

## 論文の内容の要旨

論文題目 Study on Charge-Transfer Phase Transition and Ferromagnetism of Iron  
Mixed-Valence Complexes  
 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 - 6$ ;  $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ )

和訳 鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 - 6$ ;  $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ )における  
電荷移動相転移と強磁性の研究

氏名 糸井充穂

### 【序】

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。この物質の構造は類似のオキサレート架橋混合原子価錯体の構造の類推から、非対称な配位子 dto を架橋として  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  が交互に結合し、2次元蜂の巣構造をとることが予想される。近年この物質において電荷移動相転移と呼ばれる新しいタイプの1次相転移が発見された。電荷移動相転移の機構は図1のように表わされる。  $T > 120\text{ K}$  では  $\text{Fe}^{\text{II}}$  は高スピン状態 (HS;  $S = 2$ )、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  は低スピン状態 (LS;  $S = 1/2$ ) をとるが、約  $120\text{ K}$  で  $\text{Fe}^{\text{II}}$  から  $\text{Fe}^{\text{III}}$  へ電子が1つ移動し、低温側で  $\text{Fe}^{\text{II}}$  は低スピン状態 (LS;  $S = 0$ )、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  は高スピン状態 (HS;  $S = 5/2$ ) をとる。この相転移は可逆的に起こる。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  $7\text{ K}$  以下では、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  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。

申請者は、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  で発見された新しい型の相転移である電荷移動相転移および超交換相互作用では説明できない強磁性転移の発現機構を解明するため、

$(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 - 6$ )を合成し、磁性を中心とした電子物性について種々の物性測定により、系統的な研究を行った。

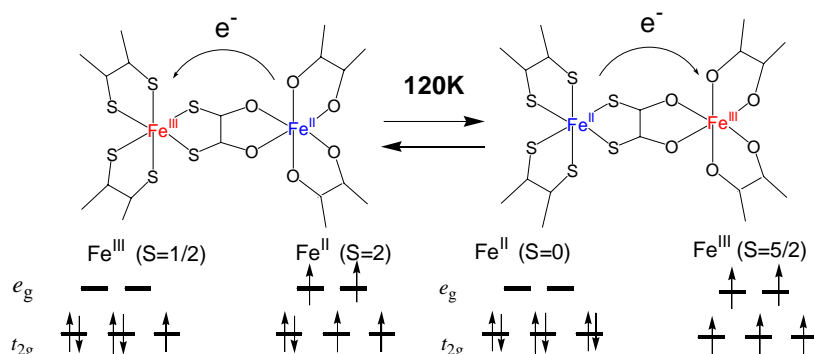


図 1  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移の機構

### 【結果】

電荷移動相転移のメカニズムを解明するには、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の詳しい構造解析は必須である。しかしながらこの物質は、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ がメタノール・エタノール混合液中で酸化されやすいため結晶化が困難であるとされてきた。申請者は $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の単結晶化とその構造解析に成功し、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ や類似の oxalato 錯体  $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ と同様に 2 次元蜂の巣構造をとることを明らかにした (空間群  $P6_3$ ;  $a = 10.0618(5)$ ,  $c = 16.0434(7)$ )。

$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の電荷移動相転移と強磁性の異方性を調べるために、単結晶における磁化率と電気伝導度の異方性を測定した。磁化率測定から、この物質では $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 面内の磁化が面間に比べ約 5 倍大きく、スピン容易軸は面内方向に位置することを明らかにした[4]。また電気伝導度測定から面内・面間とも電荷移動相転移点で電荷移動に基づく特異な電気伝導度の増幅が観測された。 $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ 原子間の電荷移動は $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 平面内では、カチオン層による絶縁層を挟む面間に比べて 1 桁電気伝導度が高いことを明らかにした。

電荷移動相転移点では、相転移に伴う格子変化が期待される。そこで、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ において、低温粉末 X 線回折および低温単結晶 X 線回折により、低温における格子定数と体積変化を調べた。 $a$  軸方向 ( $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 面内)では、300 K から 100 K の間では  $a$  軸の変化が見られないが、電荷移動相転移点において急激に  $a$  軸が 0.1 Å 収縮し、さらに低温領域では再び  $a$  軸の変化は見られない。一方  $c$  軸 ( $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 面間)では、室温から 100 K にかけて  $c$  軸は単調減少するが、電荷移動相転移点で 0.1 Å 膨張し、80 K 以下ではほとんど  $c$  軸の変化が観測されない。結果として単位体積は室温から単調に減少し、電荷移動相転移点では  $a, c$  軸の伸縮の相殺により顕著な体積変化が観測されなかった。この結果は中本らによって示された比熱の結果と一致している。比熱の測定結果によると、電荷移動相転移における全エントロピーは  $9.20 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  であり、そのうち低温相と高温相の

スピンエントロピーの差は、 $4.25 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  で約半分を占めている。この値は典型的なスピנקロスオーバー錯体である  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NSC})_2]$  のスピנקロスオーバー転移に伴う格子振動のエントロピー変化 ( $35 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) に比べて非常に小さく、本物質の電荷移動相転移はスピンエントロピー駆動による相転移といえる。

$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  で起きる電荷移動相転移と強磁性相転移の関係を解明するために、カチオン  $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$  を  $n = 3 - 6$  まで変化させて系統的に合成し、カチオンサイズがこれらの相転移に及ぼす効果 (chemical pressure effect) を調べた。その結果、 $n = 3 - 6$  のすべての物質において強磁性相転移が確認されそれぞれの転移温度は、 $T_C = 7 \text{ K}, 7 \text{ K} (& 13 \text{ K}), 19 \text{ K}, 25 \text{ K}$  であった。 $n = 3, 4$  では電荷移動相転移が起こり、低温相における  $\text{Fe}^{\text{II}}$  の低スピン状態 ( $S = 0$ ) と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の高スピン状態 ( $S = 5/2$ ) が約  $7 \text{ K}$  で強磁性相転移を起こすが、 $n = 5, 6$  では常圧下で電荷移動相転移は起こらず、 $n = 3, 4$  における高温相のスピン状態 ( $\text{Fe}^{\text{II}} (S = 2), \text{Fe}^{\text{III}} (S = 1/2)$ ) が強磁性相転移を起こすことが明らかになった。そのため、 $n = 5, 6$  では  $n = 3, 4$  と比較して高い相転移温度で強磁性が発現する。

またカチオンの大きさを変化させることによる Chemical Pressure 効果をより詳細に調べるために、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 - 5$ ) において静水圧下での磁化率測定を行い電荷移動相転移と強磁性相転移の圧力変化を調べた。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  では、電荷移動相転移温度 ( $T_{\text{CT}}$ ) は圧力に比例して上昇し、約  $1 \text{ GPa}$  の圧力下で  $T_{\text{CT}}$  が約  $100 \text{ K}$  上昇することを見出した。これは低温相スピン状態 ( $\text{Fe}^{\text{II}} (\text{LS}; S = 0), \text{Fe}^{\text{III}} (\text{HS}; S = 5/2)$ ) が圧力によって安定化されることを示している。一方、強磁性相転移温度  $T_C$  は  $7 \text{ K}$  のままで、圧力依存性を示さなかった。 $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  は常圧で電荷移動相転移を起こさず、 $T_C = 19 \text{ K}$  で強磁性転移を示す。この物質において圧力下における磁化率を測定したところ、 $0.55 \text{ GPa}$  で  $T_C$  は突然  $19 \text{ K}$  から  $7 \text{ K}$  に変化し、約  $100 \sim 175 \text{ K}$  の間で電荷移動相転移に起因する磁化率のヒステリシスが現れた。更に圧力をかけてゆくと  $n = 3$  と同様に低温相が安定化さ

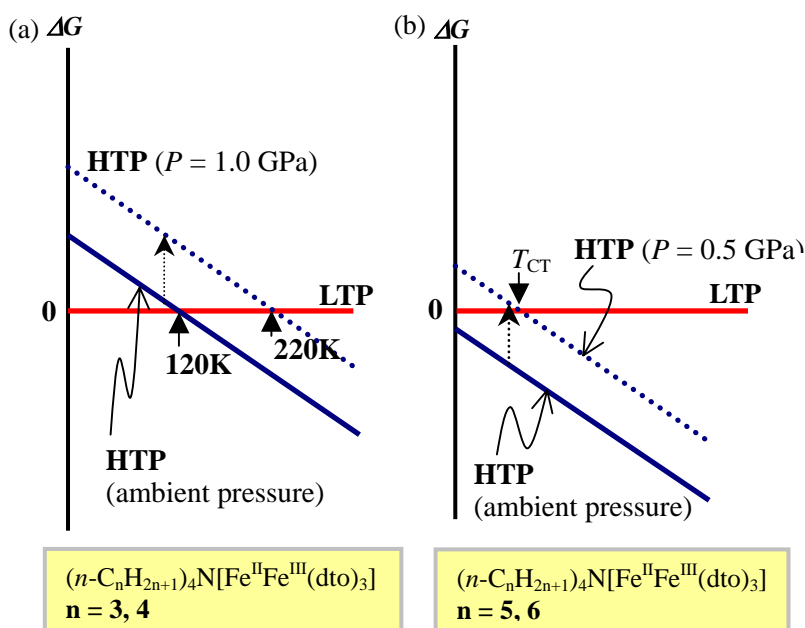


図 2  
 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$   
における電荷移動相転移と  
圧力効果

れ、 $T_{Cr}$ は圧力に対してほぼ比例して上昇した。一方強磁性転移温度は 0.55 ~ 0.8 GPa の圧力領域で  $T_C=7$  K と変わらない結果を得た。

【考察】

以上の結果を考察すると  $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ における電荷移動相転移と圧力の関係は次のように考察することができる。図 2 は高温相(HTP)と低温相(LTP)における Gibbs の自由エネルギー差を縦軸に、低温相の自由エネルギーを横軸とり、 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ における自由エネルギーの温度変化を示したものである。n = 3, 4 では、常圧下 T = 0 K の条件下で低温相の自由エネルギーが高温相よりも高いために、有限温度で高温相エネルギーと低温相エネルギーの交差がおきる。したがって電荷移動相転移は有限温度で観測される。さらに静水圧力をかけると、圧力に比例して高温相のエネルギーが高くなるために電荷移動相転移が高温で観測される (図 2(a))。一方、n = 5, 6 では、常圧では高温相の自由エネルギーと低温相の自由エネルギーの交差が起きないために電荷移動相転移が観測されない。静水圧をかけると圧力に比例して高温相の自由エネルギー状態が高くなるために、有限温度で低温相の自由エネルギーと交差し、圧力誘起電荷移動相転移が観測される (図 2(b))。

$(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$  (n = 3 - 6)における強磁性転移温度を図 3 に表わした。n = 3, 4 では常圧で電荷移動相転移が起こり、低温相のスピンの状態が強磁性相転移を起こす。この場合、 $Fe^{II}$ の低スピン状態が非磁性であるため、転移温度は低い。n = 3, 4 で見られる強磁性相互作用は  $Fe^{III} (S = 5/2) - dto - Fe^{II} (S = 0) - dto - Fe^{III} (S = 5/2)$  を介した非常に弱い超交換相互作用ではなく、 $Fe^{II}$ と  $Fe^{III}$ 間の電荷移動相互作用が寄与しているものと考えられる。即ち 2 次元平面内の電子の非局在化が強磁性整列を促している。これはプルシアンブルー

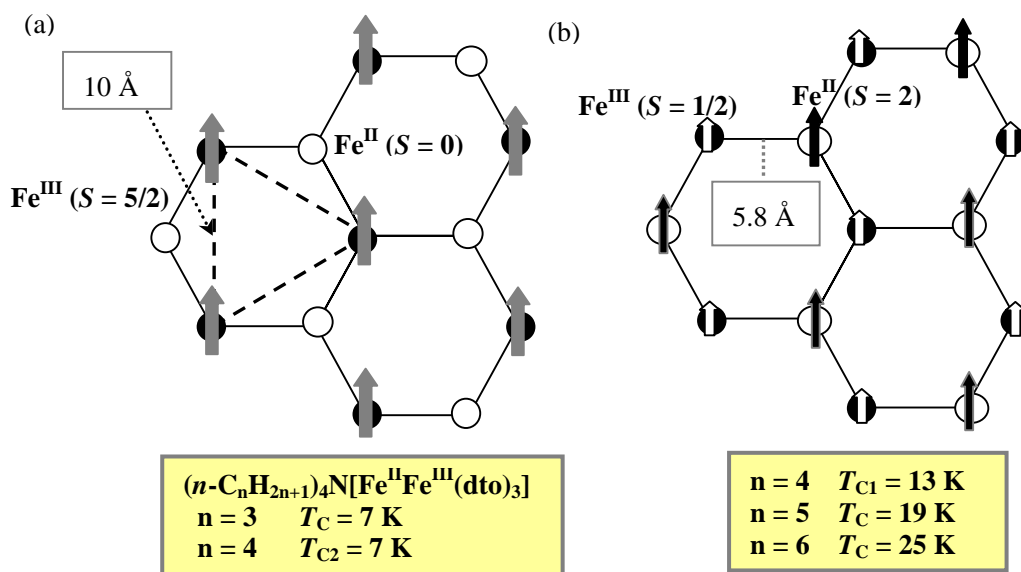


図 3  $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ における強磁性スピン配列

$\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  で見られる強磁性整列の機構( $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $S = 0$ ),  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S = 5/2$ );  $T_C = 5.5$  K)と同じである。

一方、電荷移動相転移が起こさない  $n = 5, 6$  では、 $n = 3, 4$  の高温相に対応するスピン状態が強磁性相転移を起こすために 19 K, 25 K と高い転移温度をもつ。この強磁性相互作用としては  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の間に働く電荷移動相互作用のみならず、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  の  $t_{2g}$  軌道にある up スピンが  $\text{Fe}^{\text{II}}$  の up スピン間にはたらくポテンシャル交換による強磁性相互作用が働いているものと考えられる。