

2P032

アルカリ金属イオンを介した

磁氣的相互作用に関する理論的研究

(北大院・理¹, 北大院・総合化学²) 丸田悟朗¹, 中西匠², 武田定¹

A Theoretical Study on the Magnetic Interaction via Alkali Metal Ions

(Hokkaido Univ.) Goro Maruta, Takumi Nakanishi, Sadamu Takeda

【序】 プルシアンブルー型錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の低温相である $\text{Rb}^{\text{I}}\text{Mn}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ は、スピ
ン $S=2$ のマンガン(III)イオン Mn^{3+} , 反磁性的ルビジウムイオン Rb^+ , および反磁性的フェ
ロシアン化物イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ からなる結晶である。結晶中では6個の窒素原子が八面体型に
マンガン(III)イオンを取り囲んでいて、4個のd電子を持つマンガン(III)イオンのヤーン-テ
ラー歪みのために、結晶のc軸方向のMn-N距離(2.27 Å)がab面内のMn-N距離(1.99 Å)
よりも長くなっている。晶系は正方晶系であり、マンガン(III)イオンが体心正方格子を組み、
ルビジウムイオンが四面体サイトの半分を、フェロシアン化物イオンが八面体サイトを占め
ている。

この物質の磁性の興味深い点は、磁性イオンであるマンガン(III)イオン間の距離が7 Å以上
と比較的長いにもかかわらず、マンガン(III)イオン間に強磁性的相互作用が働き、キュリー温
度 $T_c = 11 \text{ K}$ で強磁性相に転移することである¹。この強磁性的相互作用を伝える経路とし
ては、八面体サイトを占めているフェロシアン化物イオンを介する経路 Mn-NC-Fe-CN-Mn
に加えて、四面体サイトに位置するルビジウムイオンを介する経路 $\text{Mn}\cdots\text{Rb}\cdots\text{Mn}$ を考える
ことができる。実際、われわれは固体高分解能 $^{87}\text{Rb-NMR}$ 測定により、ルビジウムイオンに
マンガン(III)イオンと同じ向きの電子スピンの誘起されていることを見出しており²、このこ
とから $\text{Mn}\uparrow\cdots\text{Rb}\uparrow\cdots\text{Mn}\uparrow$ の形のスピンの分極機構による強磁性的相互作用が期待される。

¹ H. Tokoro et al., *Chem. Phys. Lett.* **388**, 379-383 (2004).

² 中西ら, 第6回分子科学討論会, 2P041 (2012).

本研究では、四角錐型モデルクラスター $A^I[(CN)_4Mn^{III}(\mu_2-Fe^{II}(CN)_6)_2Mn^{III}(NC)_4]$ (A^I はアルカリ金属イオン)について密度汎関数法に基づいた第一原理計算を行い、アルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用について考察した。計算結果を Rb-87, Cs-133 および C-13 NMR の実験結果と比較して計算モデルの妥当性を検証した後、アルカリイオンを介した相互作用とフェロシアン化物イオンを介した相互作用を比較し、これらの相互作用の向きと大きさについて議論する。

【結果と考察】四角錐型モデルクラスター $[Rb^I Mn^{III}_2 Fe^{II}_2 (CN)_{20}]^{9-}$ および四角形型モデルクラスター $[Mn^{III}_2 Fe^{II}_2 (CN)_{20}]^{10-}$ に対して UB3LYP/LanL2DZ で計算した、高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差 ΔE を表 1 に示す。この計算結果から、結晶の ab 面内（水平面内）の磁氣的相互作用のモデル計算では、Rb イオンの有無に依らず $J \sim +0.3 \text{ cm}^{-1}$ となることが分かり、実験値 $J_{\text{exp}} \sim +0.5 \text{ cm}^{-1}$ を良く再現する。すなわち、ab 面内の磁氣的相互作用が Fe を介した相互作用であることが計算から示された。それに対して、ac, bc 面内（垂直面内）のモデル計算では、Rb イオンがないモデルの磁氣的相互作用が有意に減少していた。この結果は、ac, bc 面内の磁氣的相互作用が Rb イオンを介した相互作用であることを示唆している。

しかしながら表 2 に示した電子スピン密度をみると、垂直面モデルクラスター $[Rb^I Mn^{III}_2 Fe^{II}_2 (CN)_{20}]^{9-}$ の計算結果の信頼性は低いことが分かる。 ^{87}Rb -NMR 測定によると Rb イオンに誘起された電子スピン密度が $7 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ であるのに対して、このモデルの計算結果は $81 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ と一桁大きくなっている。また、Fe^{II} 上の電子スピン密度は、ほかのモデル計算によるものと逆符号になった。

現在、より信頼性の高い計算結果を得るために、より大きな基底関数を用いて計算を行っている。当日は、セシウム塩のモデル計算の結果についても報告する。

表 1 高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差 $\Delta E/\text{cm}^{-1}$

	水平面内	垂直面内
Rb ⁺ あり	4.99	6.08
Rb ⁺ なし	5.23	1.33

表 2 電子スピン密度/a.u.

	Fe	Rb
水平面 Rb ⁺ あり	6e-3	4e-4
水平面 Rb ⁺ なし	7e-3	
垂直面 Rb ⁺ あり	-24e-3	81e-4
垂直面 Rb ⁺ なし	10e-3	
^{87}Rb -NMR		7e-4