

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

代表研究者	理化学研究所	渡邊功雄	RIKEN	Isao WATANABE
共同研究者	理化学研究所	小林義男	RIKEN	Yoshio KOBAYASHI
共同研究者	理化学研究所	松尾 司	RIKEN	Tsukasa MATSUO
共同研究者	Paul Scherrer Institute		PSI	Robert Sheuermann
共同研究者	University of Padjadjaran		UNPAD	Irwan A. Dharmawan

The spin dynamics and magnetic properties of two-coordinate iron complexes, which have been newly developed by our group making use of bulky “Rind” ligands, have been investigated by the Mössbauer and muon-spin relaxation (μ SR) spectroscopy methods. It has been found from Mössbauer measurements that iron spins in our developed two-coordinate iron complexes change from the paramagnetic state to a magnetically ordered state when external magnetic fields are applied at low temperatures. The saturated internal field at the iron-atom site was found to be much larger than that of the pure iron. This fact indicates that an additional component of the magnetic moment which is coming from the orbital component could play an important role for the appearance of the abnormal magnetic moment. μ SR measurements have revealed that the statically magnetic ordered state of iron spins are not coherent ordered states and magnetic transitions appear gradually with decreasing temperature showing an inhomogeneous nature of the magnetic property. Our current study suggests that the novel spin state of iron in two-coordinate complexes is related to the linearity of the two-coordination and the system can be regarded as a single molecular magnet.

はじめに

結晶中の鉄イオンは、配位数が下がることによって非常に不安定になるとともに、d電子の軌道磁気モーメントがクエンチせず付加的な磁気モーメントを誘引し、これまでに見ない巨大な異常磁気モーメントが発現する可能性が指摘されている。本研究では、我々グループが独自に開発した嵩高い単座硫黄配位子を用いて、直線型二配位鉄二価錯体における鉄d電子軌道角運動量の影響を受けた新奇な磁気スピン状態の解明を目指す。国際的な連携チームを構築し、量子ビームである鉄メスbauer測定、ミュオンスピン緩和測定 (μ SR) を中心として、多角的な特性周波数の観点から、鉄スピンの磁気秩序状態およびダイナミクスを調べ、新奇な鉄d電

子スピン状態への物性研究の観点からアプローチを図る。

目的

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り、その物性については多くは未解明である。しかしながら、鉄メスバウアー測定から、鉄スピンの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。

我々の研究グループが開発した嵩高い単座硫黄配位子は、化学的に極めて不安定な二価配位数を持つ鉄イオンを結晶として安定化させるとともに、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な鉄錯体である。本研究の目的は、これらの新しい鉄錯体に関し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て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。

研究結果

I. 新規試料の合成

我々のグループで独自に合成された二配位鉄錯体である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 $\text{Fe}[\text{O}(\text{MPhind})_2]_2$ の合成に成功した。②は配位する嵩高い単座硫黄配位子の炭素原子が直接鉄原子に配位したもので、二配位の角度は 174.73° と求められた。③は単座硫黄配位子が窒素原子を介して鉄原子に配位し、その二配位の角度は 180° である。④は酸素原子を介した配位状態であり、配位の角度は 159.7° である。この新規系列試料の合成の成功に伴い、①の系（配位角 161.4° ）を含め、鉄元素の二配位状態が形成する角度と鉄のスピン状態との相関の研究をより系統的に実施することが可能になった。また、これら一連の系の合成に伴い嵩高い単座硫黄配位子の誘導体各種の合成にも成功した (T. Matsuo et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 1178–1191 (2011): **BCSJ Award Article**)。

II. メスバウアー測定

本研究期間において合成に成功した二配位鉄錯体に関して結晶構造の確認が取れ次第、順次メスバウアー測定を実施した。最初に既知試料である $\text{Fe}[\text{CCSiMe}_3]_3$ を測定し、報告通りの巨大スピン状態が再現されることを確認した。引き続き、上記した①～④の試料におけるメスバウアー測定をゼロ磁場中で実施し、アイソマーシフトから各試料における鉄原子が Fe^{2+} 高スピン状態にあることを確認した。しかしながら磁気秩序状態発生に伴うメスバウアー共鳴線の明確な分離は①～④の系においては観測できず、鉄スピンは常磁性状態にあることが確認された。唯一③の系において低温で共鳴線幅の若干の増大が観測され、磁気秩序状態へ向けての変化が見受けられ

た。

本メスbauer測定で特筆すべきは磁場中での測定であった。0.3 T の磁場を印可して再度メスbauer測定を実施したところ、③の系において磁気秩序の発現が観測された。また、印可磁場をゼロ磁場より 0.3 T まで変化させたところ、ゼロ磁場中では観測できなかった共鳴線の分離が磁場上昇とともに出現してくることを確認し、③の系において磁場誘起磁気秩序状態が現れることを突き止めた (Figure 1)。4.2 K において得られた鉄元素位置における飽和内部磁場は約 58.6 T と求められた。この値は①の試料の約 1/3 程度の値であるが、純鉄の鉄スピン状態に比べると 2 倍近い大きい値を示しており、磁場中であるとはいえ、③の系にも異常鉄スピン状態が実現することを明らかにした。

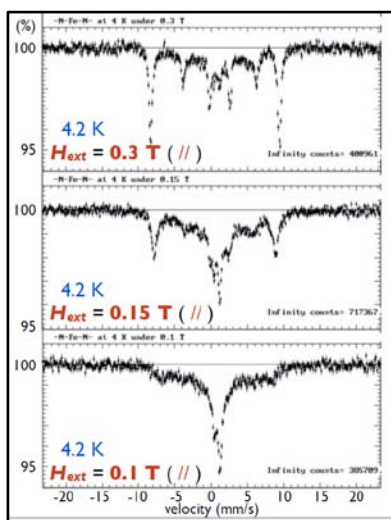


Figure 1: Mössbauer absorption spectra of $\text{Fe}[\text{N}(\text{H})\text{MPhind}]_2$ measured at 4.2 K at several external magnetic fields. The absorption spectrum at 0.1 T (bottom panel) shows that the system is in the paramagnetic state. On the other hand, the split of the absorption spectrum observed at 0.3 T indicates the appearance of a static magnetic ordered state of Fe spins. The split width corresponds to the internal field which is proportional to the magnitude of the Fe spin and estimated to be roughly twice of that obtained in the pure iron metal.

現在、他の系の試料についても同様に磁場印可メスbauer測定を実施しており、①の系において同様な磁場誘起磁気秩序状態の兆候が観測されている。これまでは 0.3 T が上限であったが、より高磁場を印可できるよう装置を改良中であり、より詳細なデータを得ることが期待できる。

III. μ SR測定

メスbauer測定からは磁気転移点や磁気秩序状態のコヒーレント性にかかわる情報を得にくいために、補完的測定手法として μ SR による各試料の測定を実施した。今回 μ SR 測定を実施した施設は、英国の理研RALミュオン施設およびスイスのPSIである。前者では長時間緩和測定から鉄スピンのダイナミクスを、後者からは磁気秩序状態のコヒーレンス状態に関する情報を得ることを目的としている。

まず、典型試料である $\text{Fe}[\text{CCSiMe}_3]_3$ の測定を実施した。磁気秩序状態が発現していることはメスbauer測定からも確認できたが、磁気秩序のコヒーレンス状態に関する情報は得られなかった。PSIの直流状ミュオンビームを用いて高時間分解能測定を実施したにも関わらず、明確なミュオンスピン回転は観測できず、出現している磁気秩序状態は長距離秩序状態ではない可能性が高い。各錯体分子は秩序的に結晶を構築するため、この μ SRの結果は、鉄スピンの大ききにもかかわらず分子間の磁気的相互作用がきわめて弱いことを意味している。また、磁気秩序状態の出現に関する詳細な温度変化を測定した結果、明確に定義される磁気転移点は存在

せずに、100 K 近傍から徐々に磁気秩序状態が出現することが判明した。さらに、4.2 K においても結晶全体が磁気秩序化するのではなく、約 60 % 程度の鉄原子が磁気秩序化を起こすことも明らかになった。

さらに①～④の試料に関してゼロ磁場中におけるスピンドイナミクスを調べるために μ SR 測定を展開した。一例として Figure 2 に①の系におけるゼロ磁場 μ SR の測定結果を示す。測定された時間スペクトルは各温度において常に Exp.型をしており、鉄スピンの常磁性状態として動的に揺らいでいることを示唆している。これは、メスバウアー測定から得られる結果と一致するものであるが、詳細な温度依存性からは付加的な結果が得られた。 μ SR スペクトルの測定開始時 ($t=0$) における初期アシンメトリの値は温度とともに徐々に減少する。これは一部の鉄スピンの揺らぎが大きく変化していることを意味している。観測にかかるスペクトル部の緩和率を求めたが、初期アシンメトリが減少しても緩和率に大きな変化がないことを考慮すると、鉄スピンのダイナミクスは均質ではなく、温度とともに不均一にそのダイナミクスを変化させているという状態が推察できる。つまり、この系においては、鉄スピンからみる限り磁性状態がきわめて不均一であるということがわかる。

現在、ミュオンの位置を同定するための内部ポテンシャル計算プログラム、およびその位置を参考にした超微細場計算用のプログラムを立ち上げ中である。本研究期間内においては測定結果を出すことを優先したために計算プログラムの構築がやや遅れている。しかしながら、インドネシアの共同研究者との議論を重ねた結果、ミュオンの位置計算に関してマレーシアの理論家をチームに編成する計画が立案・実現しつつあり、研究計画当初に期待していた以上のより高度なミュオン位置計算および超微細場の見積もりを実施することが可能になりつつある。メスバウアー測定から得られる鉄スピンの値を参考にしつつ、今後ともミュオン位置における超微細場および鉄スピンの大きさ等の解析を進めていく予定である。

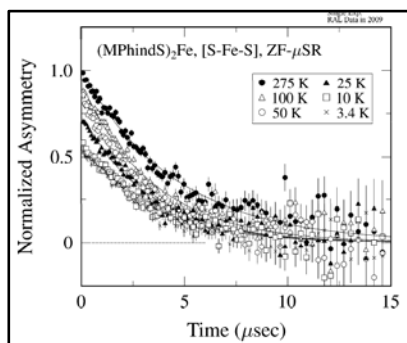


Figure 2: Zero-field μ SR time spectra of $\text{Fe}[\text{S}(\text{MPhind})_2]_2$ measured at several temperatures. The exponential-type relaxation behavior shows that the Fe spin fluctuates within the μ SR time window ($10^6 \sim 10^{11}$ Hz). A gradual rack of the initial component of the time spectrum at $t=0$ indicates the appearance of fast-relaxing components in the system.

考察およびまとめ

本研究より得られた結果の中で、特に注目すべきことが二点あると考えている。一つはメスバウアー測定より得られた磁場誘起磁性であり、もう一点は μ SR 測定から得られた磁性の不均一性である。前者からは、わずかな磁場ですら鉄スピンの揺らぎが安定化するという、鉄スピンの動的揺らぎが安定化・非安定化の境界に位置する結晶系であることがわかる。①の系においても低磁場においてですら磁場有機磁性の出現の兆候が見られていることから、基本的に二配位鉄は

静的秩序状態に近い位置にあるといえる。また、各試料の鉄二配位の角度を考慮すると、さらに興味ある傾向が見えてくる。角度が完全に 180° である $\text{Fe}[\text{CCSiMe}_3]_3$ ではゼロ磁場状態でも磁気秩序と巨大磁気スピンの実現された。そこよりやや結合角が小さい③の試料は低磁場で、より結合角の小さい①の試料はより大きい磁場で磁気秩序状態が安定化することを考えると、より直線性に近い二配位結合がもっとも鉄スピンを安定化させる傾向にあると推察できる。当初より注目されている鉄 d 電子の結晶場分裂に関わるレナー・テラー効果による軌道成分の付加的寄与による磁気モーメントの巨大化がその原因を担うことが示唆されるが、他の系における測定結果を総合して考察する必要があると思われる。

また、 μSR の結果も兼ね合わせると鉄スピンに関して興味ある描像を提案できる。 μSR の結果が示唆することは、結晶のユニットがコヒーレントにスタックしているにも関わらず個々の鉄スピン間の磁氣的相関は小さいか無視できる程度ということである。それは、もっとも磁気秩序状態が安定する $\text{Fe}[\text{CCSiMe}_3]_3$ においてでもコヒーレントな磁気秩序が μSR から観測されなかったことによること、さらに、温度変化の測定からも不均一な鉄スピンの磁気秩序化が示唆されていることによる。メスバウアー測定結果を考慮すると、これら一連の磁氣的振る舞いは単分子磁石のそれに近い。つまり、直線型二配位鉄錯体は、その二配位性からくる巨大な鉄スピン状態と鉄スピン相互間の磁気相関の欠落より、単分子磁石としてみなせる磁性状態を有することが提言される。

本研究予算を活用する期限はすでに過ぎてしまったが、本研究自体はまだまだ進捗途中であり、いまだ新しい発見等が得られる可能性を秘めている。今回得られた成果に基づいて今後とも新しい二配位鉄錯体の合成に臨むとともに各種測定を継続することによって二配位の結合角と異常鉄スピン状態のより詳しい関係を明らかにしていくことを計画している。

研究発表

口頭発表

1. 小林義男：『縮環型立体保護基を有する直線二配位鉄錯体の物性化学的研究 II』、平成 22 年度 KUR 専門研究会「短寿命核および放射線を用いた物性研究 (III)」、2010 年 12 月、京都。
2. 渡邊功雄：『縮環型立体保護基を有する直線二配位鉄錯体の μSR II』、平成 22 年度 KUR 専門研究会「短寿命核および放射線を用いた物性研究 (III)」、2010 年 12 月、京都。
3. 小林義男：『直線型二配位 Fe 錯体の巨大内部磁場』、平成 22 年度日本放射化学会第 54 回放射化学討論会、2010 年 9 月、大阪。
4. 伊藤幹直：『ヒドロインダセン骨格を用いたかさ高い単座配位子を有する直線二配位鉄錯体の合成と性質』、平成 22 年度第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月、大阪。
5. Y. Kobayashi, T. Nagatomo, M. Ito, T. Matsuo, Y. Shoji, I. Watanabe, Y. Ishii, and K. Tamao: "Mössbauer studies of linear two-coordinate Fe complexes with bulky arylthiol ligands", 2010 Int. Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), Dec. (2010), Honolulu, USA. 招待講演

6. I. Watanabe, Y. Ishii, Y. Kobayashi, T. Nagatomo, M. Ito, T. Matsuo, and K. Tamao: “ μ SR Study by Linear Two-Coordinate Fe Complexes with Bulky Arythiol Ligands”, 2010 Int. Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), Dec. (2010), Honolulu, USA.
7. 小林義男、伊藤幹直、松尾司、石井康之、渡邊功雄、玉尾皓平、『直線二配位 Fe 錯体の巨大内部磁場』、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月、横浜。
8. Y. Kobayashi: “Hyperfine Magnetic Fields in Bulky Linear-Coordinate Fe Complexes”, 7th Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy, June 2011, Frankfurt, Germany.
9. Y. Kobayashi, M. Ito, T. Matsuo, T. Nagatomo, J. Nakamura, M. Mori, I. Watanabe, and K. Tamao, “Magnetism of Two-Coordinate Fe Complexes with Bulky “Rind” Ligands”, 30th Int. Conf. on the Applications of Mössbauer Effect (ICAME2011), Sep. 2011, Kobe, Japan.
10. 小林義男、伊藤幹直、松尾司、長友傑、中村仁、森雅樹、岡澤厚、小島憲道、玉尾皓平：『直線二配位鉄錯体の内部磁場研究 (III)』、平成 23 年度京大炉専門研究会「不安定原子核の理工学と物性応用研究」、2011 年 12 月、京都。
11. 小林義男、伊藤幹直、松尾司、森雅樹、中村仁、岡澤厚、小島憲道、玉尾皓平：『直線二配位 Fe 錯体の巨大内部磁場 (2)』、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月、横浜。

誌上発表

1. 小林義男、松尾 司、伊藤幹直、渡邊功雄、石井康之、玉尾皓平：『直線型二配位鉄錯体のメスバウアー分光研究 (II)』、平成 22 年度京大炉専門研究会報告「短寿命核および放射線を用いた物性研究(III)」、Proceeding of the specialist research meeting on “Condensed Matter Physics using Short-lived Nuclei and Radiations” KURRI-KR-159, 67-70 (2010).
2. 渡邊功雄、石井康之、小林義男、松尾 司、伊藤幹直、玉尾皓平：『縮環型立体保護基を有する直線二配位鉄錯体の μ SR II』、平成 22 年度京大炉専門研究会報告「短寿命核および放射線を用いた物性研究(III)」、Proceeding of the specialist research meeting on “Condensed Matter Physics using Short-lived Nuclei and Radiations” KURRI-KR-159, 71-73 (2010).
3. T. Matsuo, K. Suzuki, T. Fukawa, B. Li, M. Ito, Y. Shoji, T. Otani, L. Li, M. Kobayashi, M. Hachiya, Y. Tahara, D. Hashizume, T. Fukunaga, A. Fukazawa, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, “Synthesis and Structures of a Series of Size-Controllable Bulky “Rind-Br” Based on a Rigid Fused-Ring σ -Hydrindacene Skeleton”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 1178–1191 (2011) (**BCSJ Award Article**).
4. 小林義男、松尾 司、伊藤幹直、渡邊功雄、石井康之、玉尾皓平：“直線型二配位鉄錯体のメスバウアー分光研究 (III)”，平成 23 年度京大炉専門研究会報告「短寿命核および放射線を用いた物性研究(III)」 Proc. of the specialist research meeting on “Condensed Matter Physics using Short-lived Nuclei and Radiations” (in press).