

論文の内容の要旨

論文題目 Study on the molecular magnetism of thiooxalato-bridged iron mixed valence complexes by means of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy.

和訳 チオオキサラト配位子を用いた鉄混合原子価錯体における分子磁性のメスバウアー分光研究

氏名 小野祐樹

1. 序

金属イオンのスピン状態がスピント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ント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、従来のスピントスオーバー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。この物質の構造は単結晶構造解析から、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分かっている。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ は $T_c = 7\text{ K}$ の強磁性体であるが、120 K付近でFeのスピン状態が高温相： $\text{Fe}^{\text{II}}(S=2)$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}(S=1/2)$ から低温相： $\text{Fe}^{\text{II}}(S=0)$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}(S=5/2)$ の状態へと変化する電荷移動相転移が起こる(図1)これは $\text{Fe}^{\text{II}}$ から $\text{Fe}^{\text{III}}$ へと電子が移動しスピン状態が変化するスピンと電荷の連動した新しい型の相転移である。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 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強磁性転移の発現機構を解明するため、磁性を中心とした電子物性について、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法を中心とした種々の物性測定を行なった。

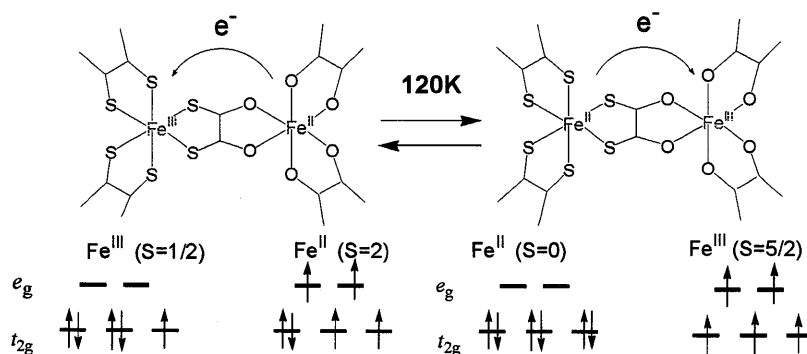


図1  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移の機構

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

鉄混合原子価錯体における Mössbauer スペクトルでは、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  それぞれのスペクトルが交じり合い帰属が難しい。そのため片方のサイトのみを  $^{57}\text{Fe}$  に置換した錯体を合成し、そのスペクトルを調べた。この錯体では、試料の合成段階において、配位子の連結異性化とエントロピー効果による電子の移動により、合成中に  $\text{Fe}^{\text{II}}$  から  $\text{Fe}^{\text{III}}$  への電子移動がおり、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  または  $\text{Fe}^{\text{III}}$  片方のみを  $^{57}\text{Fe}$  で完全に置換した錯体の Mössbauer スペクトルを得ることが難しいことが判明した。そこで、合成条件を制御することにより  $\text{Fe}^{\text{II}}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  それぞれの Mössbauer スペクトルの分離に成功した。 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  のそれぞれのサイトを  $^{57}\text{Fe}$  に置換した別々な化合物  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  と  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(^{57}\text{Fe})(\text{dto})_3]$  の Mössbauer スペクトルを図 2 に示す。電荷移動相転移前後においてスペクトルが大きく変化し、鉄イオンの原子価状態が大きく変化していることがわかる。スペクトルの帰属については、強磁性転移温度以下のスペクトルの分裂幅が  $\text{Fe}^{\text{III}} (S=5/2)$  ではおよそ  $H=450\text{ kG}$  と典型的な分裂幅を持つこと、非磁性である  $\text{Fe}^{\text{II}} (S=0)$  では分裂が起きないことから確認できる。このように混合原子価状態でスペクトルの重なり合う化合物において、 $^{57}\text{Fe}$  をサイト置換することによって価数の異なるサイトの原子価状態を別々に明らかにすることができた。また、磁気整列したスペクトルの解析から、 $\text{Fe}$  スピンは  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の 2 次元平面内に配向していることが明らかになった。電荷移動相転移は完全には起らず、約 20% の高温相が低温でも残留していることが確認された。

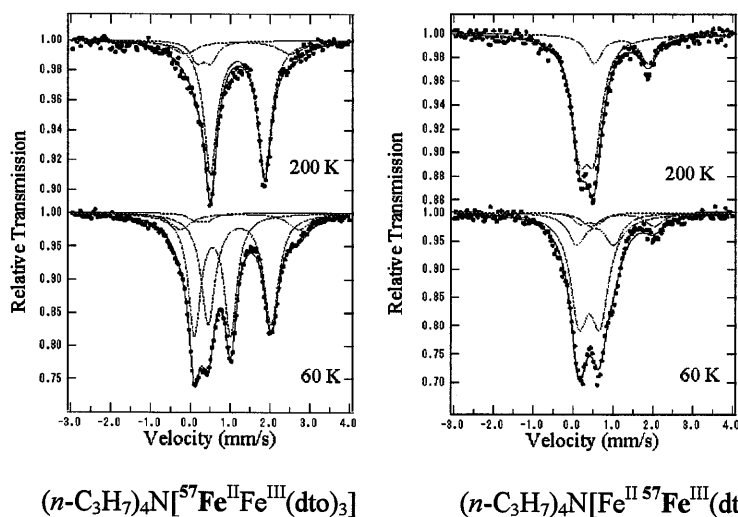


図 2  $^{57}\text{Fe}$  置換した  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の Mössbauer スペクトル

### 3. $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における圧力下の電荷移動相転移と強磁性の挙動

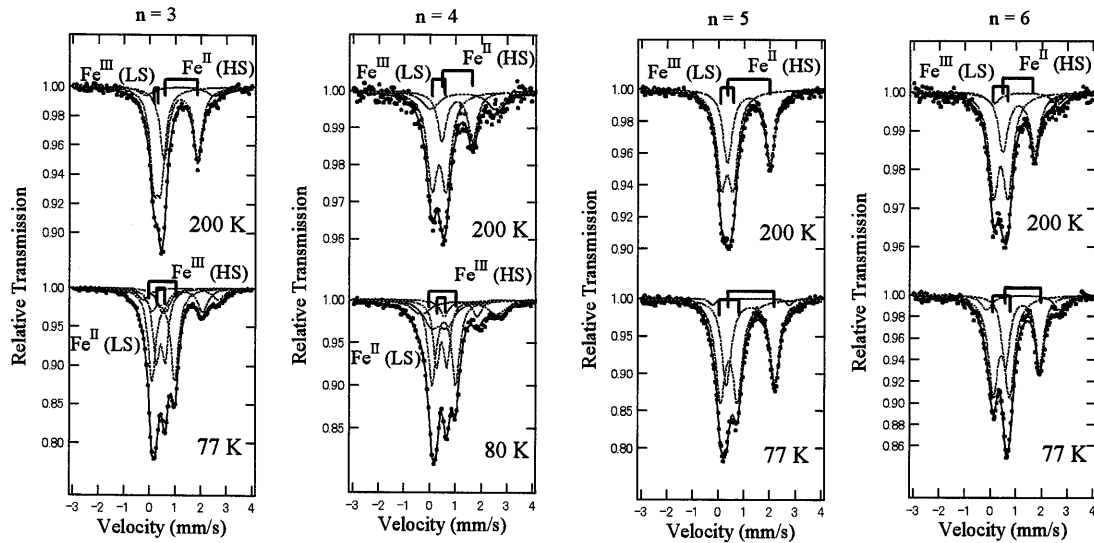


図3  $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 \sim 6$ )の Mössbauer スペクトル

$(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ において、陽イオン $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ は、 $[\text{FeFe}(\text{dto})_3]_\infty$ で構成される2次元ネットワーク面同士の層間に、4本あるアルキル鎖のうち1本を蜂の巣格子に伸ばす形で存在している。2次元の層と層の間隔を広げる目的で、この炭素数を $n = 3 \sim 6$ に増やすと強磁性相転移温度が7~25 Kまで上昇する傾向がみられた。 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 \sim 6$ )における Mössbauer スペクトルを図3に表わした。 $n = 3, 4$ では200 Kから77 Kの間でスペクトルが大きく変化していることから電荷移動相転移が起こっており、低温相のスピ状態が強磁性相転移を起こす。この場合、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ の低スピ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 $\text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2) - \text{dto} - \text{Fe}^{\text{II}} (S = 0) - \text{dto} - \text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2)$ を介した非常に弱い超交換相互作用ではなく、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ と $\text{Fe}^{\text{III}}$ 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。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スピが $\text{Fe}^{\text{II}}$ のupスピ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。 $n = 4$ では7 Kと13 Kに強磁性転移温度が観測された。Mössbauer スペクトルの温度変化から、これは電荷移動相転移のあとも残留した高温相が13 Kで強磁性転移を示し、7 Kで低温相が転移するという二相共存状態をとっている事が明らかになった。

#### 4. $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における高圧力下の電荷移動相転移の挙動

図 3 (a)に圧力下での電荷移動相転移温度と強磁性転移温度の関係図を示す。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ では電荷移動相転移のヒステリシスの幅が圧力に比例し、高温側へシフトすることが観測された。またこの時、強磁性転移温度は変化をしない。この電荷移動相転移のシフトが 1.0 GPa 以上でも圧力に比例すると仮定すると、室温において 1.5~2.2 GPa 付近で電荷移動相転移が起こり、それ以上の圧力下では室温において低温相(LTP)が安定化すると考えられる。そこで放射光を用いた高圧下核前方散乱(NFS)実験により圧力による電荷移動相転移の挙動を調べた。放射光を用いることにより少量のサンプルに高圧力をかけ鉄のスピンの状態を明らかにすることが出来る。

図 3 (b)に圧力を変化させた核前方散乱(NFS)スペクトルを示す。常圧(0 GPa)から 3 GPa に加圧することによりスペクトルの波形が大きく変化しており、鉄のスピンの状態が大きく変化していることから、室温での圧力誘起電荷移動相転移が観測されたことを示唆している。

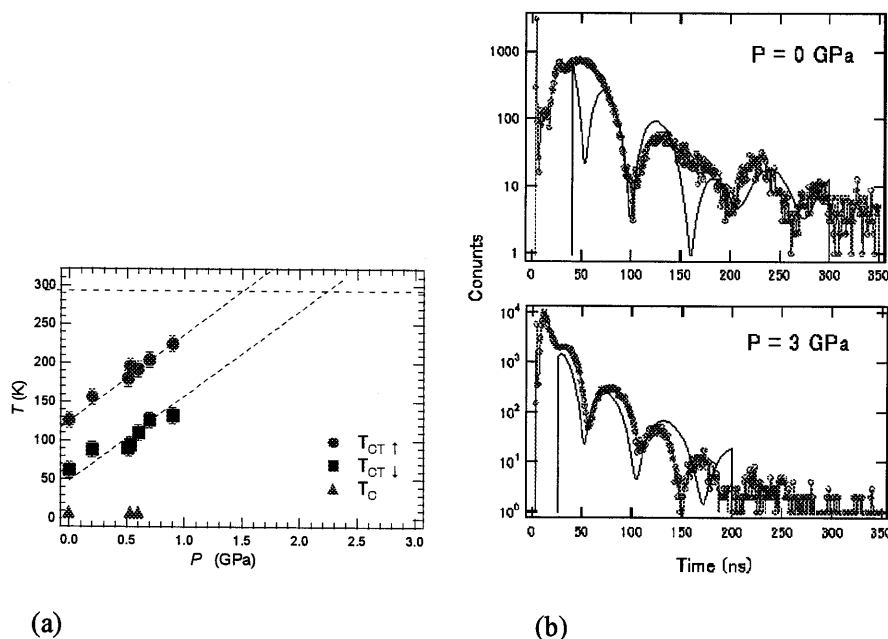


図 4. (a)  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移温度と強磁性転移温度の圧力変化図  $T_{\text{CT}\uparrow}$ ,  $T_{\text{CT}\downarrow}$ :電荷移動相転移のヒステリシスの上限、下限,  $T_{\text{C}}$ : 強磁性転移温度 ; (b)  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の高圧下 NFS スペクトル

#### 5. Monothiooxalato 錯体の物性

配位子における S の電子雲の広がりや金属間相互作用に重要な影響を与える。そこで新規物質である monothiooxalato 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、その物性を調べた。その結果、これらの錯体はネール温度が  $n = 3$  では 38 K、 $n = 4$  では 41 K のフェリ磁性体であった。Mössbauer スペクトルにおける四極子分裂の大きさから、dithiooxalato 錯体と比較して非常に大きな構造的歪みをもっている。