

$\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ の熱異常の形が語るもの

研究紹介7では $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$, $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$, $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$ について転移エントロピーの大きさについて検討しアルキル基の役割について紹介しました. しかし, $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ (Figs. 1a & 2a)と $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ (Figs. 1b & 2b)では, 対応する相転移による熱異常の形が大きく異なっています. そこで, ここでは熱異常の形について考えてみたいと思います.

はじめに低温側の相転移について考えてみます (Fig. 1). $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ では, 室温相の格子の周期は配位子の乱れの3倍周期です (No.22, 研究紹介12, Fig. 1 参照). 低温相への相転移によって, 電子状態が変化し, 格子の周期は配位子の3倍周期から2倍周期に変わることが報告されています. 2倍 (あるいはより一般には偶数倍) という周期はこれより低温で系が非磁性になるには必須の条件です. この周期の変化が実現するためには, この相転移は連続的ではあり得ません. つまり, 一次相転移である必要があります. 実際, 鋭い一次相転移 (Fig. 1b) によって周期は一気に変わり, 配

子は室温相で一つの配座にある3分の2の錯体の半数がもう一方の配座に再配向します. 一方, $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ では, 室温ですでに非磁性であることが報告されていますので, 室温相の格子の周期は, 配位子の乱れの3倍周期と非磁性に必要な2倍周期の最小公倍数である6倍周期です. 電子状態が変わらない低温側への相転移は高次相転移なので (Fig. 1a), $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ のように低温相で室温相と全く異なった周期をとることは不可能です. これから, $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ では室温相で一つの配座のままでいる錯体が相転移によってもう一つの配座に移らないものと考えられます. つまり, $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ の低温側の相の格子の周期は6の倍数と予想できます.

高温相への相転移 (Fig. 2) は, $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ でも $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ でも一次相転移ですが, $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ の熱異常は低温側に大きな裾を持っています. この相転移では配位子の乱れと電子状態の両方の変化が起きています. 配位子の乱れによるエントロピーの値は, 裾の部分か

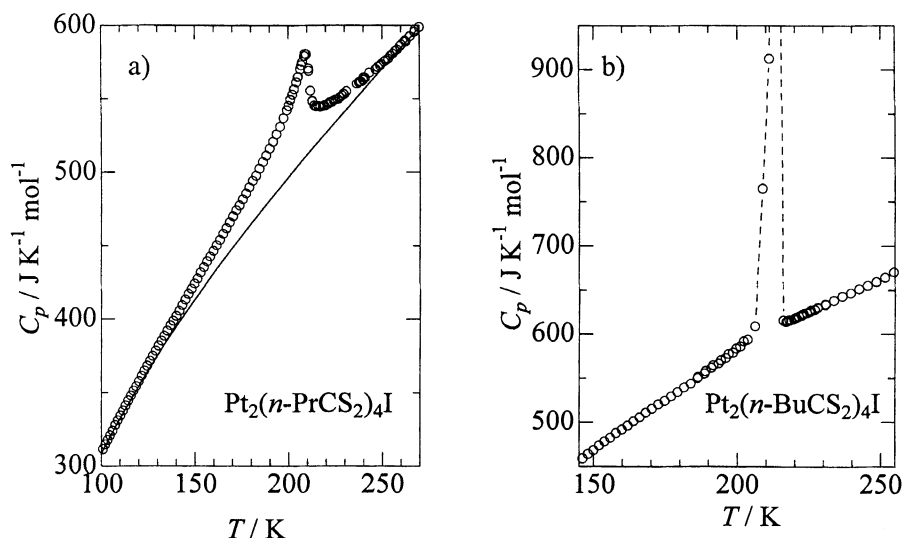


Fig. 1. Measured molar heat capacities (open circle) in the LT (MT)-RT phase transition region and the assumed normal heat capacities (solid curve) for a) $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ and b) $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$. The difference in the shape of the thermal anomaly is due to the different symmetry (periodicity) relations in $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ and $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$.

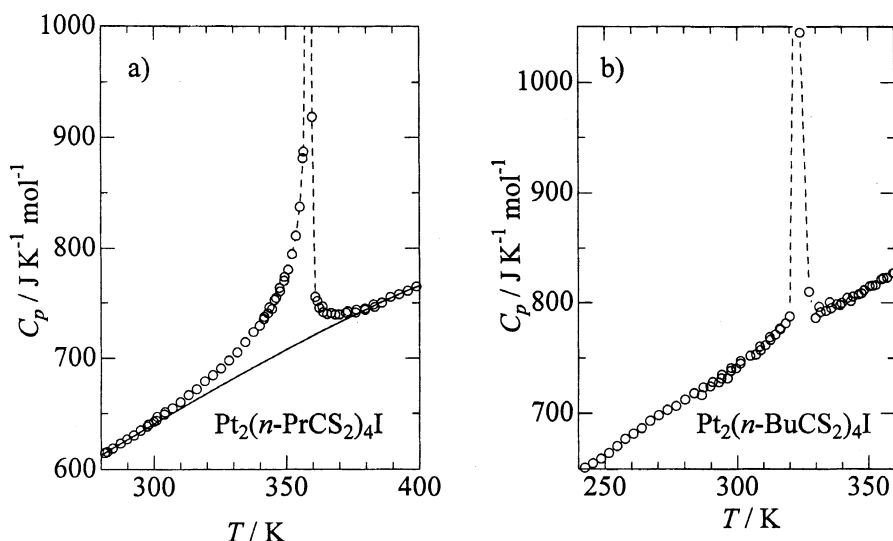


Fig. 2. Measured molar heat capacities (open circle) in the RT-HT phase transition region and the assumed normal heat capacities (solid curve) for a) $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ and b) $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$. While only the structural contribution is expected for $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$, there is additionally the electronic contribution in $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$. The structural contribution ($7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ according to the model described in the previous account) is larger than entropies corresponding to the low-temperature tail ($5.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) and the latent heat ($4.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), suggesting that the structural and electronic changes take place simultaneously in the tail region.

ら得られるエントロピー、一次相転移の潜熱から求められるエントロピーのどちらの値よりも大きくなっています。このことは、配位子の乱れの変化が裾の部分の温度と一次相転移の両方で起きることを示しています。一方、非磁性である室温から温度を上げると磁化率の値が徐々に増加していくことが報告されていて、電子状態の変化は裾の部分にあたる温度で起きていることがわかっています。つまり、一次相転移の低温側の裾に対応する温度で、配位子の乱れの変化と電子状態の変化が同時に起きていることがわかります。

これまで、MMX系についての研究において私達のもっぱら転移エントロピーの大きさだけ注目してきましたが、 $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ では、

熱異常の形から低温相の格子の周期や配位子の乱れの変化と電子状態の変化が同時に起きる様子について新たな情報を得ることができました。この意味で、今回の結果は熱容量の温度依存性に含まれる情報の豊富さを再認識させるものでした。

本研究は、姫路工業大学理学部の鳥海幸四郎教授、満身稔博士のグループとの共同研究です。
(池内賢朗、齋藤一弥)

発表

池内賢朗、中澤康浩、齋藤一弥、満身稔、鳥海幸四郎、徂徠道夫、日本物理学会春の分科会(草津)、27pZC-5 (2002)

Shape of Thermal Anomaly Tells Much: Comparison of $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ and $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$

Although similar changes occur in structural disorder, $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ and $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ exhibit largely different shapes in thermal anomalies at the corresponding phase transitions. Different symmetry relations is responsible for the difference in the LT (MT)-RT phase transition. The division of the transition entropy into the tail and latent contributions reveals an important aspect of the transition mechanism in $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$.

(by S. Ikeuchi & K. Saito)