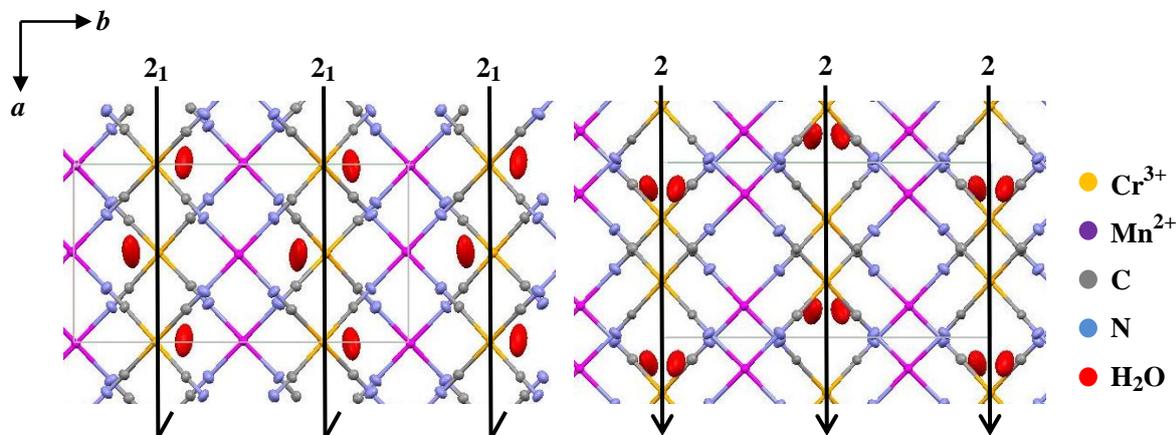


分子性磁性体 $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}((R)\text{-pnH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ の圧力下における構造変化(首都大院理工¹, 広大院理²) ○笹森幸太¹, 兒玉健¹, 藤田渉¹, 菊地耕一¹, 井上克也²

【はじめに】

分子性磁性体 $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}((R)\text{-pnH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ ($(R)\text{-pn}$ = (R) -1,2-diaminopropane), 通称 Green Needle ((R) -GN) は、分子性磁性体の中では比較的高い磁気相転移温度 $T_c = 38$ K でフェリ磁性を示す。室温常圧においては空間群 $P2_12_12_1$ に属する結晶構造をとっている (Fig. 1, Table 1)。この (R) -GN は、温度を上げると構造相転移と脱水を起こすという興味深い特色も有する。この構造変化に伴って磁性も大きく変化する。

最近我々は、この (R) -GN が圧力によっても構造変化することを見出した。 (R) -GN 単結晶を 25 kbar まで加圧した後、圧力を抜いて常圧に戻すと、元の構造とは異なる構造である加圧相へと変化する (Fig. 1, Table 1)。この加圧相は空間群 $P22_12_1$ に属する結晶構造をとっており、温度変化によって出現するいずれの構造とも異なっている。また常圧に戻しても元の構造へは戻らないという不可逆的な変化であり、その詳細な変化の機構には興味を持たれる。そこで本研究では、この圧力による構造変化の詳細な機構を明らかにすることを目的として、 (R) -GN の圧力下 X 線結晶構造解析を行った。

Fig. 1 (R) -GN の室温常圧相 (左)、加圧相 (右) の結晶構造

【実験】

加圧にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使い、Daphne 7373を圧力媒体とした。印加圧力は Ruby 蛍光法によってモニターした。X 線回折測定は MACScience DIP320V で行った。

【結果・考察】

3 kbar における構造解析の結果を Table 1 に示す。3 kbar においては室温常圧相と等構造であった。各軸、体積とも収縮しており、特に 2 次元シートが積層する方向である c 軸が最も大きく収縮していた。

Table 1 結晶学的データ

pressure	1bar	3kbar	> 25 kbar → 1 bar
formula	$C_9H_{15}CrMnN_8O_2$	$C_9H_{15}CrMnN_8O_2$	$C_9H_{15}CrMnN_8O_2$
weight	374.23	374.23	374.23
crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
space group	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P22_12_1$
$a / \text{\AA}$	7.6370(4)	7.6050(8)	7.7077(4)
$b / \text{\AA}$	14.5270(11)	14.519(5)	14.5536(8)
$c / \text{\AA}$	14.9470(9)	14.790(3)	14.8204(8)
$V / \text{\AA}^3$	1658.26(18)	1633.1(7)	1662.48(15)
Z	4	4	4
R	0.0465	0.0643	0.0327
	室温常圧相	室温常圧相	加圧相

3 kbar 以上の圧力下においては、反射点の c^* 軸方向へのブロード化が観測された (Fig. 3)。これは圧力下において、シート間方向である c 軸方向の周期性が低下したことを示唆する結果である。この反射点のブロード化の影響により、3 kbar 以上の圧力下における構造解析は困難となったが、各圧力下で得られた回折像から、室温常圧相と等構造であるという仮定の下に格子定数を算出した。格子定数の圧力依存性を Fig. 2 に示す。各軸、体積とも圧力増加とともにほぼ単調に収縮しており、ここでもシート間方向である c 軸の収縮が最も大きかった。

加圧相においては、空間群が $P2_12_12_1$ から $P22_12_1$ へと変化する。この変化に伴って、加圧相では消滅則の一部も変化し、 h 奇数の $h00$ 反射が観測される。加圧相への構造変化との関連を明らかにするため、この h 奇数の $h00$ 反射に着目し、圧力下における回折像をより詳細に調べたところ、8 kbar 以上の圧力下において h 奇数の $h00$ 反射が観測された (Fig. 3)。これは 8 kbar 以上の圧力下において、室温常圧相と加圧相が混在していることを示唆していると考えられる。加圧相は 25 kbar 以上まで加圧した後、常圧に戻すと出現するが、25 kbar 以上の圧力下においても反射点のブロード化が観測された。以上のことから、25 kbar 以上の高圧下でも単一の相とはならず、常圧に戻すときにはじめて単一の加圧相へ変化すると考えられる。

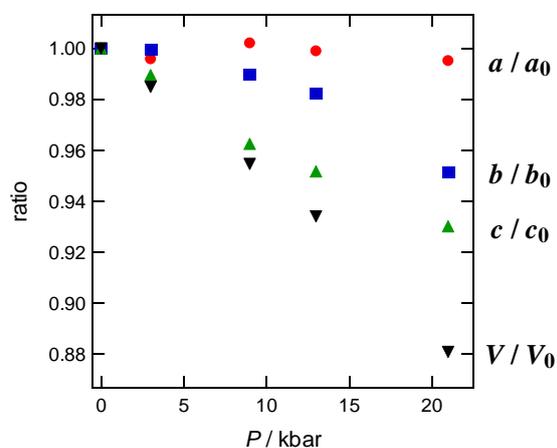


Fig. 2 格子定数の圧力依存性

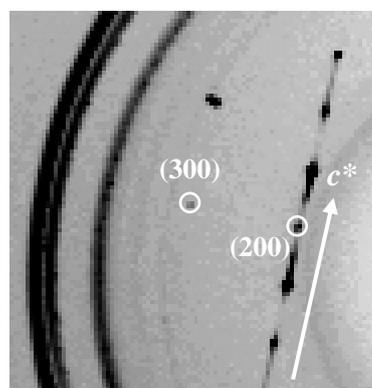


Fig. 3 8 kbar における回折像