

# スピנקロスオーバー領域に位置する鉄混合原子価錯体の多重機能性とメスバウアー分光

Study on the Multifunctionality of Mixed-Valence Iron Complexes near Spin-Crossover Region

東大院総合文化, 小島憲道

N. Kojima, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

## 1. はじめに

金属イオンの配位子場がスピנקロスオーバー領域にある混合原子価錯体では、電荷とスピンの連動した特異な相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピノオーバー錯体には見られない新現象が期待される。このような観点から、我々は非対称配位子 (mto = C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, dto = C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, tto = C<sub>2</sub>OS<sub>3</sub>) を架橋とする鉄混合原子価錯体 A[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>X<sub>3</sub>] (A = (n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N, spiropyran; X = mto, dto, tto) を開発し、(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>] (n = 3, 4) では、120 K~140 Kにおいてスピンと電荷の協同効果によって発現する電荷移動相転移を見出し[1,2]、(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(mto)<sub>3</sub>](mto = C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S)では、Fe<sup>III</sup>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>サイトで起こる動的スピン平衡とFe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>間原子価揺動の協奏現象を見出した[3]。ここでは、A[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>](A = (n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N, spiropyran)における電荷移動相転移および(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(mto)<sub>3</sub>](mto = C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S)における動的スピン平衡とFe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>間原子価揺動の協奏現象について報告する。

## 2. (n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N [Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]における電荷移動相転移

(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]は非対称な配位子(dto)がFe<sup>II</sup>とFe<sup>III</sup>を交互に架橋し、二次元蜂の巣構造をとっている。Fe<sup>III</sup>サイトは6個の硫黄原子に取り囲まれ低スピン状態(LS: S = 1/2)をとり、Fe<sup>II</sup>サイトは6個の酸素原子で取り囲まれ高スピン状態(HS: S = 2)をとっている。[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]層はカチオン層(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>をはさんで交互に積層しており、(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>の一つのアルキル鎖はFeとdtoで形成された六角形の穴を貫いている[4]。Fig. 1は200 K、77 Kおよび4 Kにおける(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>](n = 3-6)の<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルの変化を示したものである[5]。室温における<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルは、6個の硫黄原子が配位したFe<sup>III</sup>サイトのLS状態 (S = 1/2)、6個の酸素原子が配位したFe<sup>II</sup>サイトのHS状態 (S = 2) として帰属することができる。ところが、n = 3, 4においては200 Kから77 Kの間でスペクトルが大きく変化している。77 Kで新たに出現したスペクトルは、LS状態 (S = 0) のFe<sup>II</sup>サイトとHS状態 (S = 5/2) のFe<sup>III</sup>サイトとして帰属することができる。即ち、n = 3, 4の錯体は室温では、Fe<sup>II</sup>はHS状態 (S = 2)、Fe<sup>III</sup>はLS状態 (S = 1/2) をとるが、200 Kから77 Kの間でFe<sup>II</sup>からFe<sup>III</sup>へ電子が集団で移動し、低温側ではFe<sup>II</sup>はLS状態 (S = 0)、Fe<sup>III</sup>はHS状態 (S = 5/2) をとることがわかる。このような現象が起こる原因は、高温相と低温相のギブスエネルギー(G = H - TS)が非常に近いところにあり、高温相(T > 120 K)においてFe<sup>II</sup>のt<sub>2g</sub>軌道にある下向きスピンの電子が隣のFe<sup>III</sup>のt<sub>2g</sub>軌道に移れば低温相(T < 120 K)になる。(n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>](n = 3, 4)で現れた電荷移動相転移は、系全体のギブスエネルギー

ギーを最も安定にするために隣接する金属イオン間で電荷を移動させてスピン状態の組替えが起こるものであり、従来のスピントスオーバー現象の概念を大きく拡張させる現象である[6]。

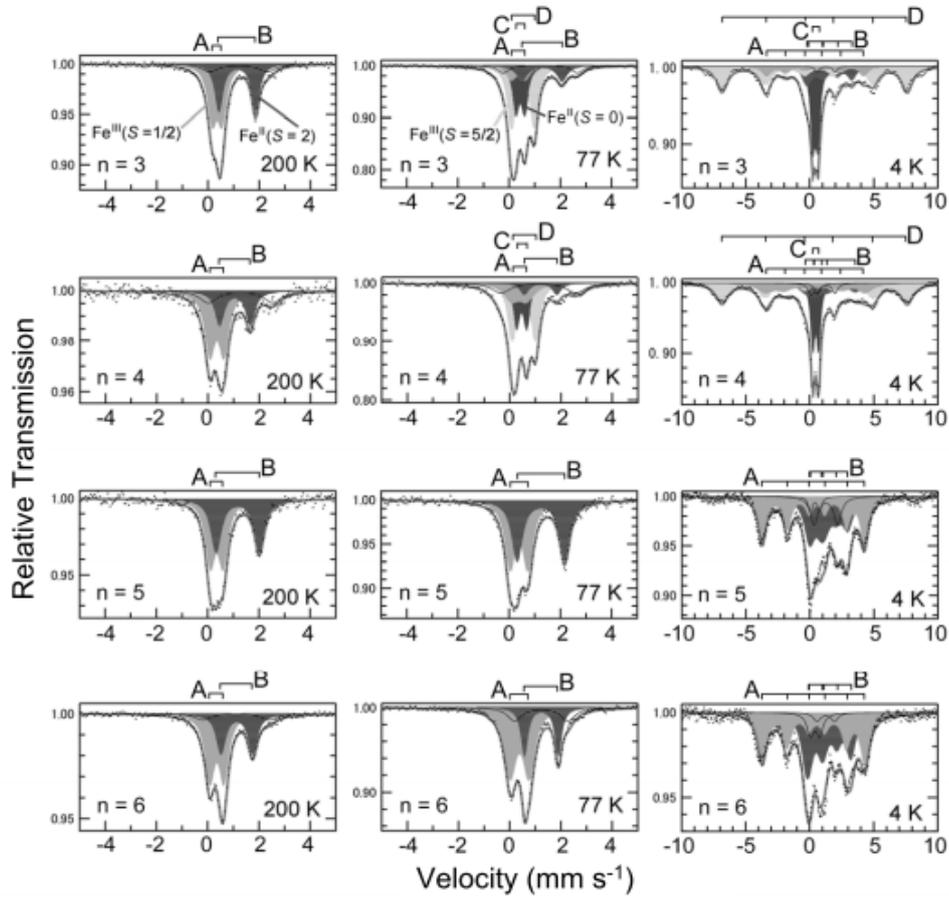


Fig. 1.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra for  $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 - 6$ ) at 200 K, 77 K and 4 K. A:  $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 1/2)$ , B:  $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 2)$ , C:  $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 0)$ , D:  $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 5/2)$ . [2]

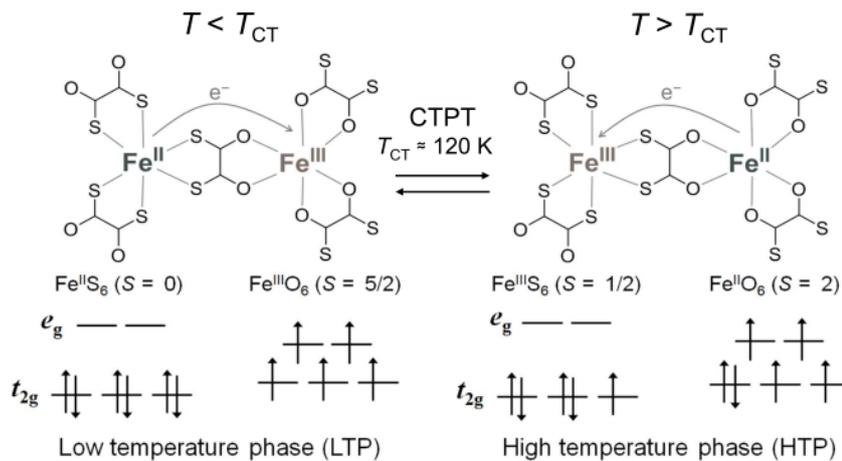


Fig. 2. Schematic representation of the charge transfer phase transition (CTPT) in  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ .

ところが、 $n = 5, 6$  では室温から 4 K まで高温相が安定相であることが Fig. 1 の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルからわかる。このように、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  における電荷移動相転移は対イオンのサイズに著しく依存する。磁性に関しては、 $n = 3 - 6$  のすべての物質において強磁性が発現し、それぞれの転移温度は  $T_c = 7 \text{ K}$ ,  $7 \text{ K} (& 13 \text{ K})$ ,  $19 \text{ K}$ ,  $25 \text{ K}$  である。Fig. 1 における 4 K のスペクトルで明らかのように、 $n = 3, 4$  ではそれぞれ 120 K および 140 K で電荷移動相転移が起こり、低温相のスピンの配置 ( $\text{Fe}^{\text{II}} : S = 0$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}} : S = 5/2$ ) で強磁性が発現するが、 $n = 5, 6$  では常圧下で電荷移動相転移が起こらず、 $n = 3, 4$  の高温相に相当するスピンの配置 ( $\text{Fe}^{\text{II}} : S = 2$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}} : S = 1/2$ ) で強磁性が発現する。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  における電荷移動相転移の機構を Fig. 2 に示す[1]。

### 3. $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移の光制御

これまで述べてきたように  $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  における電荷移動相転移および強磁性転移は対イオンのサイズに著しく依存する。もし、対カチオンとして光異性化分子を導入することができ、固体状態で光異性化反応が起こることができれば、対イオンの光異性化反応を媒介として  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_n$  のサイズを光で制御することにより  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_n$  の強磁性、ひいては  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  間の電荷移動を制御することが可能となる。Fig. 3 は光応答性有機・無機複合錯体  $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $\text{SP} = \text{spiropyran}$ ) の紫外光照射前後の磁化の温度依存性を示したものである[7]。この系では、紫外光照射前は  $T_{\text{CT}} \sim 90 \text{ K}$  で電荷移動相転移が起き、 $T_{\text{CT}}$  以下で高温相と低温相の 2 相が共存し、 $T_c(\text{高温相}) = 22 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{低温相}) = 5 \text{ K}$  で 2 段階の強磁性転移が起こる。ところが、SP 閉環体の  $\pi\text{-}\pi^*$  遷移に相当する 350 nm の紫外光を照射してゆくと低温相由来の強磁性相 ( $T_c = 5 \text{ K}$ ) の割合が減少してゆき、紫外光を 4 時間照射すると低温相がほぼ消滅する。また、低温相の減少に伴って高温相の割合が増加するため、高温相由来の強磁性相 ( $T_c = 22 \text{ K}$ ) の磁化が増大している。このことは、SP-Me の光異性化に伴う結晶格子の膨張が高温相を安定化させた解釈される。また同様の傾向は 70 K における紫外光照射でも観測された。これは、低温相の  $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  に紫外光を照射したことで、SP-Me の光異性化を引き金として  $\text{Fe}^{\text{II}}$  から  $\text{Fe}^{\text{III}}$  への電子の集団移動が発現し、その結果高温相が生じた (光異性化誘起電荷移動相転移) と考えられる[7]。

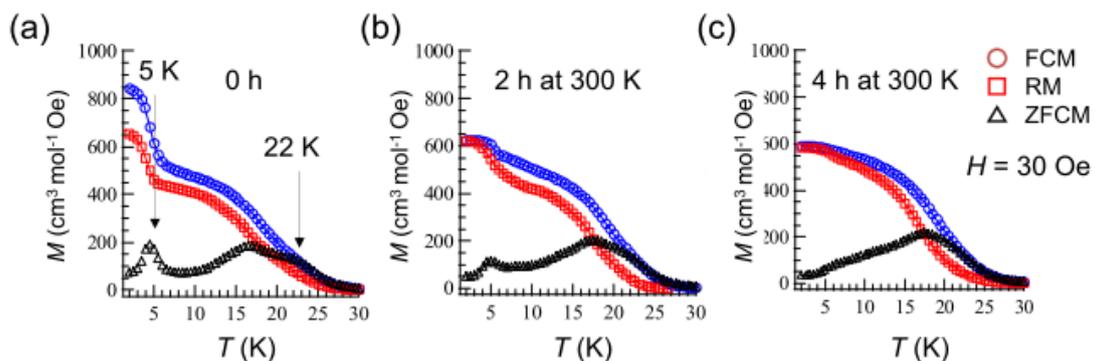


Fig. 3. Temperature dependence of the magnetization for  $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  before and after the UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm,  $40 \text{ mW cm}^{-2}$ ) for 2 h and 4 h at room temperature. FCM: field cooled magnetization, RM: remnant magnetization, ZFCM: zero-field cooled magnetization.[7]

これを証明するため(SP-Me)  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルの光照射効果の測定を行った。Fig. 4(a)に(SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射前の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルを示す[8]。6 Kにおける紫外光照射前の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルには、高温相に由来する $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 1/2)$ および $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 2)$ のスペクトルに加えて、低温相に由来する内部磁場によって6本に分裂した $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 5/2)$ のスペクトルと非磁性で内部磁場のない $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 0)$ のスペクトルが現れている。Fig. 4(b)は(SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射後の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルである。強磁性相である6 Kにおけるスペクトルには、内部磁場によって6本に分裂した $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 5/2)$ のスペクトルと非磁性で内部磁場のない $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 0)$ のスペクトルが消失している[8]。(SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射は300 Kで行ったものであるが、電荷移動相転移を起こして低温相が出現した状態で紫外光を照射した場合にも紫外光照射時間とともに低温相の成分が減少し、かわりに高温相の成分が増大することが確かめられている[7]。このことは、電荷移動相転移よりも低温で紫外光を照射すると、SP-Meの光異性化に伴う結晶格子の膨張が低温相を不安定化させ、これが $\text{Fe}^{\text{II}}$ から $\text{Fe}^{\text{III}}$ への電子の集団移動を引き起こし、その結果低温相が消滅したものと考えられる。

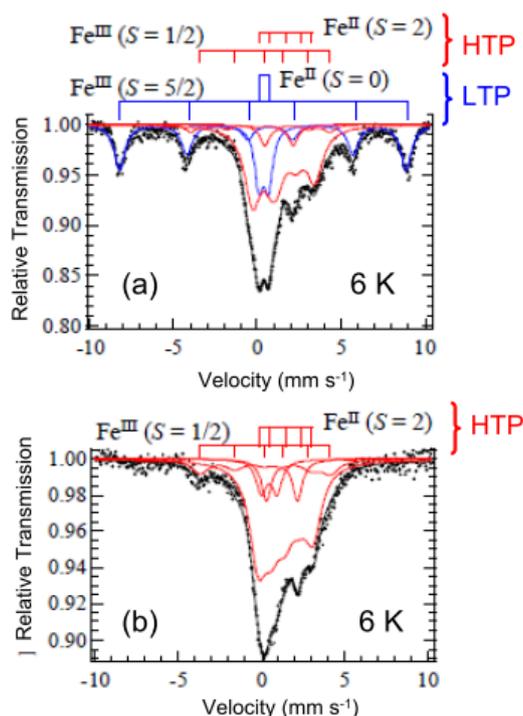


Fig. 4.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of (SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  at 6 K before and after UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm,  $40 \text{ mW cm}^{-2}$ ) for 3 h at 300 K.[8]

#### 4. $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ における動的スピン平衡と原子価揺動の協同現象

前述のように、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ はLS状態、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ はHS状態をとることが一般的に知られているが、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ または $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3\text{S}_3$ を構成要素とする鉄混合原子価錯体が構築できれば、スピנקロスオーバー現象と混合原子価状態に伴う特異な磁気特性の協同効果が期待できる。最近我々は、硫黄原子3個と酸素原子3個に

囲まれたスピントスオーバー領域に位置する $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ のサイトを有する集積型金属錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ;  $\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$ )を開発したが、この物質は、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ と同様に非対称な配位子(mto)が $\text{M}^{\text{II}}$ と $\text{Fe}^{\text{III}}$ を交互に架橋し、二次元蜂の巣構造をとっている。 $[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ 層はカチオン層 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ をはさんで交互に積層しており、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ の一つのアルキル鎖は鉄とmtoで形成された六角形の穴を貫いている。一連の研究の中で、最近我々は $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の X-band ESR分光および $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光測定を行い、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトにおいてHS状態とLS状態が $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ 秒という速い時間スケールで入れ替わるスピン平衡（動的スピントスオーバー現象）を見出した[9]。

$(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ においては、速いスピン平衡を媒介としたスピンと電荷の協同作用による新しい多重機能性の発現が期待される。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ では、 $\chi_{\text{M}}T$ の実測値が $\text{Fe}^{\text{III}}$ のHS状態とLS状態の中間の値 ( $5.375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ ) に近いことから、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ のサイトにおいてHS状態とLS状態の両方が存在していると考えられる。磁化測定の結果、この錯体は $T_{\text{N}} = 38 \text{ K}$ のフェリ磁性体であることがわかった。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ における $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ および $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイトの電子状態を調べるため $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ を合成し、 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトおよび $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイトの $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルを測定した結果、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルにおいて、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ および $\text{Fe}^{\text{III}}$ に帰属される2組の四極子分裂がそれぞれ観測された (Fig. 5)。合成の段階でそれぞれ片側のFeサイトのみを $^{57}\text{Fe}$ に置換したにもかかわらず、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ および $\text{Fe}^{\text{III}}$ に由来するスペクトルが観測されたことから、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の常磁性相において $\text{Fe}^{\text{II}}$ と $\text{Fe}^{\text{III}}$ の間で原子価揺動が起きていることが示唆される[3]。

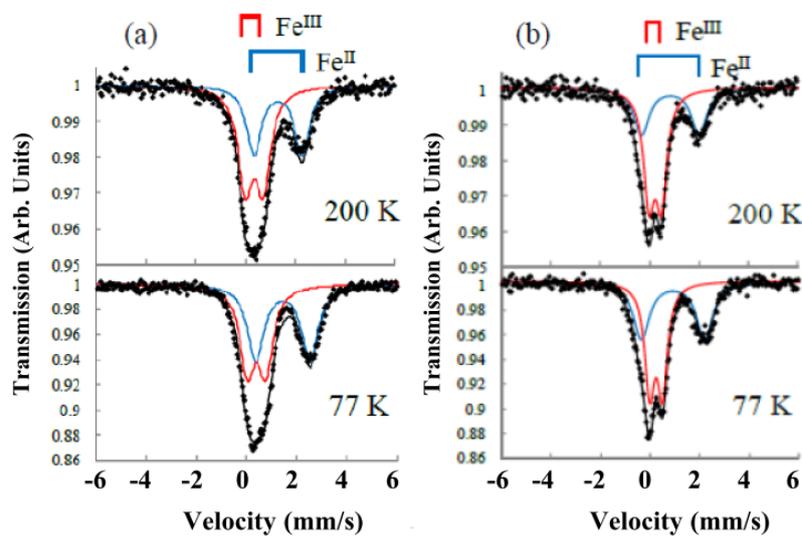


Fig. 5.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of (a)  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  and (b)  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  at 200 and 77 K. [10]

Fig. 6 は、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトにおける速いスピン平衡と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間原子価揺動の協同現象の機構を示したものである。Fig. 6 に示すように、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトのLS状態と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイト

のHS状態の間には強磁性相互作用が働く。この強磁性スピン配置では、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ の $t_{2g}$ 軌道にある下向きスピンの電子が隣の $\text{Fe}^{\text{III}}$ の $t_{2g}$ 軌道に容易に移動することができる。一方、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ が $T_N = 38$  Kのフェリ磁性体であることから、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトのHS状態と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイトのHS状態の間には反強磁性相互作用が働く。この反強磁性スピン配置では、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ の $t_{2g}$ 軌道にある下向きスピンの電子が隣の $\text{Fe}^{\text{III}}$ の $t_{2g}$ 軌道に移動した場合、 $\text{FeO}_6$ サイトでHund則が破れるため大きなエネルギーの損失を受ける。このようにして、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトのLS状態を媒介として $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトにおける速いスピン平衡と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間原子価揺動の協同効果が起こっていると考えられる[3]。

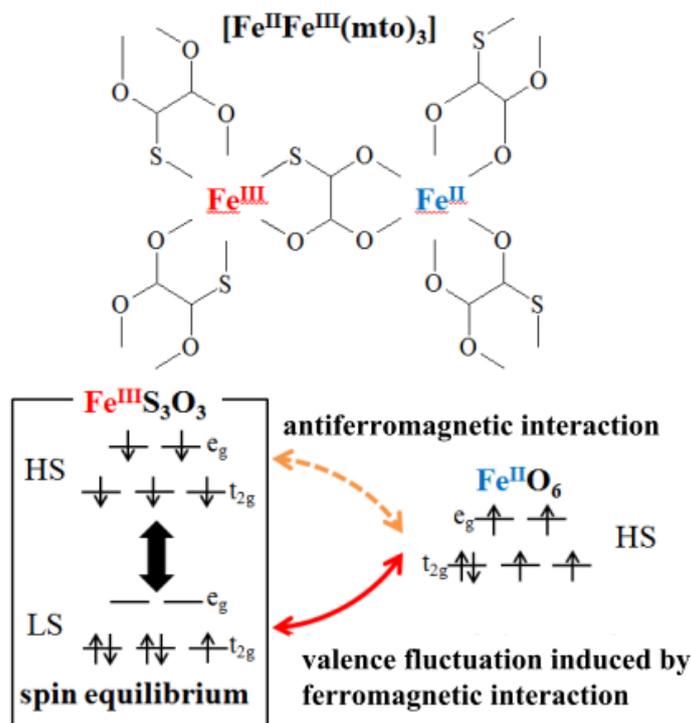


Fig. 6. Schematic feature of the rapid spin equilibrium in the  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  site and its effect on the iron valence fluctuation in  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ . [3]

## 5. 結論

配位子場がスピントスオーバー領域にある混合原子価錯体では、系全体の自由エネルギーが最も安定になるようにスピンと電荷が連動して起こる新しい型の相転移現象が期待される。実際、我々は、強磁性を示す鉄混合原子価錯体  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ) において、この物質が絶縁体であるにも関わらず 120 K付近で電子が $\text{Fe}^{\text{II}}$ から $\text{Fe}^{\text{III}}$ に一斉に集団移動する電荷移動相転移をメスバウアー分光法で見出した。また、光異性化分子であるスピロピランを対イオンとして導入した光応答性有機・無機複合錯体 $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $\text{SP} = \text{spiropyran}$ ) において、 $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  に紫外光を照射することにより、 $\text{SP}$ の光異性化を媒介として $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 層で電荷移動相転移が起こることをメスバウアー分光法により証明することができた。また、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  ( $\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$ ) では、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトで

起こる速いスピン平衡とFe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>間価数揺動の協奏現象をメスバウアー分光法により見出した。

この研究は、岡澤厚博士、榎本真哉博士、糸井充穂博士、小野祐樹博士、木田紀行博士、影澤幸一博士をはじめ多くの共同研究者との研究成果であり、ここに感謝を申し上げる。

#### 参考文献

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi and Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **120**, 165 (2001).
- [2] M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1198 (2006).
- [3] N. Kojima, M. Enomoto, N. Kida and K. Kagesawa, *Materials* **3**, 3141 (2010).
- [4] M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko and J. Yamaura, *Solid State Commun.*, **130**, 415 (2004).
- [5] N. Kojima, M. Itoi and Y. Miyazaki, *Current Inorg. Chem.*, **4**, 85 (2014).
- [6] T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima and M. Sorai, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **40**, 4716 (2001).
- [7] N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Okubo, M. Itoi, M. Enomoto, K. Kato, M. Takata and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 212 (2009).
- [8] N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Enomoto, M. Itoi and N. Kojima, *Polyhedron*, **28**, 1694 (2009).
- [9] K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto and N. Kojima, *Chem. Lett.* **39**, 872 (2010).
- [10] K. Kagesawa, Y. Ono, M. Enomoto and N. Kojima, *Polyhedron*, **28**, 1822 (2009).