3P059

# Co(Ⅱ)スピンクロスオーバー錯体の光電子スペクトル

(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]

Photoelectron spectra of Co(II) spin crossover complexes

(Ehime Univ.[1] , Kumamoto Univ.[2]) ○Gaku Takasumi[1] , Hajime Yagi[1] , Takafumi Miyazaki[1]
Shinya Hayami[2] , Shojun Hino[1]

【序】八面体型の遷移金属錯体は、遷移金属の d 軌道と配位子とのクーロン相互作用によって d 軌道の縮退が解け、d 軌道のエネルギー分裂幅の大きさによって高スピン状態と低スピン状態の 2 種類の電子配置を取り得る。d 軌道のエネルギー分裂幅は温度や圧力によって変化することから、温度や圧力により高スピン状態と低スピン状態の間で可逆的な入れ替えが可能である。このスピンクロスオーバー現象に伴って遷移金属錯体の磁性や色が変化することから、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。

2 つの三座配位子 terpyridine (以下 terpy) が Co に配位した Co(Ⅱ)スピンクロスオーバー錯体 $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ は、温度変化に伴い緩やかに磁化率が変化することが報告されている[1]。この $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ に芳香族置換基(X: pheny, naphthy, anthracene, pyrene) を付加した $[Co(X\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ は、錯体の結晶構造や配位子(N 原子)上の電子密度が変化し、磁化率の温度依存性に変化が現れる(Fig. 1,2)。本研究では、Co(Ⅱ)スピンクロスオーバー錯体 $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ について X 線光電子スペクトル(XPS) Co2p と N1s の温度依存性を測定し、$[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ の配位子と中心金属の電子状態を詳細に調べた。また $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ にフェニル基やナフチル基等の芳香族置換基を導入することによる配位子と中心金属の電子状態の変化についても報告する。

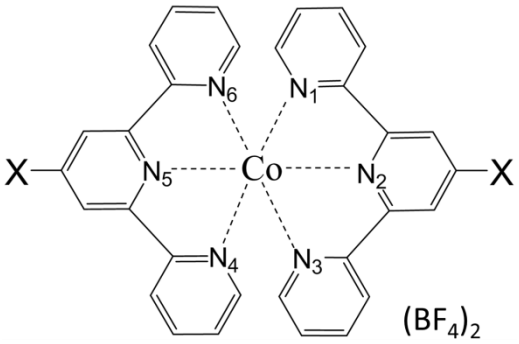


Fig. 1. $[Co(X\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ の構造
(X=phenyl , naphtyl , anthracene , pyrene)

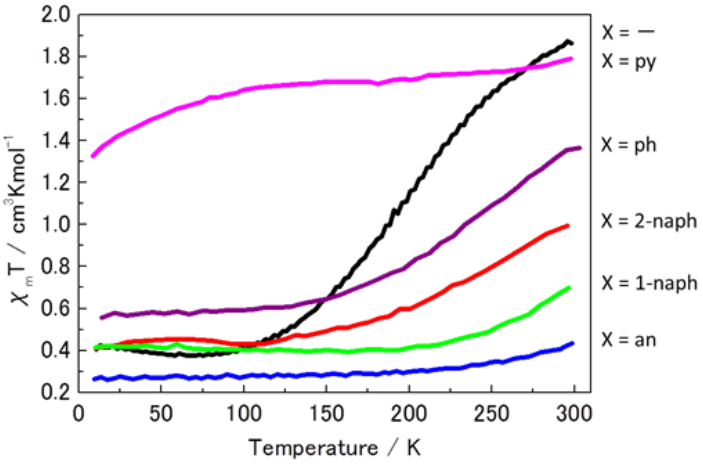


Fig. 2. $[Co(X\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ の磁化率変化の温度依存性

【実験】$[Co(X\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ を大気下で銅基板上に塗布し、超高真空下で 100～110℃、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 MgKα 線(hv=1253.6eV)と AlKα 線(1486.6eV)を使用し、電子エネルギー分析器は SCIENTA SES 100 を用いた。$[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ については 300 K と 100 K で XPS 測定を行い、その他の Co(Ⅱ)スピ

ンクロスオーバー錯体については 300 K および 150 K で測定を行った。

【結果と考察】Fig. -3 (a)、(b)に測定温度が 300 K と 100 K における$[Co(terpy)_2](BF_4)_2$の N1s と $Co2p_{3/2}$の XPS を示す。N1s スペクトルは 300K において左右対称であるが、100K ではスペクトルの幅が広がり、複数の成分を含んでいるように見える。100K における N1s スペクトルについて波形分離を行ったところ、スペクトルは強度比 1 : 2 の成分 A、B に分けられた。成分 A は、300K における N1s スペクトルのピーク位置とほぼ同じであるが、成分 B は高結合エネルギー側に現れている。これは低スピン状態においては電子密度が大きく減少している N 原子と、あまり変化していない N 原子が存在していることを示唆している。また、Fig.3(b)より $Co2p_{3/2}$のピーク位置は温度を下げることで 0.3 eV 低結合側にシフトしており、温度の低下に伴い$[Co(terpy)_2](BF_4)_2$の Co 上の電子密度は増大している。N1s スペクトルにおいて、100K で電子密度が減少している N 原子が存在していることを考えると、温度の低下により Co-N 間距離が縮み、軌道の混成が強まることで N→Co へ電荷の移動が起こっていると考えられる。

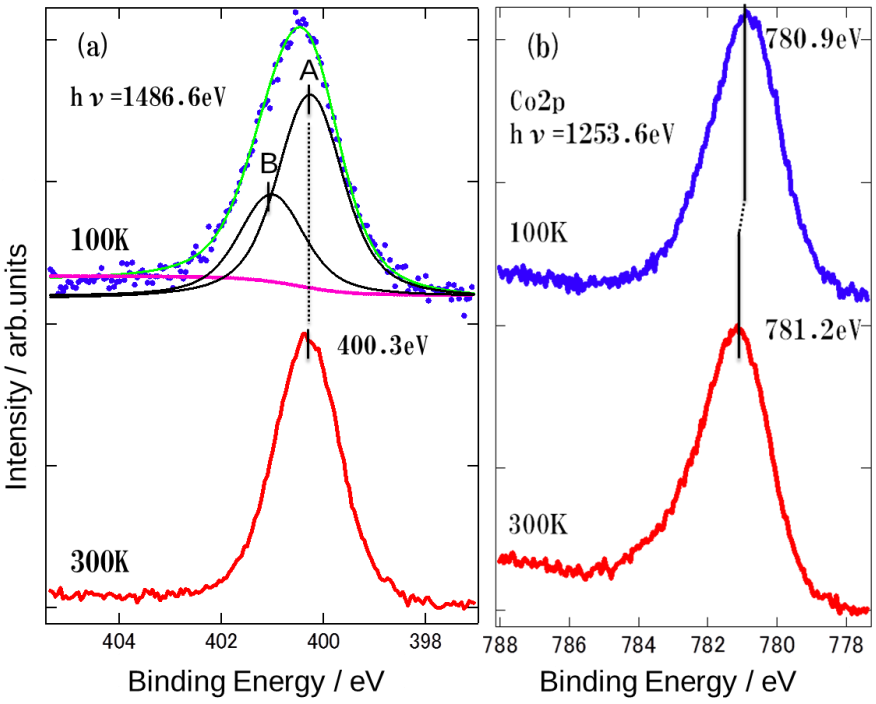


Fig. 3. 300K 及び 100K における$[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ の XPS
(a) N1s　(b) Co2p

$[Co(terpy)_2](BF_4)_2$の 300 K および 100 K の結晶構造 [1]を用いて Gaussian09 で電子状態計算を行った。それぞれの温度での Co と N 上の電荷を Table 1 に示す。100K では Co 上の正電荷が減少(=負電荷が増大) し、N 原子上の負電荷が減少しており、理論計算からも温度を下げると N 原子から Co へ電荷移動が起きることを支持している。

| | 300K | 100K |
|---|---|---|
| Co | +1.56 | +1.31 |
| $N_1$ | -0.58 | -0.54 |
| $N_2$ | -0.61 | -0.53 |
| $N_3$ | -0.58 | -0.54 |
| $N_4$ | -0.58 | -0.54 |
| $N_5$ | -0.61 | -0.54 |
| $N_6$ | -0.57 | -0.54 |

Table 1.　300K 及び 100K における各 N 原子と Co 原子上の電荷

XPS(Co2p,N1s)の温度変化によるスペクトルの形状の変化、及び芳香族置換基を付加することによるピーク位置の変化に関しては当日あわせて報告する。

[1] C. A. Kilner and M. A. Halcrow　The Royal Society of Chemistry 39, 9008 (2010) .