

高分解能固体 NMR による

RbMn[Fe(CN)₆]の電荷移動相転移の研究

(北大院・総合化学¹、北大院・理²) ○中西 匠¹ 丸田 悟朗² 武田 定²

<序論>

プルシアンブルー類似体 $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ は A(アルカリ金属、アルカリ土類金属元素)、M,M'(遷移金属元素)から成る化合物であり、磁性、材料分野などで広く研究されている。

本研究の対象であるプルシアンブルー類似体 $Rb_xMn[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ は 2002 年、大越らによって、構造相転移を伴う Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相) \leftrightarrow Fe(II)-CN-Mn(III) (低温相) 状態間の電荷移動によるスピンの相転移現象が報告されており、今日までにメカニズムの解明、光、圧力による相転移誘起や試料の組成比との関係などが研究されてきた。[1]

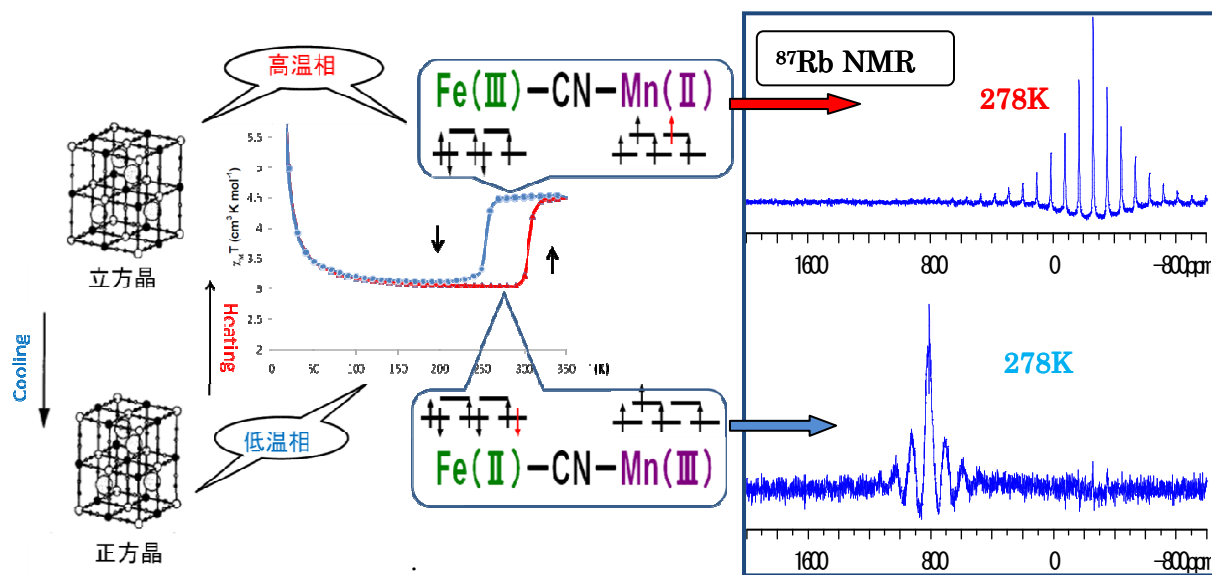


図1 RbMn[Fe(CN)₆]の相転移の様子と磁化率、各相における⁸⁷Rb NMR スペクトルの変化

本研究では高分解能固体 NMR による⁸⁷Rb NMR スペクトルを相転移温度周辺で測定し、高温相、低温相にて Rb 核上に誘起された電子スピンの密度から、Rb イオンを介する相互作用モデルを考察する。

<実験>

測定試料は沈殿法により合成した。CHN および ICP-AES 元素分析から、⁸⁷Rb NMR 測定用試料の組成式を Rb_{0.98}Mn[Fe(CN)₆]_{1.00} と決定した。また、相転移の有無、相転移温度を調べる目的で磁化率を温度範囲 5K~350K の間で測定した。

⁸⁷Rb NMR スペクトル測定は 7T の磁場(⁸⁷Rb の共鳴周波数 98MHz)の下、マジック角回転(MAS)法により 9kHz で粉末試料を回転させ、温度範囲 270K→210K、210K→350K、350K→290K 間を 20K 刻みで測定した。

<結果、考察>

合成した試料($\text{Rb}_{0.98}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1.00}$)の磁化率測定結果から図1のX-T-Tプロットを得た。

温度300K、260K付近での磁化率の急な変化は低温相、高温相間でのスピンの大きさの違いに由来しており、試料は相転移していることを示している。

磁化率測定で得た相転移温度に基づいて測定範囲を転移点付近の温度周辺に設定し、 ^{87}Rb NMRスペクトル測定を行ったところ、高温相、低温相とで異なる周波数でピークが確認された。

それぞれの状態における270Kでのスペクトルを図1に示す。高温相では-259.03ppmに鋭い共鳴線が、低温相では767.833ppmに幅広い共鳴線が観測され、それぞれ16本、6本のスピニングサイドバンドを伴っていた。

測定によって得られる等方性ピークの各温度でのシフトは、

$\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{F}} + \delta_{\text{dia}}$ (δ_{F} : 不対電子の寄与の項、 δ_{dia} : その他の項) の関係にあり、

$\delta_{\text{F}} \propto A\chi$ (A : 超微細結合定数、 χ : 磁化率)、 $\chi = C/T$ より、温度の逆数に対し等方性シフトをプロットすることで、超微細結合定数を求めることができる。

今回 ^{87}Rb 核に対して得られた高温相、低温相での等方性シフトを温度の逆数に対してプロットすると、互いに傾きの異なる直線(図2)が得られた。

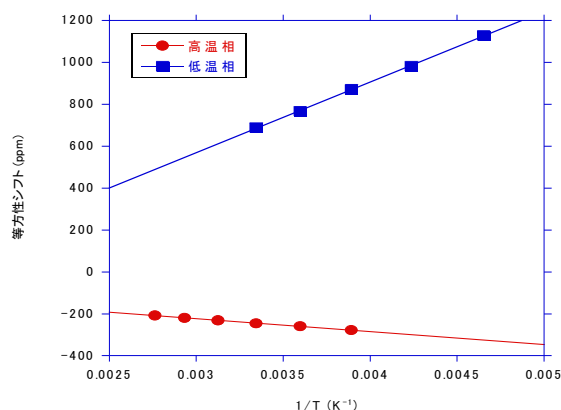


図2 等方性シフト-1/Tプロット

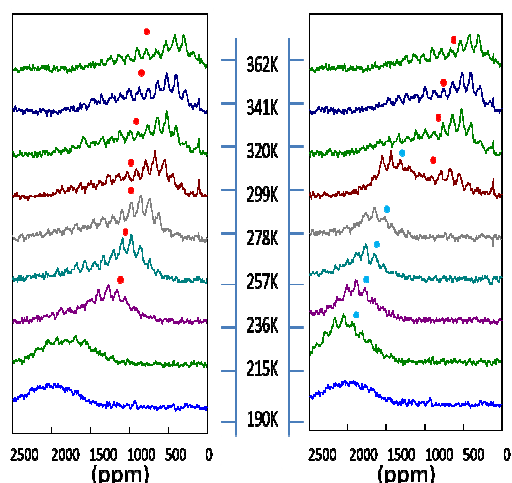


図3 ^{13}C NMR スペクトルの温度変化

それぞれの傾きが正と負であることから、Rb核上には高温相では下向き、低温相では上向きの電子スピンの誘起されている事が今回明らかとなった。試料中でのRbイオンを介した磁気的な相互作用については当日報告する。

また、本研究では ^{87}Rb NMRのほかに、 ^{13}C 同位体標識した試料を用いた ^{13}C NMRスペクトル測定も行っている(図3)。 ^{87}Rb と同様に観測されたスペクトルの周波数は低温相、高温相で異なる結果が得られた。 ^{13}C NMR、 ^{87}Rb NMRの結果を合わせて $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の高温、低温相での磁気的な相互作用モデルを当日報告する。

[1] Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, Masayoshi Utsunomiya, Mikiyoshi Mizuno, Masahiko Abe, and Kazuhito Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 106,10(2002)