

## $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3](\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)$ の電荷移動相転移

東大院・総合文化研究科 小島憲道

遷移金属錯体では、遷移金属が配位子に囲まれており、そのd電子のレベルが分裂している。例えば、2価の鉄イオンの場合は、d電子が6つある。配位子場が弱ければ、フント結合(Hund's-rule coupling)により全スピン角運動量が最大( $S=2$ )になるような電子配置をとる。しかし、配位子場が強くなると、電子がエネルギーの低い三つの軌道を占有するため、全スピン角運動量が0となる。2価の鉄錯体では、高スピン状態と低スピン状態のエネルギーが拮抗しているスピנקロスオーバー錯体が数多く報告されているが、これらの錯体では、温度低下に伴い、高スピン状態から低スピン状態へと相転移する。低スピン状態と高スピン状態が拮抗するスピנקロスオーバー錯体の中には、光照射により低スピン・高スピン転移を起こすものがあるが<sup>1)</sup>、この光誘起スピנקロスオーバー転移の現象は、光誘起相転移という物性物理学の最先端のテーマを発展させる大きな原動力になりつつある<sup>2,4)</sup>。

これまで報告された金属錯体で起こるスピנקロスオーバー現象は、1つの金属イオンの中での低スピン状態と高スピン状態の競合に帰着されるものである。ところで、金属イオンのスピン状態がスピנקロスオーバー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נקロスオーバー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נקロスオーバー現象を超える新現象が期待できる。

最近我々は、このような観点から非対称配位子  $\text{dto}(=\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)$ を架橋とする Fe 混合原子価錯体  $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を合成し、その磁気特性を調べてきた。この系は、 $\text{dto}$ を架橋として  $\text{Fe}^{\text{II}}$ および  $\text{Fe}^{\text{III}}$ が交互に結合し、2次元蜂の巣構造を形成している。この系は、室温から温度を下げていくと、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ サイトから  $\text{Fe}^{\text{III}}$ サイトへの電荷移動転移が起こり、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ のスピン状態が  $\text{Fe}^{\text{II}}(S=2)$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}(S=1/2)$ から  $\text{Fe}^{\text{II}}(S=0)$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}(S=5/2)$ に変化することが<sup>57</sup>Feメスバウアー分光法により明らかになった<sup>5,6)</sup>。スピンと電荷の相乗効果によるこの相転移は、系全体の自由エネルギーを最も安定にするために隣接する金属イオン間で電荷を移動させてスピン状態の組替えが起こるものであり、相転移点の所でアボガド数個の電荷移動を起こすため、この相転移の領域では電気伝導度および誘電応答の著しい増幅が現れる<sup>7)</sup>。これはスピンエントロピーを駆動力にして絶縁性スピנקロスオーバー錯体を導電性金属錯体に変える可能性を強く示唆している。

図1に、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の電荷移動相転移の様子を示す。電荷移動は、6個の酸素原子が配位した Fe サイトと6個の硫黄原子が配位した Fe サイトの  $t_{2g}$ 軌道間で起こる。

120 K以下では、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ スピン状態が  $S=0$ であるにもかかわらず、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ は  $T_c=7$  Kの強磁性を示す。図1に示すように、 $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ 間電荷移動相互作用を通じて高温相が基底状態に混じると、強磁性のスピン配置が部分的に混じることになる。このようにして、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の強磁性発現には  $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ 間電荷移動相互作用が重要な役割を演じているものと思われる<sup>6)</sup>。

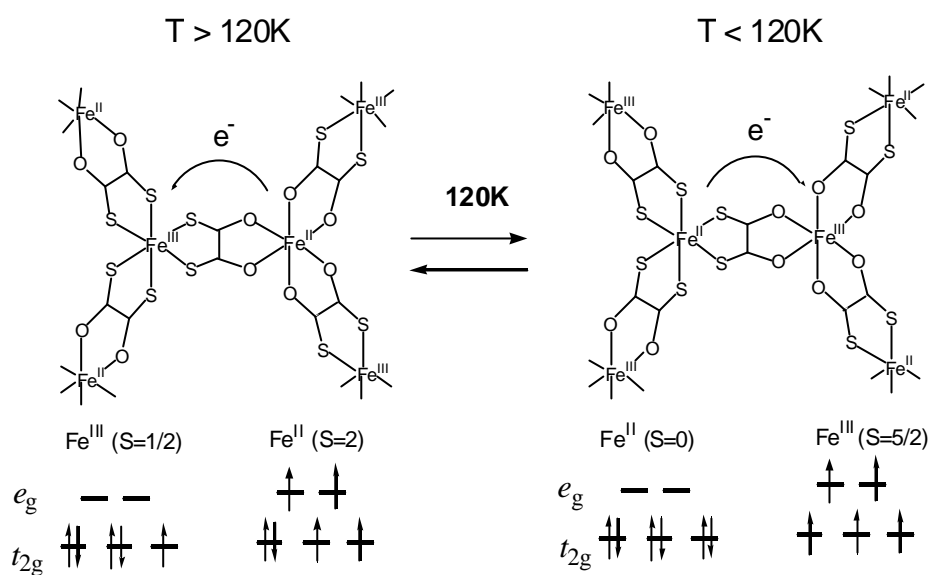


図1 [(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N][Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]の電荷移動相転移とスピン配置

#### 【引用文献】

- 1) S. Decurtins, P. Gütlich, et al., Chem. Phys. Lett., 105, 1 (1984).
- 2) Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano and H. Takagi, Phys. Rev. Lett., 84, 3181 (2000).
- 3) T. Tayagaki and K. Tanaka, Phys. Rev. Lett., 86, 2886 (2001).
- 4) Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, A. Nakamoto, N. Kojima, M. Takata, M. Sakata, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2609 (2002).
- 5) N. Kojima, W. Aoki, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, Synth. Metals, 121, 1796 (2001).
- 6) N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, Solid State Commun., 120, 165 (2001).
- 7) M. Enomoto, M. Itoi, Y. Ono, M. Okubo, N. Kojima, Synth. Metals, in press