

鉄混合原子価錯体における電荷移動相転移の  $\mu$ SR による

## スピンドYNAMICS 研究

(東大院総合文化\*, 理研先端中間子\*\*) 木田紀行\*, 榎本真哉\*, 小島憲道\*, 渡邊功雄\*\*, 鈴木栄男\*\*

【序】配位子場がスピנקロスオーバー領域にある混合原子価錯体では、電荷移動とスピנקロスオーバー転移が連動した特異な相転移を起こす物質が知られている。実際、我々は配位子場がスピנקロスオーバー領域にある混合原子価錯体( $n$ -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>)において、120 K 付近で電荷移動相転移を発見した。この電荷移動相転移は、スピンエントロピーを駆動力とし、隣接する鉄イオン間で電荷移動を伴うスピン転移を起こして系全体の自由エネルギーを最安定にする現象であり、従来のスピנקロスオーバー現象の概念を拡張させるものである。電荷移動相転移によって磁化率には 120 K 付近に温度ヒステリシスが観測され、また <sup>57</sup>Fe Mössbauer スペクトル測定においては、価数の転移に伴うスピン状態の変化を反映して相転移前後でスペクトルが大きく変化する。電荷移動相転移の時間スケールは <sup>57</sup>Fe Mössbauer スペクトルの測定時間スケール( $\sim 10^{-7}$  s)よりも遅く、<sup>57</sup>Fe Mössbauer スペクトルでは電荷が Fe サイトに局在した状態で観測される。そのため、電荷移動におけるダイナミクスに関する情報はこれまで得られていなかった。そのような情報を得るために、最近我々は( $n$ -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  $\mu^+$ SR 測定を行ったので、その結果を報告する。

【実験】 $\mu^+$ SR 測定は英国理研 RAL ミュオン施設・ポート 2 にて行った。スピン偏極したパルスミュオンビーム(27 MeV/c)を、銀板上にマウントしたサンプル 200 mg に打ち込み、ミュオンスピン偏極の時間スペクトルを測定した。測定はゼロ磁場(ZF- $\mu^+$ SR)および縦磁場中(LF- $\mu^+$ SR)で行った。

【結果と考察】Fig. 1 に ZF- $\mu^+$ SR の時間スペクトルを示す。スペクトルは温度依存性を示し、

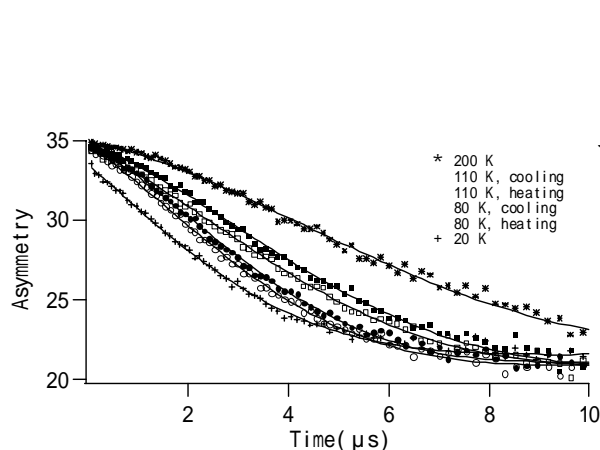


Fig. 1 ( $n$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]の ZF- $\mu^+$ SR

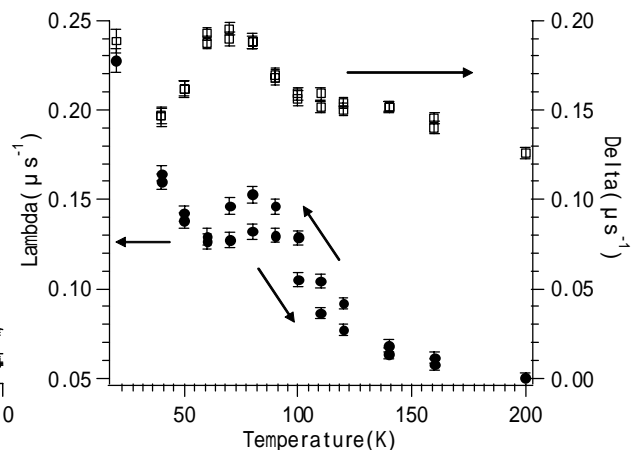


Fig. 2 ミュオンスピン緩和率  $\lambda$  および  $\Delta$  の温度依存性

しかも磁化率と同様に温度ヒステリシスを示した。このミュオンスピン緩和率を解析するために、次の関数を用いた。

$$A_0 \exp(-\lambda t) \times G_Z(\Delta, H_{LF}, t) \quad (1)$$

ここで  $A_0$  は初期アシンメトリ、 $\lambda$  はミュオンスピン緩和率、 $G_Z(\Delta, H_{LF}, t)$  は久保-鳥谷部関数、 $\Delta/\mu$  はミュオンサイトにおける核磁気の分布幅、 $\mu$  はミュオンの磁気回転比、 $H_{LF}$  は縦磁場である。この関数を用いた解析より得られた  $\lambda$  および  $\Delta$  の温度依存性を Fig. 2 に示す。 $\lambda$  は温度の降下とともに鉄イオン間の強磁性的な short range order の発達により増加してゆくが、80 K 付近に異常な増幅が観測された。この異常は電荷移動相転移に伴いミュオンサイトに動的にゆらく内部磁場が発生した事を示唆している。温度ヒステリシスは  $\Delta$  にはなく  $\lambda$  のみに見られ、これが核磁気モーメントに由来するものではなく、電子系による内部磁場由来のものであることが確認された。また、内部磁場の効果を分離するために LF- $\mu^+$ SR を行い、その結果から得られた  $\lambda$  を Fig. 3 に示す。測定温度範囲では 100 G 付近で内部磁場からのデカップリングが観測された。この緩和成分が、電荷移動に伴う動的にゆらく内部磁場によるものであるならば、誘起された磁気モーメントは互いに双極子-双極子相互作用を引き起こし、次の Redfield の式に従う。

$$\lambda = \frac{2\gamma_\mu^2 H_{loc}^2 \tau_C}{1 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2 \tau_C^2} \quad (2)$$

ここで  $\tau_C$  はミュオンスピンの correlation time である。式(2)によって得られた周波数  $\nu = 1/\tau_C$  を Fig. 4 に示す。このパラメータは、上記の仮定の下では、Fe イオン間を移動している電子の周波数に相当する。 $\nu$  は 0.1 MHz のオーダーであり、温度の降下と共に 120 K 付近で増幅され、60 K 付近で最大となる。この結果より、高温では各々の Fe サイトに留まっている電子が、120 K 付近で特定の周波数を伴って Fe サイト間を振動し始め、さらに 60 K 付近で最大の周波数を示した後、再び各サイトに静止する描像が得られた。本研究は混合原子価錯体におけるこのような電荷移動相転移の機構を  $\mu^+$ SR 測定によって明らかにした初めての例であり、 $\mu^+$ SR 測定の可能性を広げる結果であるといえる。

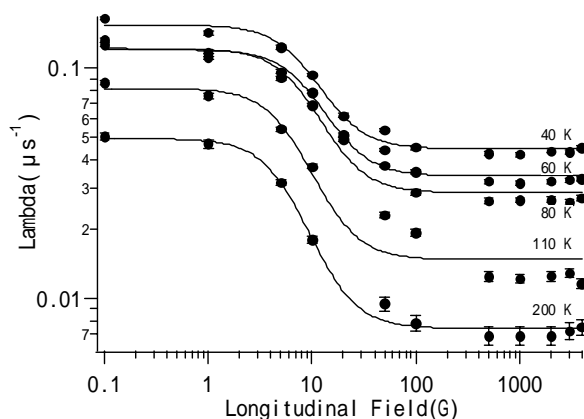


Fig. 3 ミュオンスピン緩和率  $\lambda$  の縦磁場依存性

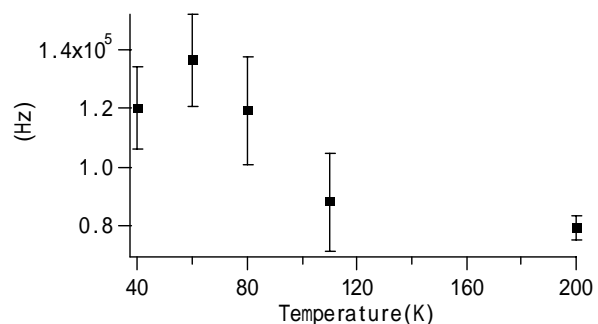


Fig. 4 電荷移動の周波数  $\nu$  の温度依存性