹⁰³⁾。サーモクロミズムの原因として、星野ら¹⁰⁴⁾はX線構造解析に基づき、配位子と銅の相互作用ではなく配位子と陰イオンの相互作用であろうと推論した。

筆者ら¹⁰⁵⁾は熱容量測定を行い、359 K に相転移を見いだした。相転移エントロピーは $\Delta_{\text{trs}}S = (23.4 \pm 0.8) \text{ J K}^{-1}$

mol^{-1} であった。このように大きなエントロピーの原因として、一般的に予想されるのは配位子や陰イオンの秩序・無秩序型の運動であるが、構造解析からは高温相においても陰イオンは乱れていない。そこで注目したのは配位子 daco 分子のコンフォメーション変化である。daco のように単結合で結ばれた環状分子は、小さなエネルギーで大振幅の分子運動を行なうことができる。daco 分子は Fig. 38 に模式的に示したように、N 原子と3つのメチレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) が交互につながった8員環分子であり、2つのN原子がCu原子に配位している。そのため daco 配位子にはエネルギーが似通った4つのコンフォメーションが考えられる¹⁰⁵⁾。低温相では分子間相互作用のためこれらの中のどれか1つのコンフォメーションが安定となるが、高温相では熱エネルギーを得て分子運動が励起され、分子間相互作用が平均化され、4つのコンフォメーションが等確率で出現していると想像できる。もしこのメカニズムが妥当であれば、本錯体には daco 配位子が2つ含まれているので、エントロピーの増分は $2R \ln 4 (= 23.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ になるはずである。この値は実測の転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S = (23.4 \pm 0.8) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とよく一致している。この事実から、大きな転移エントロピーは配位子の秩序・無秩序運動に起因していることが判明した。

この大振幅運動とサーモクロミズムの因果関係は、次のように理解できる。室温での単結晶X線構造解析¹⁰⁴⁾では、発色団 CuN_4 は正方形ではないが対称心のある平面4配位構造をしている。しかし高温相では配位子 daco の大振幅運動のため、平面4配位が四面体的に少し歪み、電子状態が摂動を受けるのでサーモクロミズムが起こると考えられる。Fig. 37 で説明した角重なり模型が適用できる系である。

9. おわりに

熱力学には選択律や選択性が存在しないので、すべての自由度が測定データに反映するのが特徴である。分子磁性体ではスピン間相互作用の違いや磁気格子の次元性が熱容量に敏感に反映し、あわせて秩序・無秩序型の分子運動の励起もデータに取り込まれることを紹介した。本稿では錯体に限定したが、熱力学は無機物・有機物、低分子・高分子、結晶・非晶質、固体・液体、単成分系・多成分系、低温・高温などの区別なしに適用される。自然界を支配しているのは熱力学の諸法則なので、エネルギーやエントロピーの立場からも研究することが、自然の仕組みや物質を正しく理解する上で不可欠である。

本稿ではエンタルピーよりもエントロピーに力点を置いてきた。端的に言えば、エントロピーは系の乱れ具合や分子運動の激しさの指標であり、エンタルピーはその

ような状態が実現するのに必要なエネルギーである。両者の違いを、量子数が $1/2$ のスピンのアップとダウンの2方向を無秩序にとる常磁性から、配向が揃った強磁性または反強磁性に変化する磁気相転移を例にして説明しよう。1 次相転移を仮定すると、相転移は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ で起こるので、 $\Delta_{\text{trs}}H = T_{\text{trs}}\Delta_{\text{trs}}S$ の関係がある。相転移でのエントロピー変化は、スピンあたりの量子状態が2通りなので、相転移温度 T_{trs} に無関係に $\Delta_{\text{trs}}S = R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる。これにたいし、相転移エンタルピーは相転移温度 T_{trs} に比例するので、相転移が 1 K 、 10 K 、 100 K で起こったとき $\Delta_{\text{trs}}H$ はそれぞれ 5.76 J mol^{-1} 、 57.6 J mol^{-1} 、 576 J mol^{-1} となる。エンタルピーはエネルギーの一種なのでエントロピーより取り扱いが容易に思えるが、どういう相互作用がどれくらい関与しているかに依存するので、相転移エンタルピーの算定や解釈は意外と困難なことが多い。標準生成エンタルピーとか化学反応での熱の出入りを問題にするときには、エンタルピーの値そのものを議論すればよいのだが、相転移のときには、まず何が起きているかということを追求する必要がある。エントロピーの方は相互作用の大きさを考えなくてもよいので、どういうことが起きているかという事象そのものを研究するには、エントロピーという熱力学量はたいへん便利なのである。

■ ■ 謝辞

はからずも錯体化学会貢献賞受賞の栄に浴することになったが、これは熱測定の役割を錯体化学会賞等選考委員会が高く評価してくださったお蔭と、敬意を表したい。熱測定の重要性を教えていただいた恩師の関 集三先生、 ^{57}Fe メスバウアー分光によるスピントロポロジー研究の場を与えていただいたギュートリッヒ (Philipp Gülich) 教授に、あらためて感謝の意を表したい。本稿で紹介した研究は、国の内外の多数の共同研究者、学生諸君の協力を得て進められた。個々の氏名を列挙するのは割愛させていただくが、この場を借りて謝意を表したい。

■ ■ 文献

- M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 2223 (2001).
- M. Sorai, *J. Chem. Thermodyn.*, **34**, 1207 (2002).
- M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, **106**, 976 (2006); M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, **113**, PR41 (2013).
- 徂徠道夫, 「相転移の分子熱力学」, 朝倉化学大系 10, 朝倉書店 (2007).
- S. Murakawa, T. Wakamatsu, M. Nakano, M. Sorai, H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 1275 (1987).
- M. Sorai, K. Kaji, Y. Kaneko, *J. Chem. Thermodyn.*, **24**, 167 (1992).
- K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **5**, 48 (1959).
- J. Wucher, J. D. Wasscher, *Physica*, **20**, 721 (1954).
- B. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature*, **205**, 694 (1965).
- N. Uryū, S. A. Friedberg, *Phys. Rev.*, **140**, A1803 (1965).
- M. Sorai, M. Tachiki, H. Suga, S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **30**, 750 (1971).
- J. Ferguson, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 547 (1972).
- M. Morita, Y. Kato, *Int. J. Quantum Chem.*, **18**, 625 (1980).
- L. Dubicki, J. Ferguson, B. Williamson, *Inorg. Chem.*, **22**, 3220 (1983).
- K. J. Schenk, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.*, **21**, 2253 (1982).
- T. Yosida, M. Morita, M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 1428 (1988).
- M. Nakano, T. Wakamatsu, M. Sorai, H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 987 (1988).
- B. F. Hoskin, R. L. Martin, A. H. White, *Nature*, **211**, 627 (1966); B. F. Hoskin, A. H. White, *J. Chem. Soc. A*, 1668 (1970).
- H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merritt, *Phys. Rev.*, **155**, 563 (1967).
- R. L. Martin, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **6**, 712 (1967).
- N. Arai, M. Sorai, H. Suga, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1341 (1977).
- J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 769 (1987).
- A. J. Epstein, S. Chittipeddi, A. Chakraborty, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.*, **63**, 2952 (1988).
- M. Nakano, M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 27 (1990).
- A. Chakraborty, A. J. Epstein, W. N. Lawless, J. S. Miller, *Phys. Rev. B*, **40**, 11422 (1989).
- D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **14**, 955 (1975).
- H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Ôkawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6974 (1992).
- T. Hashiguchi, Y. Miyazaki, K. Asano, H. Tamaki, N. Matsumoto, H. Ôkawa and M. Sorai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342**, 185 (2000).
- T. Hashiguchi, Y. Miyazaki, K. Asano, M. Nakano, M. Sorai, H. Tamaki, N. Matsumoto, H. Ôkawa, *J. Chem. Phys.*, **119**, 6856 (2003).
- S. Decurtins, H. W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gülich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta*, **216**, 65 (1994).
- S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *Liebigs Ann. Chem.*, **719**, 54 (1968).
- H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3272 (1968).
- M. Sorai, A. Kosaki, H. Suga, S. Seki, T. Yoshida, S. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2364 (1971).
- J. W. Edwards, G. L. Kington, R. Mason, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 660 (1960).
- C. R. Pulliam, J. B. Thoden, A. M. Stacy, B. Spencer, M. H. Englert, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7398 (1991).
- P. D. Frisch, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5082 (1972).
- N. Kamijo, T. Watanabe, *Acta Crystallogr.*, **B35**, 2537 (1979).
- Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 753, 766 (1954).
- E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **6**, 48 (1967).
- W. A. Baker, J. H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **3**, 1184 (1964).
- M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**, 575 (1972).
- M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 555 (1974).
- 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人, 「配位子場理論とその応用」, 裳華房 (1969).

- 44) J. H. Takemoto, B. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **12**, 705 (1973).
- 45) A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J.-J. Tuchagues, A. C. Dennis, M. L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 409 (2000).
- 46) G. Brehm, M. Reiher, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12024 (2002).
- 47) B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **29**, 1152 (1990).
- 48) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, II, III* (Top. Curr. Chem., Vol. 233, 234, 235), P. Gülich, H. A. Goodwin (ed), Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (2004).
- 49) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33**, 2024 (1994).
- 50) G. A. Renovitch, W. A. Baker, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6377 (1967).
- 51) M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gülich, *Chem. Phys.*, **20**, 197 (1977).
- 52) M. Sorai, J. Ensling, P. Gülich, *Chem. Phys.*, **18**, 199 (1976).
- 53) T. Nakamoto, A. Bhattacharjee, M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 921 (2004).
- 54) K. Kaji, M. Sorai, *Thermochim. Acta*, **88**, 185 (1985).
- 55) H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 348 (1982).
- 56) M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 566 (1979).
- 57) M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **36**, 275 (1980).
- 58) T. Nakamoto, Z.-C. Tan, M. Sorai, *Inorg. Chem.*, **40**, 3805 (2001).
- 59) J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, London (1947).
- 60) M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 421 (1993).
- 61) M. Sorai, Y. Maeda, H. Oshio, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 941 (1990).
- 62) P. E. Doan, B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.*, **29**, 874 (1990).
- 63) S. M. Oh, D. N. Hendrickson, K. L. Hassett, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7984 (1984); *ibid.* **107**, 8009 (1985).
- 64) S. E. Woehler, R. J. Wittebort, S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson, D. Inniss, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1063 (1987).
- 65) T. Kambara, D. N. Hendrickson, M. Sorai, S. M. Oh, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2895 (1986).
- 66) M. Nakano, M. Sorai, J. B. Vincent, G. Christou, Ho G. Jang, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **28**, 4608 (1989).
- 67) S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson, M. Sorai, K. Kaji, S. E. Woehler, R. J. Wittebort, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5540 (1985).
- 68) M. Sorai, K. Kaji, D. N. Hendrickson, S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 702 (1986).
- 69) M. Sorai, D. N. Hendrickson, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 1503 (1991).
- 70) H. Kitagawa, N. Onodera, J.-S. Ahn, T. Mitani, M. Kim, Y. Ozawa, K. Toriumi, K. Yasui, T. Manabe, M. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **285**, 311 (1996).
- 71) H. Kitagawa, N. Onodera, J.-S. Ahn, T. Mitani, K. Toriumi, M. Yamashita, *Synth. Met.*, **86**, 1931 (1997).
- 72) H. Kitagawa, N. Onodera, T. Sonoyama, M. Yamamoto, T. Fukawa, T. Mitani, M. Seto, Y. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10068 (1999).
- 73) M. Kim, K. Takata, Y. Ozawa, K. Toriumi, 私信.
- 74) Y. Miyazaki, Q. Wang, A. Sato, K. Saito, M. Yamamoto, H. Kitagawa, T. Mitani, M. Sorai, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 197 (2002).
- 75) N. Kojima, W. Aoki, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, *Synth. Met.*, **121**, 1796 (2001).
- 76) N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **120**, 165 (2001).
- 77) T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, M. Sorai, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **40**, 4716 (2001).
- 78) A. Bhattacharjee, Y. Miyazaki, M. Sorai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 479 (2000).
- 79) A. Bhattacharjee, M. Sorai, *J. Alloys Compd.*, **326**, 251 (2001).
- 80) A. Bhattacharjee, Y. Miyazaki, M. Sorai, *J. Magn. Magn. Mater.*, **280**, 1 (2004).
- 81) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751 (1976).
- 82) M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko, J. Yamaura, *Solid State Commun.*, **130**, 415 (2004).
- 83) J. B. Torrance, A. Giraldo, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, S. J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1747 (1981).
- 84) C. S. Jacobsen, J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.*, **78**, 112 (1983).
- 85) A. Giraldo, F. Marzola, C. Pecile, J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1075 (1983).
- 86) T. Kawamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.*, **273**, 435 (1997).
- 87) J. J. Mayerle, J. B. Torrance, J. I. Crowley, *Acta Cryst.*, **B35**, 2988 (1979).
- 88) M. Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft, N. Karl, *Phys. Rev. B*, **51**, 3374 (1995).
- 89) J. H. Day, *Chem. Rev.*, **63**, 65 (1963).
- 90) D. R. Bloomquist, R. D. Willett, *Coord. Chem. Rev.*, **47**, 125 (1982).
- 91) K. Sone, Y. Fukuda, *Inorganic Thermochromism*, Springer, Berlin (1987).
- 92) S. Yamada, A. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.*, **43**, 187 (1982).
- 93) N. Arai, M. Sorai, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2398 (1972).
- 94) Q. Wang, A. Takeuchi, Y. Yamamura, K. Saito, W. Mori, M. Sorai, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11039 (2008).
- 95) A. Nishimori, M. Sorai, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 895 (1999).
- 96) A. Nishimori, E. A. Schmitt, D. N. Hendrickson, M. Sorai, *J. Coord. Chem.*, **37**, 327 (1996).
- 97) M. M. Andino, J. D. Curet, M. M. Muir, *Acta Crystallogr. Ser. B*, **32**, 3185 (1976).
- 98) L. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandström, S. Glikberg, *Inorg. Chem.*, **18**, 2687 (1979).
- 99) J. K. Burdett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **21**, 113 (1978).
- 100) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* (2nd ed), Elsevier, Amsterdam (1984).
- 101) A. B. P. Lever, E. Montovani, J. C. Donini, *Inorg. Chem.*, **10**, 2424 (1971).
- 102) J. R. Ferraro, L. J. Basile, L. R. Garcia-Iniguez, P. Paoletti, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.*, **15**, 2342 (1976).
- 103) S. Yamaki, Y. Fukuda, K. Sone, *Chem. Lett.*, 269 (1982).
- 104) N. Hoshino, Y. Fukuda, K. Sone, K. Tanaka, F. Marumo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1822 (1989).
- 105) H. Hara, M. Sorai, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 223 (1995).

Profile

徂徠 道夫

大阪大学名誉教授 理学博士

[経歴] 1962年大阪大学理学部卒業、1964年大阪大学大学院理学研究科修士課程修了、1964年大阪大学理学部教務員、1966年助手、1974年西ドイツ国アレキサンダー・フォン・フンボルト財団博士研究員(1年10ヶ月)、1981年助教授、1987年大阪大学理学部教授、1993年理学部附属マイクロ熱研究センター長、1999年大阪大学大学院理学研究科教授、1999年大学院理学研究科附属分子熱力学研究センター長、日本熱測定学会会長(2年間)、2001年ハフマン記念賞(The Hugh M. Huffman Memorial Award)を受賞、2003年大阪大学定年退官(名誉教授)、2006年ポーランド科学アカデミー名誉教授

[専門] 分子熱力学、物理化学