

芳香族置換基を有する Co(II) スピントスオーバー錯体の 光電子スペクトルの温度依存性

(愛媛大学院・理工¹, 熊本大学院・理²) ○高住岳¹, 八木創¹, 宮崎隆文¹, 速水真也², 日野照純¹

Temperature dependence of the photoelectron spectra of Co(II) spin-crossover complexes
having aromatic substituent

(Ehime Univ.¹, Kumamoto Univ.²) ○Gaku Takasumi¹, Hajime Yagi¹, Takafumi Miyazaki¹
Shinya Hayami², Shojun Hino¹

【序】d 電子が 4~7 個の八面体型の遷移金属錯体は、配位子との静電反発によって d 軌道がエネルギー分裂を起こし、Hund 則に従う高スピン状態と Hund 則の破れた低スピン状態の 2 種類の電子配置を取り得る。配位子による d 軌道のエネルギー分裂幅は、熱や光、圧力等により変化し、分裂幅の大小により高スピン状態と低スピン状態間での遷移が起こる。このような性質を持つ錯体をスピントスオーバー錯体といい、スピントスオーバーに伴って遷移金属錯体の磁性や色が変わるため、磁気メモリやディスプレイなどへの応用が期待されている。

Co に terpyridine (以下 terpy) が配位した Co(II) スピントスオーバー錯体 $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ は Co^{2+} が terpy 中の 6 つの N 原子に配位しており、温度によって緩やかに磁化率が変化することが報告されている。この $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ にフェニル基やナフチル基などの芳香族置換基をつけた $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (Fig. 1) は、置換基によって配位子である N 原子上の電荷が変化するので、磁化率の温度依存性に変化が現れる (Fig. 2)。本研究では、芳香族置換基を有する Co(II) スピントスオーバー錯体 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (X: フェニル基やナフチル基) の電子状態の解明を目的とし、温度を変えて X 線光電子スペクトル (XPS) の測定を行うことで、 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の電子状態の温度による変化を検討した。

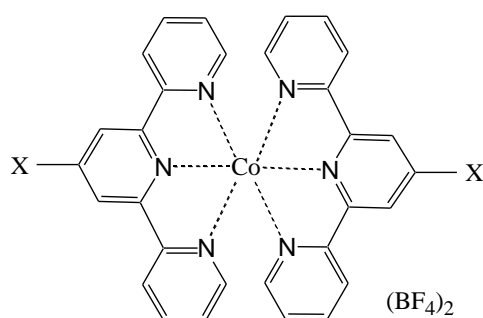


Fig.1 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の構造

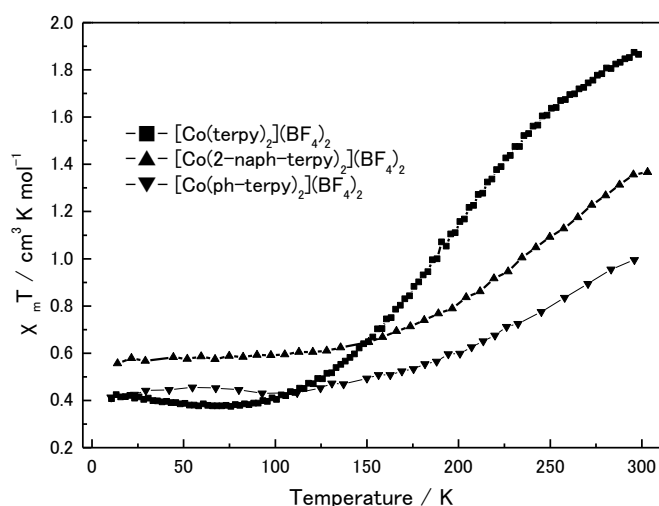


Fig.2 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の磁化率の変化

【実験】 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ を大気下で銅基板上に塗布し、超高真空下で $100\sim 110^\circ\text{C}$ 、1 時間アニールを行った後、X 線光電子スペクトル (XPS) の測定を行った。励起光源には $\text{MgK}\alpha$ 線 ($h\nu =$

1253.6eV)と AlK α 線(1486.6eV)を使用し、電子エネルギー分解器は SCIENTA SES 100 を用いた。XPS 測定は 300K および 150K で行った。

【結果と考察】 Fig.3 に測定温度が 300K と 150K における [Co(ph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ 、[Co(2-naph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ の Co2p の XPS を示す。Co $^{2+}$ が低スピン状態を取る場合、Co2p はサテライトピークの強度が弱い[1]。[Co(ph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ 、[Co(2-naph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ はともに 150K におけるスペクトルの方がサテライトピークの強度が弱いので、[Co(ph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ 、[Co(2-naph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ はともに 150K で低スピン状態をとっていると考えられる。Fig.4 には N1s、Fig.5 には C1s の XPS を示す。C1s の XPS は N 原子の α -位炭素由来のピーク(高結合側)と non- α -位炭素由来(低結合側)のピークから成っている。いずれの錯体でも α -炭素由来のピークは 300K で測定した場合の方が 150K で測定したものより高結合側に観測されることから、300K では α -炭素から配位子の N 原子に移る電荷の量が 150K よりも多いと考えられる。また、いずれの錯体でも 300K で測定した N1s ピークの方が 150K で測定したものより低結合側に現れる。これらのことから高温では N 原子上の電荷が多くなり、N 原子のつくる配位子場が大きくなるため、高温では低スピン状態がより支配的となってしまうことが考えられる。しかし、この結果は磁化率の変化と矛盾してしまうため、現在検討中である。

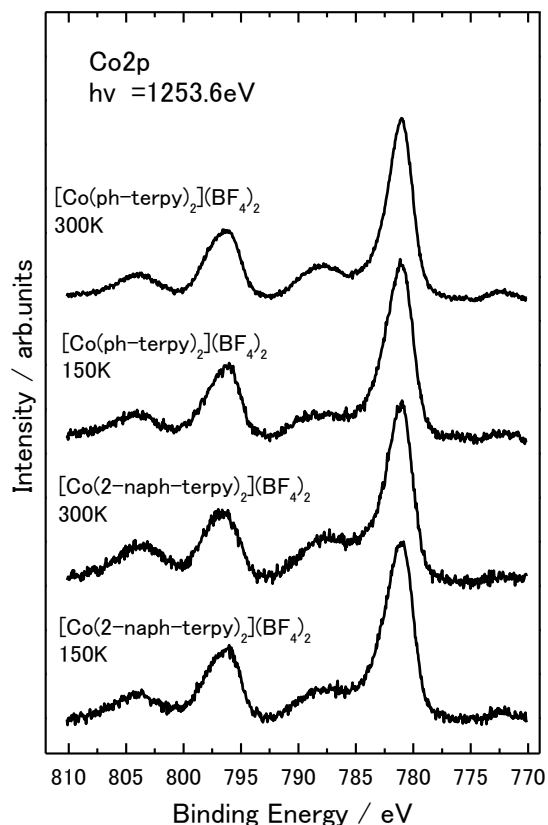


Fig.3 Co2p の XPS

[1] A.E.Bocquet, T.Mizokawa, T.Saitoh, H.Namaname, A.Fujimori Phys.Rev.B 46,3777(1992)

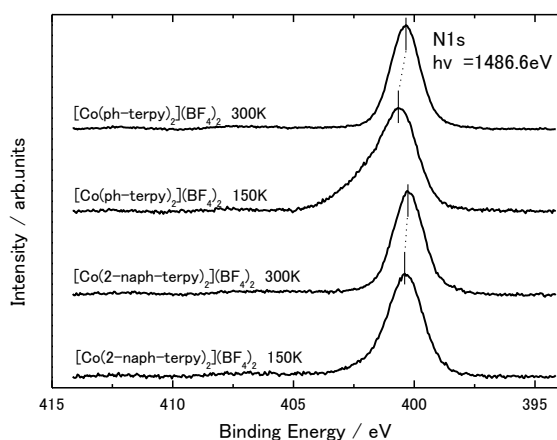


Fig.4 N1s の XPS

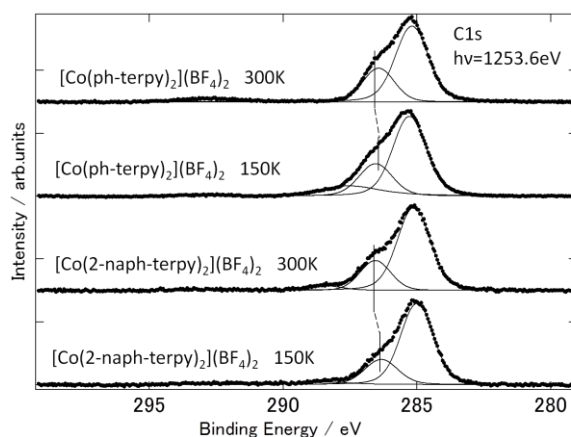


Fig.5 C1s の XPS