## **1Pa134** 鉄混合原子価錯体(*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>] (dto = C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)の 電荷移動相転移における構造変化

(東大院総合)	○糸井充穂、	小島憲道	
(電通大)	小林義彦、	浅井吉蔵	
(物性研)	小山和子、	中野智仁、	上床美也

## 【序】

 $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$  (dto = C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) は Fe<sup>II</sup> と Fe<sup>III</sup> が dto を架橋として交互に 結合し二次元蜂の巣構造をとっている。 [Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>。層間はカチオン層 (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>をはさんで約8Å離れてい る。(図1)この物質は室温では、Fe<sup>II</sup> 高スピン状態(HS; S = 2)とFe<sup>III</sup>低ス ピン状態(LS; S = 1/2)をとるが、約1 20KでFe<sup>II</sup>→Fe<sup>III</sup>へ電荷移動相転移を おこし、低温側ではFe<sup>II</sup>は(LS; S = 0)、 Fe<sup>III</sup>は(HS; S = 5/2)のスピン状態をと



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>]の構造

る[1]。低温相では  $Fe^{II}$ が非磁性であるにもかかわらず 7 K で約 10 Å はなれた  $Fe^{III}$  (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  $Fe^{II} - Fe^{III}$ 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る。

今回我々は室温から4Kまでの低温粉末X線回折実験を行い、電荷移動相転移と強磁性相転移に伴う( $n-C_3H_7$ )<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]の構造変化をしらべた。

【方法】

 $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]の試料、SRM640c Si 粉末をキャピラリーにいれ He ガスを充$ 填させ封入し、4K~300 K の温度範囲の昇温・降温過程における回折像をRINT2500(RIGAKU)で測定した。各測定温度で1時間放置し、試料温度を安定化させ $た後3時間~8時間露光した。X線はCuKa(<math>\lambda$ =1.5418Å)を用いた。室温における  $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ の単結晶X線構造解析の結果に基づいてRIETAN2000を用い て反射指数をもとめ、最小二乗法により各温度の格子定数を求めた。距離の補正は Si の(111)反射ピークを用いた。

【結果】

図2に各温度における粉末 x 線回折パターン、図3に格子定数 a,c と単位格子体積の 温度依存性をしめす。 $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ の比熱の結果に反し、格子定数の大き な変化が観測された。 $2 \cup = 11 \sim 12^\circ$ の2本のピークはそれぞれ(002)と(101)の反



図 2 (*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>]におけ る粉末 X 線回折パターンの温度変化。

射を表している。120K~150 K温度範囲 では2本のピークは大きく変動し、90K では室温ののパターンと変わらない回 折像になる。90K~150Kでは | 寝 [Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]の面内・面間ともに約 0.2 Å の電荷移動相転移による急激な格子 の収縮がみられた。a軸、c軸ともに90K で格子定数は最小値を示している。更に 90 Kから温度を下げていくと a 軸方向 は約 0.1 Å、c 軸方向は約 0.2 Å の膨張が 見られる。30 K以下で再び格子の収縮 が見られている。また 30 K~60 K 間の 負の膨張は昇温過程でも見られている。 低温での負の膨張は鎖方向に強い相 互作用がある1次元系白金ハロゲン架橋 混合原子価錯体においてみられ[2]、その 原因として白金の価数揺動が示唆され ている。現在のところ (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>]でみられる負の膨 張についての詳しい解釈はできていない。

Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>間の電荷移動と構造変化の相関について低温単結晶 X 線解析で詳しく調べる必要がある。



図3 粉末X線回折によりもとめられた a, c 軸における格子定数と体積の温度変化。

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, Solid State Commun. 2001, 120, 165
- [2] 田中昌子、辻川郁二 日本物理学会誌 41, 275 (1986)