

RbMnFe(CN)₆ の光誘起相転移の XAFS

横山利彦¹, 所裕子², 大越慎一², 橋本和仁², 岡本薫³, 太田俊明³

¹分子研, ²東大先端研, ³東大理

yokoyama@ims.ac.jp

はじめに プルシアン類似化合物はさまざまな興味深い磁気特性を示すが、特に光誘起相転移による自発磁化の発現・消失などの現象は注目に値する。我々はこれまで Na_{0.4}Co_{1.3}Fe(CN)₆ [1], Cs_{0.8}Co_{1.1}[W(CN)₈](3-cyanopyridine)_{1.9} [2]の光誘起相の電子状態・局所構造を XAFS により検討してきた。RbMnFe(CN)₆系は、熱によるスピン転移を T_{c↓}=231 K (降温時), T_{c↑}=304 K (昇温時)で起こし、低温相は磁化率の小さい面心正方、高温相は磁化率の大きい *fcc* である[3]。さらに、T_c=12 K 以下では、強磁性転移があり、強磁性相は光照射 On/OFF により消磁/磁化の見事な応答性を示す。本研究では、この系の Mn, Fe, Rb-K 吸収端 XAFS を測定し、光誘起相の電子状態と低温相・高温相・光誘起相の局所構造を解析した。

実験 RbMnFe(CN)₆系低温相・高温相・光誘起相の Mn, Fe, Rb-K 吸収端 XAFS は、KEK-PF BL12C において測定した。光照射は Nd:YAG レーザー(CW, 532 nm)により行い、試料はなるべく可視光が透過するよう薄くし、30 K において可視光を照射しながら Lytle 検出器による蛍光収量法で測定した。低温相・高温相はそれぞれ 30 K, 300 K において透過・蛍光法の両方で測定した。

XANES 図 1 に Fe-K 吸収端 XANES の吸収端前の拡大図を示した。図中 で示したピークは Fe1s から 3d への遷移に対応している。30 K での RbMnFe(CN)₆ は光照射前にこのピークが 1 本であるが、照射後 2 本に分裂し、光誘起転移が生じていることがわかる。この分裂は結晶場分裂によるもので、図 1 に示した標準試料との比較から、低温相は Fe(II) *d⁶LS* (low spin, S=0), 光照射相は室温相と同じく Fe(II) *d⁶LS* (S=1/2)と結論できる。図 2, 3 に Mn-K 吸収端 XANES を示した。図 2 から光照射により大きな変化が生じ、光照射相はやはり高温相と酷似している。図 3 の吸収端前の拡大図では、図中 で示した概ね Mn1s から 3d への遷移に帰属できるピークが、光照射前では 2 本に分裂し、照射後 1 本となっている。この分裂は交換分裂によるもので、光照射前は Mn(III) *d⁴HS* (high spin, S=2)を示唆し、光照射後は高温相と

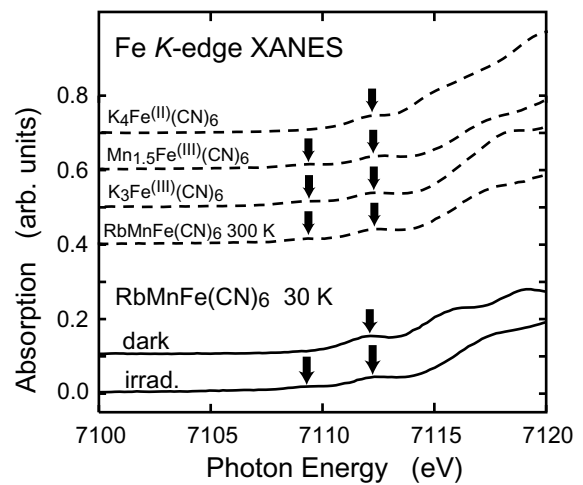


図 1 Fe-K 吸収端 XANES の吸収端前拡大図。↓で示したピークは Fe1s から 3d への遷移に対応している。

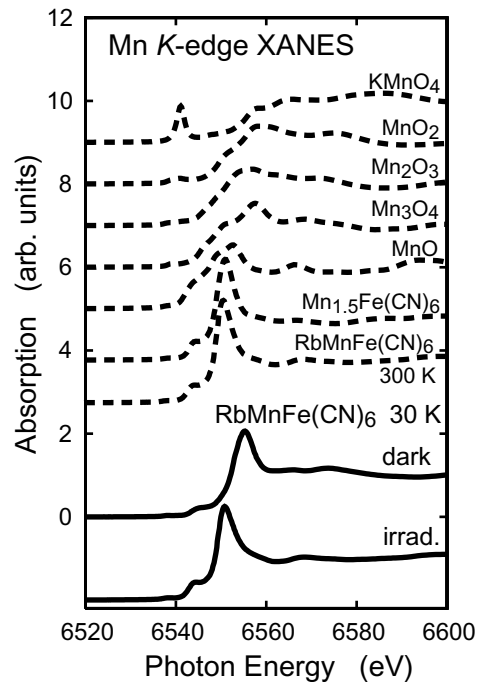


図 2 Mn-K 吸収端 XANES。

同じく Mn(II) d^5HS ($S=5/2$)であるといえる。低温相・高温相の XANES の結論は X 線発光分析の報告[4]と一致している。結局、光照射により Fe(II)から Mn(III)への電荷移動を伴うスピン転移が生じ、これは熱誘起と同じであると結論できる。

EXAFS Mn-K 吸収端の k^3 (k)とフーリエ変換を図4に示した。この系では定性的な構造は他のプルシアブルー化合物の類推から、Fe 周辺で $Fe(CN)_6Mn_6$, Mn 周辺で $Mn(NC)_6Fe_6$ であることがわかっている。したがって、概ね 1-2 Å のピークが Mn-N, 2-3 Å が Mn-C, 4-5.3 Å が Mn-Fe に対応している。高配位シェルが多重散乱のため強調されていることから、Mn-N-C-Fe がほぼ直線構造であることが確認できる。カーブ・フィッティングの結果を表 1 に示した。Mn は距離の異なる 2 種類のシェルがあった(配位数比を表中に示した)。

高温相は概ね距離の長い Mn-N 結合を形成し、II 価であるといえる。やや残った短い距離の寄与は低温相が若干混ざったと思われる。低温相は Mn(III) N_6 が Jahn-Teller 歪により、4 つの短い結合と 2 つの長い結合をもつと解釈される。Mn(III)の Jahn-Teller 歪は通常生じるものであり、これが X 線回折での正方歪の由来である。光照射相はやはり高温相と同一と思われる。また、Fe-Mn, Mn-Fe 距離は高温相・低温相とも格子定数の半分に対応している。いずれも XANES の結果を支持する。

論点 方法論的には XANES による Mn(II)/Mn(III)の同定と FEFF8 による Mn-K 吸収端 XANES シミュレーション(紙面の都合で割愛)を紹介するので、この点を特に議論したい。

文献

- [1] T. Yokoyama *et al.*, *Phys. Rev.* **B60**, 9340 (1999).
- [2] T. Yokoyama *et al.*, *Phys. Rev.* **B65**, 064438 (2002).
- [3] S. Ohkoshi *et al.*, *J. Phys. Chem.* **106**, 2423 (2002).
- [4] T. Iwazumi, S. Ohkoshi *et al.*, private communications.

表 1 EXAFS 解析による原子間距離(Å)。()内は誤差。

相	高温相	低温相	光誘起相
Mn short/long 配位数比	1.7 / 4.3	3.5 / 2.5	1.4 / 4.6
Fe-C	1.914(3)	1.897(4)	1.93(2)
Fe-N	3.045(4)	3.034(3)	3.05(1)
Fe-Mn (short)	5.02(1)	5.014(5)	NA
Fe-Mn (long)	5.26(1)	5.24(3)	NA
Mn-N (short)	1.964(9)	1.964(8)	1.92(2)
Mn-N (long)	2.221(6)	2.21(1)	2.190(9)
Mn-C (short)	3.13(2)	3.14(2)	3.11(6)
Mn-C (long)	3.38(1)	3.40(3)	3.35(2)
Mn-Fe (short)	5.00(2)	5.02(2)	5.09(60)
Mn-Fe (long)	5.28(1)	5.26(8)	5.29(8)

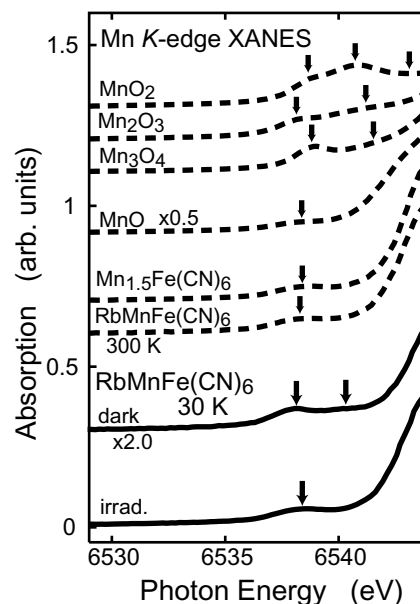


図 3 Mn-K 吸収端 XANES の吸収端前拡大図。↓で示したピークは概ね Mn1s から 3d への遷移に対応している。

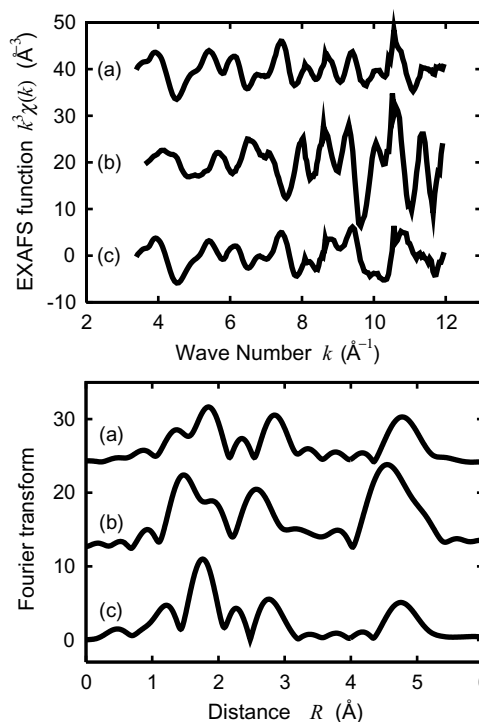


図 4 Mn-K 吸収端 EXAFS 関数 k^3 (k)とそのフーリエ変換:(a) 高温相, (b) 低温相, (c) 光照射相。いずれも蛍光法のデータ。