

論文の内容の要旨

論文題目 **Mn-Feプルシアンブルー類似錯体の電子状態と電荷移動相転移**

氏名 **松田 智行**

1. 緒言

相転移物質は、基礎科学のみならず実用材料研究において重要な研究課題の一つである。構造相転移を示す物質では、協同効果により温度ヒステリシスを伴う場合があり盛んに研究が行われている。シアノ架橋型金属錯体は遷移金属イオンがシアノ基により3次元的に架橋されていることから強い協同効果が期待できる。当研究室では $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ プルシアンブルー類似体 (図1) が、75 K という大きな温度ヒステリシスを伴った熱的相転移現象を示すことを見出している。この相転移現象は、 Mn^{II} から Fe^{III} への電荷移動、および Mn^{III} 周りの協同的ヤーン・テラー効果に起因している。本研究では、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体を用いて、分光エリプソメトリーを用いてテラヘルツ帯の誘電特性について検討を行った。また、構造の柔軟性に着目し、熱的相転移の圧力効果について検討を行った。Rb イオン含有量を制御した $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 錯体および Cs イオンを導入した $\text{Cs}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 錯体を合成し、電荷移動型相転移の制御という観点から検討を行った。

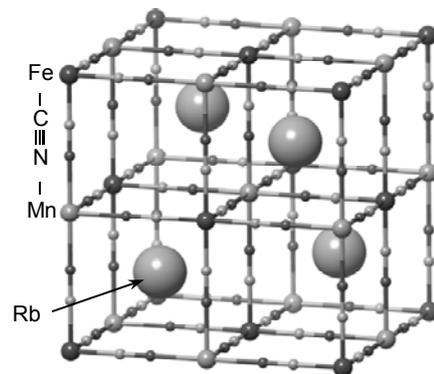


図1 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体の構造の模式図

2. $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体の誘電特性

[実験] 可視部 300 – 1000 THz の周波数領域における誘電率の測定はエリプソメトリーを用いて行った。

[結果と考察] 磁化率の温度依存性の測定から、高温相 (HT相) ($\text{Mn}^{\text{II}}(S=5/2) \square \text{NC} \square \text{Fe}^{\text{III}}(S=1/2)$) から低温相 (LT相) ($\text{Mn}^{\text{III}}(S=2) \square \text{NC} \square \text{Fe}^{\text{II}}(S=0)$) への電荷移動相転移を示した。分光エリプソメトリーによって測定した、293 K における可視部誘電率の虚部 (ϵ'') においては、高温相と低温相とで誘電率に大きな変化が観測された。(図2) テラヘルツ帯の

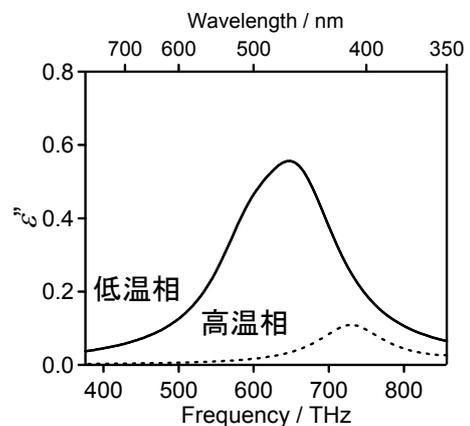


図2 THz帯における ϵ'' (293 K).

周波数領域における誘電率は、電子分極によるものであるため、この誘電率変化は低温相における $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ 間の IT バンドに起因すると考えられる。可視部エリプソメトリーを用いて、金属錯体の誘電率の検討を行ったのは本研究が初めてである。

3. $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体における圧力応答性

[実験] 磁気測定には超伝導量子干渉素子 (SQUID) を用いた。圧力の印加にはピストンシリンダセルを用い 2-プロパノールを圧力媒体として、静水圧下における磁化率の温度依存性の測定を行った。

[結果と考察] 圧力の印加に伴って転移温度の値は上昇し、 200 K/GPa という大きな圧力応答性が観測された。温度ヒステリシス幅 (ΔT) は増大する傾向が観測された。HT 相と LT 相の割合が $1/2$ となる温度、 $T_{1/2\downarrow}$ (HT 相 \rightarrow LT 相)、 $T_{1/2\uparrow}$ (LT 相 \rightarrow HT 相) および、 $\Delta T (\equiv T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow})$ は、 $(T_{1/2\downarrow}, T_{1/2\uparrow}) = (237 \text{ K}, 302 \text{ K})$ (大気圧), $(241 \text{ K}, 317 \text{ K})$ (50 MPa), $(248 \text{ K}, 329 \text{ K})$ (100 MPa), $(261 \text{ K}, 344 \text{ K})$ (150 MPa) と上昇した。400 MPa を印加した際には、室温において LT 相への相転移が観測され、HT 相から LT 相へスイッチング可能であることが示された。(図 3) ここで、 $T_{1/2\downarrow}$, $T_{1/2\uparrow}$ および ΔT の系統的な変化を熱力学的に検討した。HT 相と LT 相の自由エネルギー (G_i) は、エンタルピー (H_i) およびエントロピー (S_i) を用いて、 $G_i = H_i - S_i T$ ($i = \text{LT}, \text{HT}$) で表され、 $\Delta H (= H_{\text{HT}} - H_{\text{LT}})$ は $\Delta U (= U_{\text{HT}} - U_{\text{LT}})$ および $\Delta V (= V_{\text{HT}} - V_{\text{LT}})$ を用いて $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ と変化する。Slichter と Drickamer が提唱した平均場近似のモデル (式 1) を用いて検討を行った。

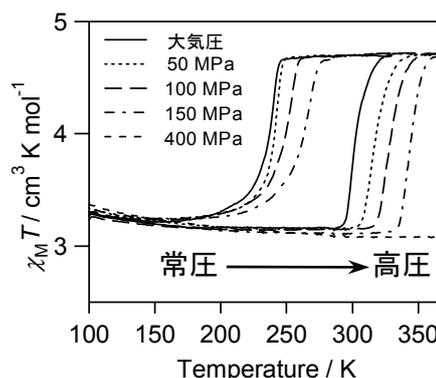


図 3 圧力下における磁化率の温度依存性

ここで、 $T_{1/2\downarrow}$, $T_{1/2\uparrow}$ および ΔT の系統的な変化を熱力学的に検討した。HT 相と LT 相の自由エネルギー (G_i) は、エンタルピー (H_i) およびエントロピー (S_i) を用いて、 $G_i = H_i - S_i T$ ($i = \text{LT}, \text{HT}$) で表され、 $\Delta H (= H_{\text{HT}} - H_{\text{LT}})$ は $\Delta U (= U_{\text{HT}} - U_{\text{LT}})$ および $\Delta V (= V_{\text{HT}} - V_{\text{LT}})$ を用いて $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ と変化する。Slichter と Drickamer が提唱した平均場近似のモデル (式 1) を用いて検討を行った。

$$G = x\Delta H + \gamma x(1-x) + T\{R[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] - x\Delta S\} \quad (\text{式 1})$$

ここで γ は HT 相と LT 相間の相互作用パラメータである。圧力により内部エネルギーが増加することによる相転移温度の上昇および ΔT の増大という実験結果を再現することができた。以上のように、圧力によって相転移温度の制御および、HT 相から LT 相へのスイッチングが可能であることが分かった。

4. $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 錯体における電荷移動相転移と温度ヒステリシス

[実験] $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(x+2)/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 錯体 **1-4** は、ヘキサシアノ鉄(III)カリウムと塩化ルビジウムの混合水溶液に塩化マンガンと塩化ルビジウムの混合水溶液を滴下することにより合成した。得られた錯体の物性評価には赤外吸収 (IR) スペクトル、粉末 X 線回折 (XRD) を用い、磁気測定には SQUID を用いた。

表 1 $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(x+2)/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 錯体の組成、および相転移温度.

錯体	組成式	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	$\Delta T / \text{K}$
1	$\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	225	300	75
2	$\text{Rb}_{0.94}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$	216	302	86
3	$\text{Rb}_{0.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.95} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$	189	283	94
4	$\text{Rb}_{0.73}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.91} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$	147	263	116

【結果と考察】原料水溶液の Rb 濃度に依存して表 1 に示す組成の異なる錯体 **1** - **4** が得られた。これらの錯体では Rb イオン含有量の減少に伴って Fe イオン含有量が減少し、チャージバランスが保たれている。XRD の結果、室温ではすべて立方晶系であり、Fe サイトに欠陥が生じ、Mn に水が配位した構造をとっていると推定される。

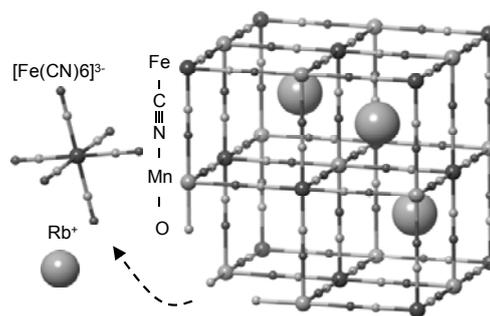


図 4 Rb_xMn[Fe(CN)₆]_{(x+2)/3}·zH₂O 錯体の構造の模式図 (格子水は省略)。

(図 4) 磁化率(χ)の温度依存性測定の結果、いずれの錯体においても可逆な相転移現象が温度ヒステリシスを伴って観測された。Fe サイトの欠陥増大に伴い、相転移温度の低下および、 ΔT の増大という系統的な変化が観測された。特に、錯体 **4** では $\Delta T = 116$ K という巨大な温度ヒステリシスが観測された。IR スペクトルの測定結果をもとに低温相の電子状態を見積もった結果、 $Mn^{III}/(Mn^{II}+Mn^{III})$ の値が 1.00 (**1**)、0.98 (**2**)、0.87 (**3**)、0.65 (**4**) であり、鉄サイトの欠陥量の増大に伴って、電荷移動量が減少していることが分かった。また、LT 相の結晶構造は、錯体 **1**、**2**、**3** においては正方晶系であった。これは、低温相における Mn^{III} のヤーン・テラー歪によるものであると考えられる。一方、**4** は立方晶系であった。この理由は、 $Mn^{III}/(Mn^{II}+Mn^{III})$ が小さいために、 Mn^{III} のヤーン・テラー歪の長軸が格子内で異方的にそろっていないためであると考えられる。

次に、 T_p および ΔT の系統的な変化を熱力学的に検討した。本研究では、欠陥の増大に伴って T_p が低下するので、 $Mn^{II} \rightarrow Mn^{III}$ の転化量の減少によって ΔH が減少したため、 T_p が低下したと考えられる。さらに、式 1 を用いて ΔH が減少した場合の ΔT についての検討を行った結果、相転移温度が低下し、 ΔT が増大するという実験結果を再現することができた。以上のように、ルビジウム含有量を低下させて鉄サイトに欠陥を作ることで、 ΔH をコントロールできるため、温度ヒステリシスを制御できることが分かった。

5. Cs_xMn[Fe(CN)₆]_y·zH₂O 錯体における電荷移動相転移

【実験】Cs_xMn[Fe(CN)₆]_y·zH₂O 錯体は、ヘキサシアノ鉄(III)カリウム (a mol dm⁻³) と塩化セシウム (b mol dm⁻³) の混合水溶液に塩化マンガン (a mol dm⁻³) と塩化セシウム (b mol dm⁻³) の混合水溶液を滴下することにより合成した。[(a , b) = (0.01, 1) (**5**), (0.02, 1) (**6**), (0.025, 5) (**7**), (0.02, 0.03) (**8**)] 物性評価には IR、XRD、及び SQUID を用いた。

【結果と考察】表 2 に示す組成の錯体 **5-8** について得られ、Rb イオンとは異なる組成領域の錯体を得られた。

表 2 Cs_xMn[Fe(CN)₆]_y·zH₂O 錯体の組成および $T_{1/2\downarrow}$, $T_{1/2\uparrow}$.

XRD 測定の結果
全て fcc の構造であることが分かった。**5-7** では、Cs イオン含有

錯体	組成式	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	$\Delta T / K$
5	Cs ^{1.78} Mn ^{II} [Fe ^{II} (CN) ₆] _{0.78} [Fe ^{III} (CN) ₆] _{0.22}	207	225	18
6	Cs ^{1.57} Mn ^{II} [Fe ^{II} (CN) ₆] _{0.57} [Fe ^{III} (CN) ₆] _{0.43}	190	231	41
7	Cs ^{1.51} Mn ^{II} [Fe ^{II} (CN) ₆] _{0.51} [Fe ^{III} (CN) ₆] _{0.49}	175	233	58
8	Cs ^{1.94} Mn ^{II} [Fe ^{II} (CN) ₆] _{0.21} [Fe ^{III} (CN) ₆] _{0.70} ·0.8H ₂ O	□	□	□

量が 1 を超えており、空隙の半分以上が Cs イオンで占められた構造の錯体が得られた。IR スペクトルの結果から、合成した段階で Fe^{II} イオンが最大で 0.78 含まれており電子状態を考慮した組成は Cs^I_(4x+3y-2)Mn^{II}[Fe^{II}(CN)₆]_x[Fe^{III}(CN)₆]_y·zH₂O となっていることが分かった。磁化率の温度依存性において、5 – 7 では高温相と低温相の間で温度ヒステリシスを伴う相転移現象を観測した。IR スペクトルの温度依存性により、この相転移現象は電荷移動を伴っていることを観測した。また、XRD の結果、高温相、低温相ともに立方晶系であったが、格子定数は低温相の方が小さくなる変化であった。つまり、本錯体では高温相における [Fe^{II}(CN)₆] サイトの存在により、電荷移動することのできるサイトが希薄になっていると考えられる。また、低温において構造は立方晶系であり、これは電荷移動することのできるサイトが希薄になったため、低温相における Mn^{III} の割合が少なく、ヤーンテラー歪がランダム化したためであると考えられる。低温相は極低温で強磁性を発現し、キュリー温度はそれぞれ、4.3 K (5), 5.0 K (6), 5.6 K (7) であった。一方、錯体 8 に関して磁化率の温度依存性を測定したところ、電荷移動相転移は示さなかった。XRD により格子定数の温度依存性を詳細に検討したところ、300 K から 20 K の温度領域で格子定数が変化しない、ゼロ熱膨張現象という特異な現象を観測した。(図 5) これは、加熱による膨張の効果と格子の横振動の励起による収縮効果との拮抗により説明できる。

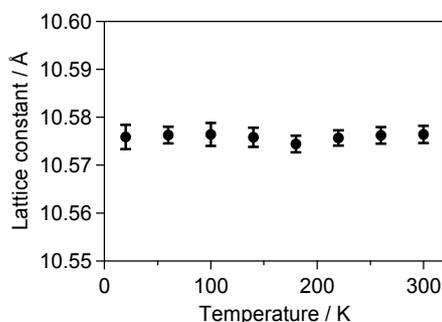


図 5 錯体 8 におけるゼロ熱膨張現象。

6. 結論

本研究では、電荷移動相転移現象を示す Mn-Fe プルシアンブルー類似体を用いて検討を行った。その中で、(i) RbMn[Fe(CN)₆]錯体が相転移に伴って大きな誘電率変化を示すこと、(ii) 圧力によって相転移温度の制御が可能であること、(iii) 組成制御によって相転移温度の制御が可能であること、および (iv) ゼロ熱膨張現象を示すことを見いだした。このように多様な物性および現象を示すことから実用的な観点からも非常に興味深い材料であることを示した。さらに、当研究室では最近、これらの得られた知見をもとに、組成制御による非線形の二次の光学効果の制御や、欠陥のある Rb_xMn[Fe(CN)₆]·zH₂O 錯体において強誘電・強磁性といった現象も観測してきており、これらの結果は本研究が意義深いものであることを示すものである。