

プルシアンブルー型錯体の磁気的特性における金属イオン種の影響

プルシアンブルー型錯体 $X_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ ($X = Cs, Rb, K$) はアルカリイオン種を変えることによって異なる構造をとります。 $Cs_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ (Cs 塩) では一般的なプルシアンブルー型錯体と同じ面心立方構造をとりますが、 $Rb_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ (Rb 塩) と $K_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ (K 塩) は一般的な構造と異なった 3D ジグザグ構造をとります。アルカリイオン種のサイズを小さくしていくと $Mn-NC-Mn$ 角の歪みが大きくなり、また結晶内の空孔が大きくなると報告されています。これらの物質はフェリ磁性体として振る舞い、転移温度はアルカリイオン種のサイズを小さくしていくと上昇することが報告されています。このアルカリイオン種による依存性が単純に化学的圧力の効果によって理解できるかについてはよくわかっていません。今回我々は Rb 塩と Cs 塩の熱容量測定を行い、すでに行われた K 塩の熱容量測定の結果(2011 年熱学レポート研究紹介 20)と併せ結果を議論し、化学的圧力とフェリ磁性転移に関する関係を調べました。また、K 塩、Rb 塩と Cs 塩の高圧下磁化率測定を行うことによって、物理的圧力とフェリ磁性転移に関する関係を調べました。

Rb 塩、Cs 塩の熱容量については 5 K から 70 K の温度範囲で緩和法によって測定をしました。高圧下磁化率測定はダフニーオイル 7373 を圧力媒体とし、クランプ型圧力セルを用いて、100 mT 磁場下で、8 K から 80 K の温度範囲で常圧から 1.0 GPa の静水圧下で測定しました。試料は粉末状であったため、アルゴン雰囲気下にて約 1 mg のペレットを作製し両測定に用いました。

緩和法熱容量測定の結果、18 K (Cs 塩)、34 K (Rb 塩) にフェリ磁性転移に対応する熱異常が観測されました。各試料の転移温度よりも高温部分の熱容量を T^3 から T^{15} 項までの奇数項を用いたフィッティングによって格子熱容量を求め、全熱容量から差し引いて、磁気熱容量を求めました。その結果を Fig.1 に示します。アルカリイオン種が小さくなるにつれて、フェリ磁性転移に伴う熱異常の形がブロードになりながら転移温度が上昇していくことが観測できました。磁気熱容量から求めたフェリ磁性転移に関するエントロピーの温度依存性を Fig.2 に示します。すべての試料で転移エントロピーは $22.0 \pm 2.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。N で囲まれている M^{II} は high-spin 状態をとり $S = 5/2$ ($R \ln 6$) であり、C で囲まれている Mn^{II} は low-spin 状態をとり $S = 1/2$ ($R \ln 2$) なので、転移エントロピーは $R \ln 12$ ($= 20.65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) になると考えられます。今回の測定によって得られた転移エントロピーはこの値と近い値、すべての化合物でフェリ磁性転移のエントロピーに相当するものすべてを検出できていると言えます。よって、転移エントロピーの大きさがアルカリイオン種に依らないことが観測できたと考えられ、少なくともアルカリイオン種の変化はフェリ磁性転移の本質的な変化を生んでお

らず，主として化学的圧力の増減に関与していると推察できます．

高压下磁化率測定で得られた転移温度の圧力依存性を Fig.3 に示します．Cs 塩で 7.4 K / GPa ， Rb 塩で 11.8 K / GPa ， K 塩で 20.3 K / GPa という転移温度の高い圧力依存性を観測することができました．これはほかの報告されているプルシアンブルー型錯体の圧力依存性と比較するときわめて大きな値です．また，アルカリイオン種のサイズが小さくなるにつれて，転移温度の圧力応答性示大きくなることから，アルカリイオン種が小さくなることにより，より空孔の部分が大きくなったために物理的圧力への応答性が増したと考えられます．化学的圧力と物理的圧力によるフェリ磁性転移温度の変化は定性的に一致しており，整合していると言えます．

(杉本匡隆，中澤康浩)

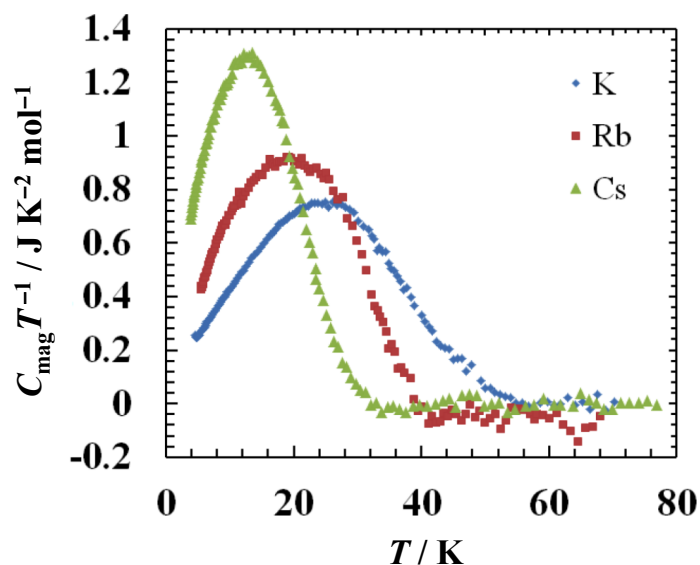


Fig.1. (color online) Temperature dependence of the magnetic heat capacity, C_{mag} , in $C_{\text{mag}} T^{-1}$ vs T plot of $X_2\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

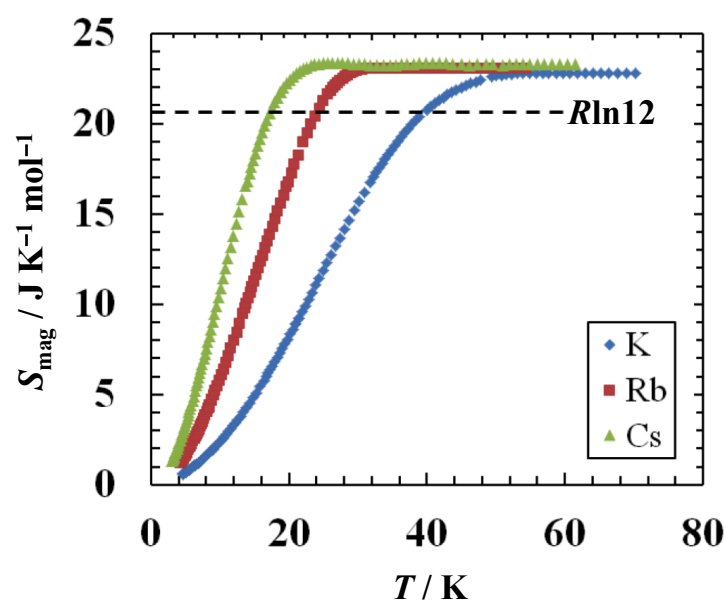


Fig.2. Temperature dependence of magnetic transition entropy, S_{mag} , of $\text{X}_2\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ($\text{X} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

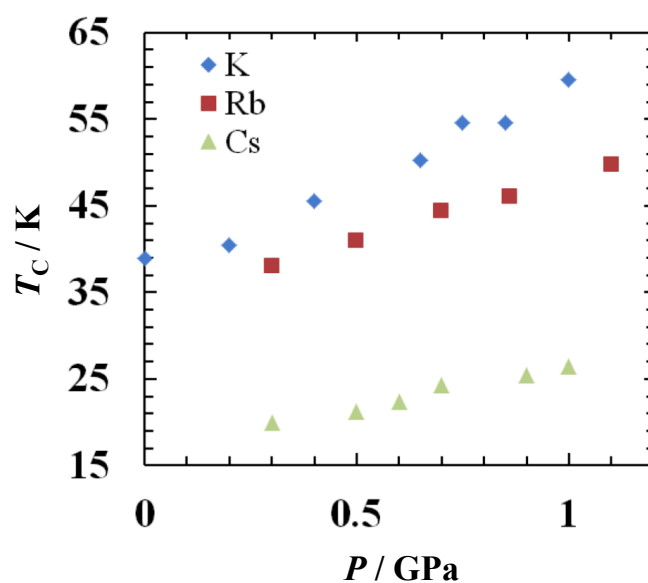


Fig.3. Pressure dependence of ferrimagnetic transition temperature, T_C , of $\text{X}_2\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ($\text{X} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) obtained under 100 mT.

発表

M. Sugimoto, Y. Kawamoto, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, J. G. Dasilva, C. M. Kareis, and J. S. Miller, the International Symposium on Structural Thermodynamics (Toyonaka) P-08 (2014)

