

## 鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ( $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ) における 電荷移動相転移と構造変化

(東京大学物性研究所<sup>1</sup>、東大院総合<sup>2</sup>、高輝度光科学研究センター<sup>3</sup>)

糸井充穂<sup>1</sup>、山浦淳一<sup>1</sup>、上床美也<sup>1</sup>、榎本真哉<sup>2</sup>、小島憲道<sup>2</sup>  
加藤健一<sup>3</sup>、大阪恵一<sup>3</sup>、高田昌樹<sup>3</sup>

### 【序】

鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ は、約 120K で  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  間の電荷移動を介したスピン転移を起こす (電荷移動相転移)。高温で  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (HS;  $S = 2$ )- $\text{Fe}^{\text{III}}$  (LS;  $S = 1/2$ ) のスピン状態が、低温で  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (HS;  $S = 0$ )- $\text{Fe}^{\text{III}}$  (LS;  $S = 5/2$ ) に変化する。さらに 7 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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S = 5/2$ ) スピンの強磁性状態が観測される [1]。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る。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の比熱測定から、電荷移動相転移点での構造変化は非常に小さいことが示唆されたことから、この相転移はスピンエントロピー駆動型であると注目されてきた。

今回我々は $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の粉末および単結晶を用いての X 線回折から 120 K 前後の詳しい構造変化を調べ、電荷移動相転移に伴う構造変化を調べた。

### 【実験】

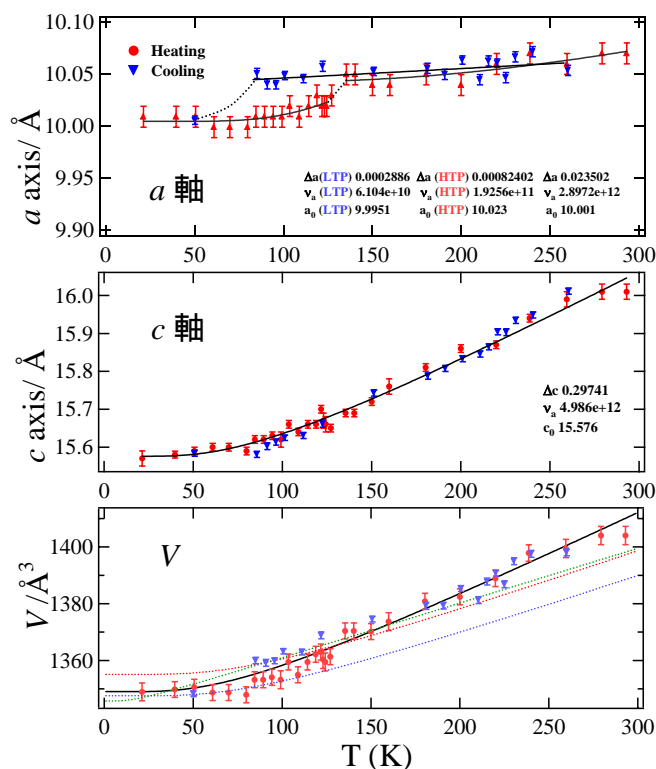
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の単結晶試料は文献 [2] に記載されている手順で合成をおこなった。

粉末 X 線回折は Spring-8 の BL02B2 で行った。粉末試料では結晶粒が非常に細かく回折像がブロードになるため、単結晶を剃刀で砕き、回折像が一様になるように粉末状にした。0.3 のキャピラリーにつめ、約 1 時間露光した。測定温度は 10 K ~ 300 K である。

X 線単結晶構造解析は、Bruker 社製 CCD (SMART APEX) を用いて、140 K と 88 K で測定した。また IP 型回折計 (MacScience DIP320V) をもちいて低温 X 線写真を 300 K から 20 K まで撮影した。

### 【結果及び考察】

$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ) は、 $ab$  平面内で  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  が  $\text{dto}$  を挟んで交互に 2 次元蜂の巣構造をつくり、 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]^-$  層とカチオン層  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$  は交互に  $c$  軸方向に積層している。空間群  $P6_3$  ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $a = b = 10.0618(5)$ ,  $c = 16.0434(7)$ ) [2]



**Figure 1.** 単結晶 X 線構造解析から求めた格子定数の温度変化。a, c 軸及び V の実線は Grüneisen 式から fit したものの、a 軸の点線は guide for eyes、V の点線は Grüneisen の式から見積もられる HTP と LTP の体積変化

また約 260K 以下において  $3a \times 3b \times 3c$  の超格子反射を観測した。これはカチオン ( $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) $_4\text{N}^+$  の order-disorder 転移に起因するものと考えられる。(T = 253.5 K)

更に我々は各温度の Fe-S, Fe-O の結合距離を粉末 X 線構造解析から求めた。電荷移動がおきる約 120K 付近では Fe-S, Fe-O ともわずかながら収縮・膨張が見られた。高温相では  $\text{FeO}_6$  の構造の歪みは小さいが、低温相で  $\text{FeO}_6$  は大きく歪む傾向にあった。全体的な構造変化はとても小さく、これは EXAFS による解析結果と良い一致を示していた。電荷移動相転移は、スピンエントロピーの寄与が非常に大きいことを裏付ける結果となった。

## 【参考文献】

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, *Solid State Commun.* **2001**, *120*, 165.
- [2] M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko, *Solid State Commun.* **2004**, *130*, 415
- [3] J. M. Bradley, S. G. Carling, D. Visser, P. Day, D. Hautot, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 986

単結晶 X 線解析から得られた格子定数と体積の温度変化を Figure. 1 に示す。a 軸方向では電荷移動相転移にともなって格子定数が変化し、ヒステリシスがあることを確認した。そのときの a 軸方向のとびは、 $\Delta a \sim 0.35\%$  である。

前回低温粉末 X 線回折から電荷移動相転移は  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]^-$  面内の収縮により誘起されることを示唆したが、今回は単結晶構造解析から、より精度の高い結果が得られたことになる。

Grüneisen の式から求めた a 軸のアインシュタイン温度は、 $\Theta_{\text{Ein}} = 58\text{ K}$  (a 軸: HTP),  $18.4\text{ K}$  (a 軸: LTP),  $139.2\text{ K}$  (全体)となっていた。HTP, LTP での格子の収縮はとても小さく、電荷移動相転移点で急激に収縮していることがわかる。一方、c 軸方向は高温からなだらかに収縮する。見積もられた  $\Theta_{\text{Ein}}$  は  $239.5\text{ K}$  であった。比較すべき類似錯体  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の  $\Theta_{\text{Ein}}$  は  $222\text{ K}$  (a 軸)  $140\text{ K}$  (c 軸) である [3]。