

1P023

$A_2Mn[Mn(CN)_6]$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) の磁気特性における圧力の影響  
(阪大院理<sup>1</sup>, ユタ大<sup>2</sup>) ○杉本匡隆<sup>1</sup>, 坪広樹<sup>1</sup>, 中澤康浩<sup>1</sup>, Joel S. Miller<sup>2</sup>

The effect of the pressure of the magnetic properties of  
 $A_2Mn[Mn(CN)_6]$  ( $A=Cs, Rb, K$ )

(Graduate School of Science, Osaka Univ.<sup>1</sup>, Department of chemistry,  
Utah Univ<sup>2</sup>)

○M. Sugimoto<sup>1</sup>, H. Akutsu<sup>1</sup>, Y. Nakazawa<sup>1</sup>, Joel S. Miller<sup>2</sup>

## 1. 序論

分子性磁性体は、磁気モーメントをもつ有機ラジカルや開殻金属イオンを含む金属錯体からなり、同種分子から構成されても分子構造や配列の相違によって多様な磁氣的振る舞いを示すとともに、圧力や外場への敏感な応答性をもつことが知られている。分子性磁性体として広く研究されている物質群の一つである、プルシアンブルー型錯体は  $X_1A_m[B_n(CN)_6] \cdot aH_2O$  ( $X$ : アルカリイオン種、 $A, B$ : 遷移金属種) という組成から構成される。一般的に面心立方構造を持つ錯体であり、遷移金属イオン種の種類や組成比、アルカリイオン種を変えることによってバラエティーに富んだ組み合わせを作ることが可能である。このプルシアンブルー型錯体の一つとして  $A_2Mn[Mn(CN)_6]$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) が最近、ユタ大のグループで開発され広く研究されている。アルカリイオン種を変えることによって、サイズ効果により金属架橋のフレームを保持したまま、立方晶構造が系統的に歪み、その結果として磁気状態が変化する。イオン半径の大きい  $Cs_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$  ( $Cs$  塩)  $C$  の場合は歪がなく面心立方構造をとるが、 $Rb_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$  ( $Rb$  塩) と  $K_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$  ( $K$  塩) になるに従い歪が大きくなり、 $Mn-Mn$  間の距離が近づく。フェリ磁性転移温度は交流磁化率の結果から  $Cs$  塩では 22 K,  $Rb$  塩では 34 K,  $K$  塩では 38 K と  $Mn-Mn$  距離に応じて Ferri 磁性への転移温度が上昇する。<sup>[1]</sup> この三つの物質の低温での熱容量測定も行われており、イオン種を変えるに従い、転移に伴うエントロピーは保持したまま相転移ピークがブロード化することが報告されている。<sup>[2]</sup>

本研究は、歪と構造変位に敏感なこのプルシアンブルー型錯体  $A_2Mn[Mn(CN)_6]$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) に対して、圧力印加下での磁氣的な測定を行い、化学的圧力と物理的圧力の整合性に関する議論を行った。

## 2. 実験

実験には Quantum Design 社 SQUID 磁束計で使用可能な静水圧圧力セルを用いた。Cu-Be 製のピストンシリンダー内部にテフロン製の試料セルを入れ、最大で 1 GPa までの静水圧を加えることが可能である。圧力媒体としてダフニーオイル 7373 を入

れ密封し、常温での加圧後、SQUID 磁束計にとりつけた。冷却による圧力抜けがあるため、低温で鉛の超伝導転移温度を測定することによって圧力較正を行っている。粉末状の試料を測定するため、アルゴン雰囲気下にて約 1 mg のペレットを作製し、計量後、少量のエポキシで周囲を固めた後、セルに封入した。このセルを用いて、磁場条件下(0.01 mT)で、8 K から 80 K の温度範囲で静水圧を常圧から 1.0 GPa までかけて測定を行った。

### 3.結果および考察

K 塩の磁化測定の結果を図 1 に示す。図には磁場中冷却、ゼロ磁場冷却でのデータを示している。磁気転移の形成に伴う内部磁場の発生が磁場中冷却のカーブから見てとれる。常圧下でのデータは先の文献値や熱容量の転移温度とほぼ一致している。しかしながら、圧力の印加とともに磁気転移温度が大きく上昇することが見出された。ゼロ磁場冷却のカーブのピークも若干ブロード化しながらも上昇しており、圧力の印加とともに歪の増加と、磁気的な相互作用の増大が起こっていることが理解できる。この結果は、アルカリイオンのサイズによって示された化学圧力の変化と矛盾なく理解できる。K, Rb, Cs 塩の転移温度の圧力依存性を図 2 に示す。Rb, Cs 塩でも加圧とともにフェリ磁性転移温度は系統的に上昇する。Cs 塩で  $7.3 \text{ K GPa}^{-1}$ 、Rb 塩で  $11.8 \text{ K GPa}^{-1}$ 、K 塩で  $21.3 \text{ K GPa}^{-1}$  の値を観測した。アルカリイオン種が小さくなるほど、構造的な変容の余地が大きくなる、極めて大きな圧力依存性を示すことがわかった。これらの値は、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極めて大きな値であり、この物質系が歪にセンシティブな極めて特徴的なプルシアンブルー型錯体であることがわかる。当日は各試料の圧力下磁化率測定の結果を詳細に報告し、議論する予定である。

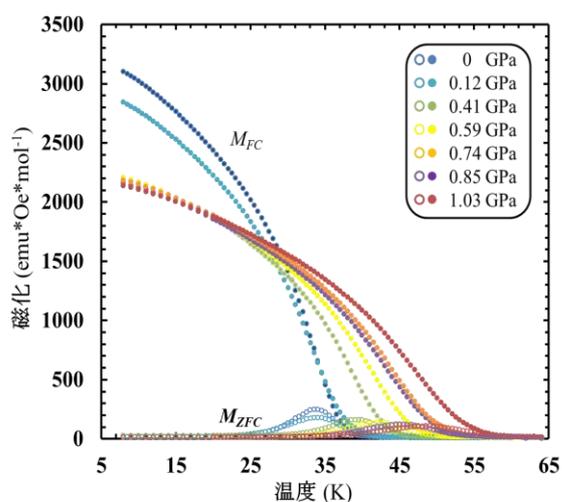


図 1: K 塩の磁化の温度依存性

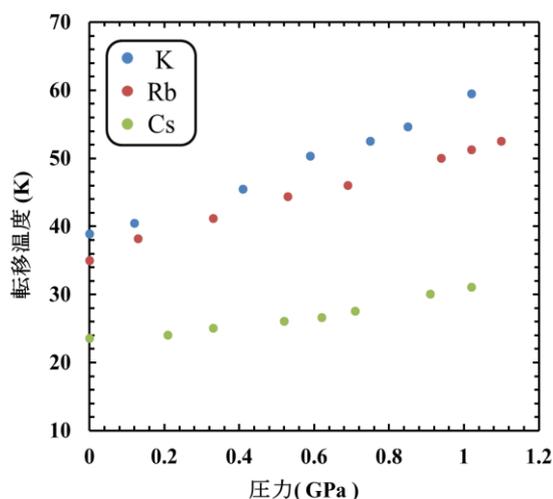


図 2: 各試料の転移温度の圧力依存性

[1] J.-H. Her, et.al : *Inorg. Chem.* **49**, 1524(2010)

[2] Y. Kawamoto, et.al : *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 016001(2014)