

鉄混合原子価錯体の電荷移動相転移と光誘起スピン相転移

東京大学物性研究所 糸井充穂、辺土正人、上床美也

東大院総合 木田紀之、疋田正憲、榎本真哉、小島憲道

ベルサイユ大学 K. Boukheddaden, F.Varret, E. Codjovi, I. Maurin

金属イオンのスピン状態がスピントロニクス領域にある集積型混合原子価錯体では電荷移動転移とスピントロニクス転移が連動した特異な相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピントロニクス現象を超える新現象が期待される。このような観点から非対称な配位子 dithiooxalato(dto) を架橋とする鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ が合成された。近年、この物質において電荷移動相転移と呼ばれるスピン転移と電荷移動が couple した 1 次相転移が発見された[1]。この物質は非対称な配位子 dto を架橋として Fe^{II} と Fe^{III} が交互に結合し、2次元蜂の巣構造をとる。鉄の2次元層と counter cation 層は交互に c 軸方向に積層している[2]。

電荷移動相転移の機構は図1のように表わされる。高温では $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS}; S=2) - \text{Fe}^{\text{III}}(\text{LS}; S=1/2)$ のスピン状態をとるが、約 120 K で $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ へ電子が 1 つ移動し、低温で $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS}; S=0) - \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HS}; S=5/2)$ に変化する。電荷移動相転移は孤立した錯体で起こるスピントロニクス転移とは異なり、2サイト間を介した高スピン - 低スピン転移といえる。さらに 7 K 以下では、 Fe^{II} が非磁性であるにもかかわらず約 10 はなれた $\text{Fe}^{\text{III}}(S=5/2)$ スピン同士が強磁性的に整列する。この強磁性の発現には $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ 間の電荷移動相互作用が大きく関わっているものと考えられ、注目されてきた。

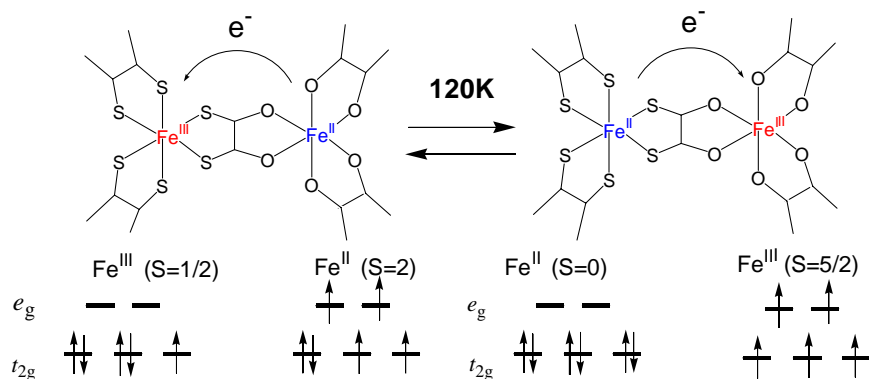


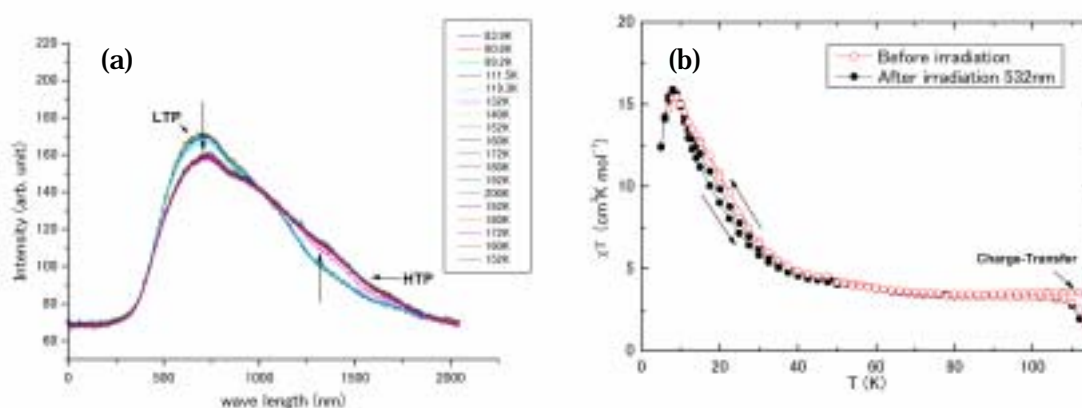
図1 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移の機構

右が低温相、左が高温相スピン状態

我々は $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ が示す電荷移動に着目し、電荷移動の光制御および、強磁性相転移の光スイッチング効果を目指し、(1) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 層内の光誘起相転移の探索及び(2) 光異性化分子を用いた強磁性のスイッチング効果を目指した。

(*n*-C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の反射スペクトルを図 2 (a)に示す。120 K を境に HTP と LTP のスペクトルが変化する。高温相から低温相にかけてスペクトル強度がエンハンスされる可視光領域 (500nm~800nm) において、Fe(II)の高スピン 低スピンを起こす可能性のある 532nm の光を 10 K で約 12 時間照射した後、帯磁率測定をおこなった。その結果、光照射後に 120 K に電荷移動相転移のヒステリシスのほかにも新たに温度ヒステリシスが出現することを確認した (図 2(b))。

図 2 (a)(*n*-C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の反射スペクトル(b)光照射磁化率測定



更に A[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の広い layer 空間に光異性化を起こす Spiropyran (SP) 対カチオンとして挿入し、分子固体内での構造変化を光で促すことによる電荷移動相転移および、強磁性転移温度の光制御を試みた。[3]

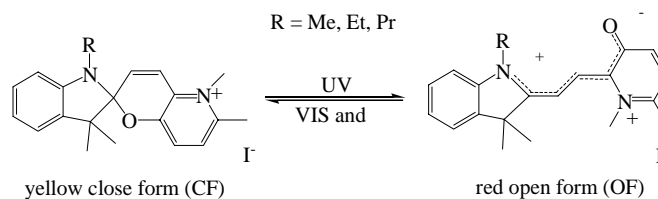


図 3 Spiropyran の光異性化

(SP-Me), (SP-Et)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]では、低温で 2 つの強磁性状態の共存が確認されているが、350nm の UV を照射し SP を開環することによって、低温相が消失し、高温相が強磁性を担う。特に(SP-Et)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]では強磁性転移温度が上昇する現象が見られた。以上、A[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]をベースとした、光誘起相転移現象について報告する。

- [1] N. Kojima, et al. *Solid State Commun.* 2001, 120, 165-170
- [2] M. Itoi, et al. *Solid State Commun.* 2004, 130, 415-420
- [3] I. Kashima et al. *Synthetic Metals* (2005), 155(3), 703-706