

量子ビームによる二配位鉄錯体の異常鉄スピン状態の研究

Study of Unusual Spin States of Two-Coordinate Fe Complexes using Quantum Beams

理化学研究所 渡邊 功雄

鉄錯体や鉄を含むクラスターは、酸化還元を行うタンパク質の活性中心によくみられ、その構造も多彩である。しかしながら、配位数の少ない鉄錯体は化学的に不安定であり、空気や湿気に対して鋭敏なものが多い。特に、直線型二配位構造の鉄錯体は小配位数として究極の研究対象であるが、結晶合成の成功例がきわめて少ないことから、その物性については多くは未解明である。このような直線型二配位鉄錯体においては、メスバウアー測定から鉄のスピンに起因することのみでは説明できない巨大な内部磁場の発生が報告されており、軌道磁気モーメントの効果を含む新奇な d 電子の磁性状態が発現している可能性がある。我々は嵩高い単座硫黄配位子を用いて二価配位数を持つ鉄イオンを結晶として安定化させることに成功した。我々の合成した鉄錯体は、単座硫黄配位子の詳細構造を制御することで二配位構造の直線性（角度）、単鎖錯体や分子ポリマー構造まで多彩なバリエーションを実現可能である。本研究の目的は、これらの新しい鉄錯体を用いてメスバウアー法とミュオンスピン緩和法 (μ SR) という 2 種類の量子ビームによる微視的測定を通じ、直線型二配位鉄二価錯体における異常な磁気スピン状態を明らかにし、鉄中の d 電子の軌道磁気モーメントの効果を解明することである。

これまで合成に成功した手法をもとに、本研究期間内に① $\text{Fe}[\text{S}(\text{MPhind})_2]_2$ の合成手法を基にして新たな錯体系である② $\text{Fe}[\text{Eind}]_2$ 、③ $\text{Fe}[\text{N}(\text{H})\text{MPhind}]_2$ 、④ $\text{Fe}[\text{O}(\text{MPhind})_2]_2$ の合成を行った。特に①~③の物質は本研究計画の展開によって得られた新しい直線型二配位鉄二価錯体である。各試料の合成に伴い、メスバウアー測定・ μ SR測定を順次実施した。ゼロ磁場中のメスバウアー測定からは各試料における鉄スピンが高スピン状態にあること、また、常磁性状態にあることを確認した。しかしながら、0.3 T 程度の外部磁場を印可することによって、③の試料に明確な磁気秩序状態が表れること、また、①の試料において磁気秩序の兆候があることが確認され、これらの試料においては、磁場誘起磁性が発現することを発見した。これらの結果と鉄の二配位の角度を比較すると、より直線性の高い試料において静的な磁気秩序状態が発現しやすく、かつ磁気モーメントが異常に増強される傾向が見て取れた。さらに、磁気秩序状態における飽和内部磁場が、純鉄の二倍近い値が観測され、我々が合成した系においても異常磁気モーメントが発現することも明らかになった。一方、 μ SR測定からは鉄スピンの Slowing Down が 100 K 以下の低温で幅広く観測され、これら一連の試料の磁性がきわめて不均一的であることが確認された。結晶内分子は周期的にスタックしていることを考慮すると、分子間の磁氣的相関がきわめて低いことが期待できる。これら一連の結果を踏まえ、これら一連の直線型二配位鉄二価錯体における磁性は、鉄二配位の直線性が重要な役目を負うこと、また磁性的には鉄の単分子磁石としての性質を持つことが考察される。