

# 固体 NMR によるアルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用の研究

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

## Solid-state NMR studies of magnetic interaction mediated by alkali metal ion

(Hokkaido Univ.) ○Nakanishi, Takumi<sup>1</sup>; Maruta, Goro<sup>2</sup>; Takeda, Sadamu<sup>2</sup>

<序論>

プルシアンブルー型物質  $AM[M'(CN)_6]$  ( $A$ =アルカリ金属イオン, $M, M'$ =遷移金属イオン)は、含まれる金属イオン種の組み合わせにより、電荷移動相転移、光磁性現象など多彩な物性の発現が報告されている興味深い化合物群である。本研究の対象である  $AMn[Fe(CN)_6]$  ( $A=Rb,Cs$ )は、温度変化などにより、高温相  $Fe^{III}(S=1/2) - Mn^{II}(S=5/2) \leftrightarrow$  低温相  $Fe^{II}(S=0) - Mn^{III}(S=2)$ 間の電荷移動相転移を示すことが、2002年、2006年に大越らによって報告されている。[1][2]

また  $RbMn[Fe(CN)_6]$ 、 $CsMn[Fe(CN)_6]$ の低温相はそれぞれ 12K、5K にて強磁性転移を示す事が報告されている。しかし両化合物の低温相において  $Fe$  イオンはスピンを持たず、長距離を隔てた  $Mn-Mn$  間のスピンを揃える磁氣的相互作用経路に関して十分な理解はなされていない。これを明らかにするために、我々は  $RbMn[Fe(CN)_6]$ の固体高分解能  $^{87}Rb$  NMR スペクトル測定を行ったところ、 $Rb$  核上に  $Mn$  不対電子のスピンに由来する電子スピンの誘起されていることを見出した。

そこで本研究では図1のような  $Mn-A-Mn$  ( $A=Rb,Cs$ )という磁氣的相互作用が存在すると考え、種々の条件で  $CsMn[Fe(CN)_6]$ を合成し、 $^{133}Cs$  NMR スペクトル測定を行った。

得られた結果と  $^{87}Rb$  NMR 測定の結果を併せて、プルシアンブルー型物質におけるアルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用について議論する。

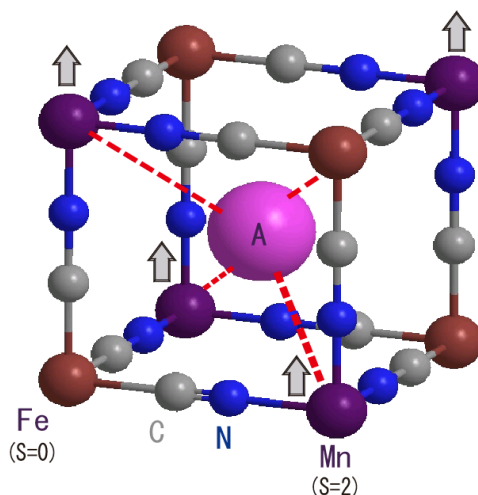


図1 アルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用モデル

### <実験>

測定試料  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{CsMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  は沈殿法により合成し、得られた試料の相転移挙動と相転移温度は磁化率測定と DSC 測定により確認した。

$^{87}\text{Rb}$  NMR スペクトル測定は、7T の磁場( $^{87}\text{Rb}$  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 290K→190K→350K→290K を 10K 刻みで測定した。

$^{133}\text{Cs}$  NMR スペクトルは、7T の磁場( $^{133}\text{Cs}$  の共鳴周波数 39MHz)の下、静止粉末試料に対して温度範囲 300K→140K→300K 間を 20K 刻みで測定した。

### <結果、考察>

$\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  における  $^{87}\text{Rb}$  NMR スペクトル測定の結果得られたスペクトルの最大ピーク位置を、高温相、低温相でそれぞれの相における測定温度の逆数に対しプロットしたものを図 2 に示す。

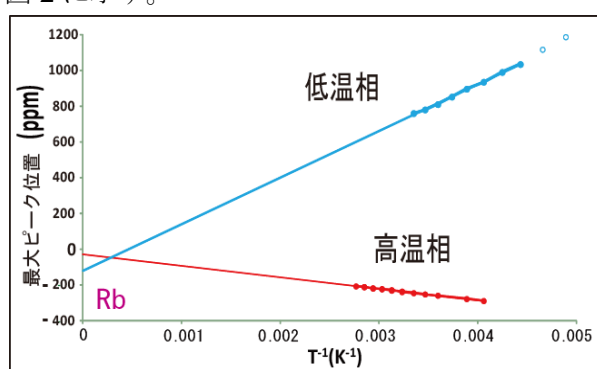


図 2  $^{87}\text{Rb}$  NMR スペクトルのシフトの温度依存性

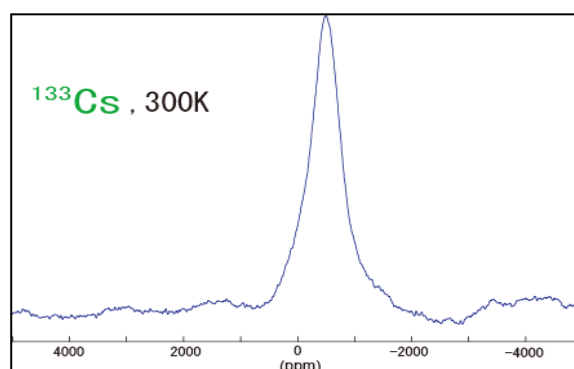


図 3  $\text{CsMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の  $^{133}\text{Cs}$  NMR スペクトル

得られた直線の傾きは遷移金属イオンの不対電子により Rb 核上に誘起されている電子スピンの向きを反映しており、低温相では正、高温相では負であることから、低温相では遷移金属イオンの不対電子に対し同方向、高温相では逆方向の電子スピンの向きが誘起されていることが分かる。

$\text{CsMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の  $^{133}\text{Cs}$  NMR スペクトル測定の結果、高温相のスペクトル(図 3)が 300K→240K の温度変化に対して、その最大ピーク位置が -530ppm → -830ppm と低周波数側にシフトする様子が観測された。高温相における  $^{133}\text{Cs}$  NMR スペクトルの温度依存性を図 4 に示す。

$^{87}\text{Rb}$  の結果と同様に、高温相では遷移金属イオンの不対電子のスピンの向きに対して逆方向の

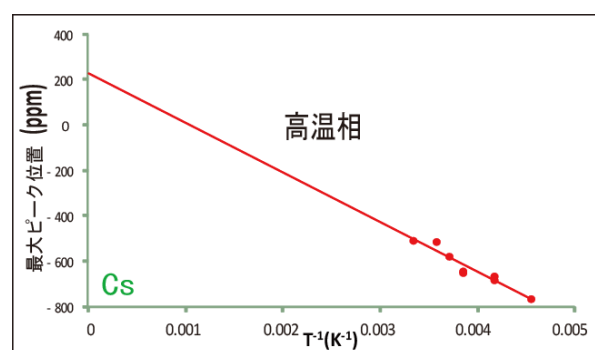


図 4  $^{133}\text{Cs}$  NMR スペクトルのシフトの温度依存性

電子スピンの向きが Cs 核上に誘起されていることが明らかとなった。さらに試料を冷却し低温相にすると、高温相と同じ測定条件では明確なピークは観測されなかった。この結果から、 $\text{CsMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  は高温相に比べて低温相側では Cs イオン周りの局所的な対称性が崩れていると考えられる。

[1] Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, Masayoshi Utsunomiya, Mikiyoshi Mizuno, Masahiko Abe, and Kazuhito Hashimoto, *J. Phys. Chem. B.* 106, 2423-2425, (2002).

[2] Tomoyuki Matsuda, Hiroko Tokoro, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi, *Dalton Trans.* 5046-5050, (2006).