

秩序—無秩序型の量子常誘電体 — 極低温熱容量でみたトンネル効果 —

代表的な混合原子価2核錯体として知られるビフェロセニウム陽イオンは、結晶状態において多彩な原子価状態を示します。この陽イオンに含まれる2個のFe原子は形式的にはそれぞれ2価と3価の状態にありますが、置換基の導入や結晶構造の違いによって、d電子が局在して動けない「局在原子価状態」や分子内電子移動によって両原子が等価となる「平均原子価状態」をとります。また結晶によっては温度上昇によって電子移動頻度が増加し局在原子価状態から平均原子価状態に相転移するものもあり、既に本レポートで紹介されています。今回は、4.2Kという極低温においても平均原子価状態にあるというジョードビフェロセニウム三沃化合物の熱容量測定とその誘電的性質について報告します。

この物質は図1のような単斜晶の結晶構造をもち、陽イオン中の二つのFe原子は等価です。また4.2Kでも ^{57}Fe メスbauer分光ではFe原子を見分けることができず、EPRでも単核のフェロセニウムイオン特有のg因子の異方性が観測されないことから平均原子価状態にあると考えられています。しかし赤外分光は陽イオンが対称中心をもたないことを示しているので、この平均原子価状態は決して電子が基底状態として非局在化している訳ではなく、双極小型の断熱ポテンシャル上で電子が赤外分光の時間スケールよりもゆっくりとFe原子間を行き来している動的な状態であることが判ります。この行き

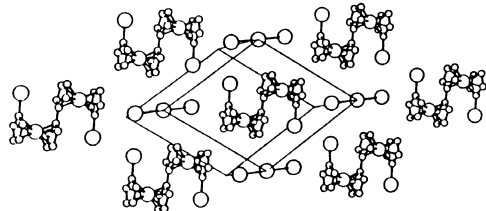


Fig. 1 Crystal structure of diiodobiferrocenium I_3 (after T. Y. Dong, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, and M. F. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 963 (1986)).

来の機構としては熱励起とトンネル移動の2通りが考えられますが、もし熱励起だけだったら冷却した時には周りの陽イオンとの相互作用で協同現象的に局在原子価状態へ移る筈です。トンネル移動が関与してくる場合は、分子間相互作用が十分に小さければ相転移を起こさず、かわりにトンネル分裂した基底準位間のSchottky型熱異常という形でエントロピーを吐き出す可能性があります。このいずれかを期待して $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍型断熱熱量計で80mK $\sim$ 25Kの熱容量を測定したところ、0.6Kを中心とするSchottky型熱容量異常が観測されました(図2)。この温度域で期待されるもう一つの熱異常、すなわち磁気秩序に付随する熱異常は0.2K以下に見えているので、これは明らかに陽イオンのパイロニック基底準位のトンネル分裂によるSchottky熱異常と同定できます。つまり、この物質は絶対零度まで平均原子価状態で存在するのです。熱異常が極大をとる温度から見積もったトンネル分裂幅は約 1 cm^{-1} で、これは電子移動頻度にして $0.7 \times 10^9\text{ s}^{-1}$ に相当します。これは赤外分光の時間スケール 10^{-12} s と ^{57}Fe のメスbauer分光の時間スケール 10^{-7} s の間に位置し、妥当な値と思われます。

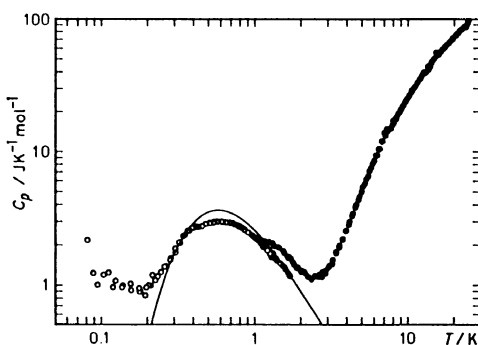


Fig. 2 Temperature dependence of the molar heat capacity of diiodobiferrocenium I_3 . The full curve shows the two-level Schottky anomaly with $\Delta E/k_B = 1.4\text{ K}$.

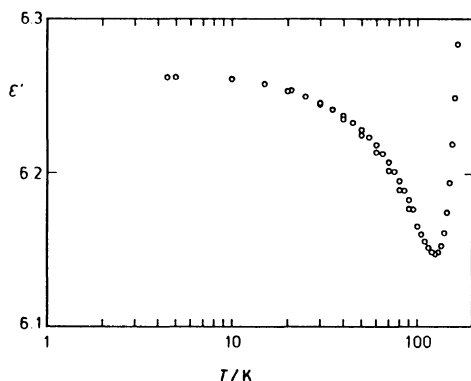


Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric constant of diiodobiferrocenium I_3 .

この物質は陽イオン中で電子がその位置を大きく移動していますが、これを一つの電気双極子が反転を繰返していると見ることもできます。するとこの物質は電場に対して常誘電体として振舞うものと期待されます。混合原子価系で誘電的性質を論じられているものとしてはVerway転移を示すマグネタイトが有名ですが、それ以外の研究例はあまりありません。そこでこの物質の誘電率測定を試みました(図3)。150 K以上では吸着水の誘電緩和が見えています。粉末試料を錠剤に成形して測定したためあまり確かなことはいえませんが、70 K以下では増加している傾向が認められ常誘電体を示唆しています。量子効果に阻まれて長距離秩序をもてない常誘電体を量子常誘電体と呼びますが、この物質もその一種といえましょう。よく知られている量子常誘電体は強誘電ソフトモードを伴う変位型のものですが、この物質は一定の大きさの双極子が反転を繰返している秩序・無秩序型の珍しい例です。

さて、量子揺らぎのために秩序化が妨げられているような系では、オーダーパラメーターに共役な外場を印加することにより長距離秩序を実現できることが知られています。典型的な例としては液体Heの結晶化、 $p\text{-H}_2$ のBSP転移、基底一重項磁性体の磁気相転移などがあります。変位型の量子常誘電体においても強誘電的不純物のドーピングや1軸性圧力の印加によっていわゆる量子強誘電相が得られていますが、この物質のような秩序・無秩序型の量子常誘電体で

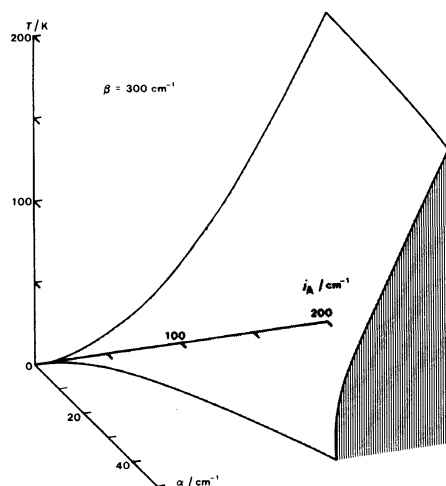


Fig. 4 The phase diagram derived from the Kambara-Sasaki theory. The shaded area stands for the ferrodistortive phase.

はどうなるかを神原・佐々木の平均場理論(T. Kambara and N. Sasaki, *J. Coord. Chem.*, 18, 129 (1988))による相図でみてみましょう。この理論では、陰イオンも混合原子価化学種であると考えて陽イオンのトンネル分裂 α に加えて陰イオンにもトンネル分裂 β を与え、更にこの結晶構造では陽イオンと陰イオンの間にだけ相互作用 j_A が働くと仮定しています。相図(図4)の網かけした部分が長距離秩序をもつ局在原子価状態を表していますが、トンネル分裂 $2\alpha = 1\text{ cm}^{-1}$ の時には相互作用 j_A が 12.3 cm^{-1} 以上あれば相転移することが判ります。通常、変位型の強誘電体の転移温度は静水圧をかけると低下し、秩序・無秩序型の強誘電体では逆に上昇するといわれていますが、秩序・無秩序型の本化合物では静水圧下で秩序化する可能性が期待できます。ただし、静水圧は相互作用 j_A のみならず α に含まれるFranck-Condon因子をも増大させるため、この点に関してはなお詳しい検討が望まれます。

参考文献

中野元裕, 徂徠道夫, D. N. Hendrickson, 第41回錯体化学討論会(岡山), 2B03(1991).