KCl-MnCl₂ 系常磁性融体の構造と物性

Structure and property of paramagnetic molten
system KCl-MnCl₂

中 村 哲 朗 (Tetsurō Nakamura)*

1. イオン性融体中での錯イオン形成

陽イオン K⁺ と陰イオン Cl⁻ とは、どちらも Ar¹⁸(3s²3p⁶) と同じ閉殻電子配置をもつ安定なイオンであるため、イオン結晶 KCl の融体は、その熱化学的諸量が結晶で求められたクーロン力と反撥力、それに分散力を考慮した計算機実験によって、およそ理解ができるほどの¹⁾、理想的なイオン K⁺ と Cl⁻ との混合系として存在している。

このような ACl (A: アルカリ金属) 融体に異種の塩化物 MCl₂ (M: 2価金属) を混合して行くとき、異種陽イオン M²⁺ と A⁺ とは、それぞれのクーロン力 $2/(\gamma_M + \gamma_{Cl})^2$ と $1/(\gamma_A + \gamma_{Cl})^2$ とを武器として陰イオン Cl⁻ の争奪戦を展開する。M²⁺ イオンのクーロン力がある限界値を越えるとき、陽イオン M²⁺ は常時数ケの Cl⁻ イオンを配位して M²⁺ を中心とする錯イオンを形成する。M²⁺ と Cl⁻ との間には、もはやクーロン力と異なる、伸びや曲げに対する復元力が生じて、その共有結合特有の赤外線吸収やラマン散乱が観測されるようになる。Fig. 1 は、組成 2ACl·MnCl₂ (A = Li, Na, K, Rb, Cs) の融体 (700°C) のラマン散乱スペクトルである²⁾。これらの融体中には、荷電粒子でできた固有振動数 $\nu_0 = 249 \text{ cm}^{-1}$ をもつ振動子 (錯イオン) が存在していることを示す。Fig. 2 には、これらの散乱線の半値幅 $\Delta\nu$ を、アルカリイオンの逆半径 $1/\gamma_A$ に対して描いてある。Mn²⁺ を中心とする錯イオンと A⁺ とはクーロン力で相互作用を行っており、イオン半径 γ_A の小さなアルカリイオンほど、ひどく錯イオンの振動状態を攪乱していることがわかる²⁾。

Table 1 に示されるように、X線回折による動径分布解析の結果は^{3), 4)}、これらの融体中に存在する錯イオンが四面体形の錯イオン $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ であることを示す。このような孤立錯イオン $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ の形成は、Mn-Cl 間に電子の再配列 (イオン結合から共有結合へ) があり、発熱を伴うことが、KCl 融体と MnCl₂ 融体との混合熱の測定により知られる⁵⁾。

* 東京工業大学工業材料研究所

Fig. 1. Raman spectra (Stokes line) of the isolated $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ion in the molten $2 \text{ ACl} \cdot \text{MnCl}_2$ ($\text{A} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) at 700°C .

2. 孤立錯イオンの形成と密度減小

この発熱による融体系の熱力学的安定化は、全体的なクーロン凝集力の局所的集中と中和現象（つまり5ヶの荷電粒子が合体して1ヶの大型陰イオン $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ となる）であるため⁶⁾、粒子間引力対数の減少により融体系全体としてのクーロン凝集エネルギーが減小する。これに伴ない、融体系のモル体積は増加し、密度（単位体積中

Fig. 2. $\Delta\nu$ versus $1/r_A$ relationship for the molten $2ACl\ MnCl_2$ ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), where $\Delta\nu$ is the fullwidth at half maximum and r_A is Ahrens radii (solid circles) or 8-coordinated Shannon radii (open circles) for alkali cations A^+ .

Table 1. Structures of melts from X-ray diffraction analysis^{3),4)}

Melt Composition	Temperature in °C	Mn - Cl Separation in Å	Coordination Number	Cl - Cl Separation in Å
MnCl ₂	680	2.51	4.0	4.10
2 LiCl MnCl ₂	595	2.50	4.0	4.08
2 KCl MnCl ₂	540	2.50	4.0	4.08
2 CsCl MnCl ₂ *	550	2.5	4.3	4.0

* unpublished data

の粒子数)や屈折率(単位体積中の総電子数)は減少する。Fig. 3 には KCl-MnCl₂ 系融体の屈折率を示した⁶⁾。孤立錯イオン濃度の高い組成で、加性性からのズレが大きい。

Fig. 4 は、実測された KCl-MnCl₂ 系融体中で、 $2N$ ケのイオンが占有する体積 V_{2N} と、簡単なモデル計算によるクーロン凝集エネルギー U_{2N} とを、 $2/3\ \text{MnCl}_2$ の

Fig. 3. Refractive index versus composition for the molten KCl-MnCl₂ system.

分率 α に対して描いたものである。 N がアボガドロ数であるときの体積 V_{2N} は、KCl ではモル体積に等しく、MnCl₂ ではモル体積の $2/3$ の値となる。融体の体積は、その体系の凝集エネルギーの大きさを反映する量であるが、互に異なる集団の間の凝集エネルギーと体積の評価をするには、同数の荷電粒子数を含む体系について行なう必要がある。組成 α の KCl- $2/3$ MnCl₂ 系融体、 $(1-\alpha)N \cdot \text{KCl} + \alpha N \cdot 2/3 \text{MnCl}_2$ についての凝集エネルギー U_{2N} の計算は次のように行なう。例えば

$\text{K}^+ - \text{Cl}^-$ 引力対について

$$(1-\alpha)N \left\{ (1-\alpha)N + \frac{4}{3}\alpha N \right\} \times \int \frac{(+1)(-1)}{\gamma_{\text{K-cl}}} dV,$$

K⁺-K⁺ 斥力対について

$$\frac{1}{2} (1-\alpha) N \{ (1-\alpha) N - 1 \} \times \int \frac{(+1)(+1)}{\gamma_{K-K}} dV, \dots\dots$$

などの、可能なすべての A-B イオン対についてのクーロンエネルギーを融体系の全体積について積分する。ここで積分は次のように簡略化する。(J はすべてのイオン対に共通)

$$(\text{重複数}) \int \frac{q_A q_B}{\gamma_{A-B}} dV = (\text{重複数}) \frac{q_A q_B}{\sigma_{A-B}} \int_{\sigma_{A-B}}^{\infty} \frac{dV}{\gamma} \equiv (\text{重複数}) \frac{q_A q_B}{\sigma_{A-B}} \cdot J$$

Fig. 4. The estimated Coulomb cohesive energy U_{2N} and the measured volume V_{2N} per 2N particles versus $2/3$ MnCl₂ fraction α in the molten 2N-particle system KCl- $2/3$ MnCl₂.

The formation of the isolated complex $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ reduces the cohesive energy and the density of the melts.

Fig. 5. Volume expansion coefficient β versus composition in the molten KCl-MnCl₂ system (700–900°C).

A-B イオン間の反撥力は最近接距離 σ_{A-B} として考慮されており、この σ_{A-B} の値にイオン半径の和や他の推定値を代入して、KCl-MnCl₂ 系融体のクーロン凝集エネルギーを近似計算したのが Fig. 4 である。融体が完全な成分イオン Mn^{2+} , K^+ , Cl^- に解離した状態の U_{2N} には加成則がほぼ成立し、また錯イオン $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ が形成される場合の U_{2N} は前者に比べて常に絶対値が小さく、 $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ と K^+ だけが共存する組成 $\alpha=3/7$ で最小を示す。この結果は実測の体積 V_{2N} とはほぼ対応している。Fig. 4 の中で、組成領域 $3/7 < \alpha < 1$ における U_{2N} の計算において、凝集エネルギー上、あまり差がないとみて $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, Mn^{2+} , K^+ の共存を仮定しているが、実際の KCl-2/3 MnCl₂ 系融体では、 α が $3/7$ より大きな組成では、 Cl^- イオン不足のため、孤立した $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ は存在し得ず、 $[\text{MnCl}_4]$ 錯イオン同士がその四面体の頂点を共有し合った連鎖構造をとるものと考えられる。Table 1 にも見られるように、純粋な MnCl₂ 融体の場合にも Mn^{2+} を中心とする四面体構造が基本となっていることは、連鎖構造の存在を暗示している³⁾。

このような $[\text{MnCl}_4]$ 錯イオンの連鎖構造（共有結合鎖）の存在は、孤立錯イオン固有のラマン散乱線 (Fig. 1) をブロードにし、長波長側へシフトさせる⁷⁾。また融体系の粘性を高めたり、Fig. 5 に示されるように熱膨張係数を小さくする。

3. 常磁性錯イオンの連鎖と磁氣的相互作用

錯イオンの中心金属イオンが特に常磁性イオンである場合には、錯イオン間の連鎖構造の有無が融体の常磁性モル磁化率 $\chi_M = C_M / (T + \theta)$ に独得な変化（連鎖が有れば $\theta \neq 0$ 、無ければ $\theta \approx 0$ ）をもたらすと考えられる。

常磁性イオン Mn^{2+} ($3d^5$, ${}^6S_{5/2}$) は、高温 1000°C でも電子スピン共鳴を起こすので、

Fig. 6. Paramagnetic Neel temperature θ versus composition in the molen KCl-MnCl₂ system.

高温融体の構造と磁氣的相互作用との関連を研究するのに好都合である。一般に結晶の強磁性体あるいは反強磁性体は、磁気変態点よりずっと高い温度までも強磁性的近接相互作用 ($\uparrow\uparrow$) あるいは反強磁性的近接相互作用 ($\uparrow\downarrow$) を残していて、それらの常磁性モル磁化率は次式で表わされる。

$$\chi_M = C_M / (T + \theta)$$

ここに C_M はキュリー一定数、 θ は常磁性キュリー温度と呼ばれ、磁氣的相互作用の強さを示す量であり、 $\theta=0$ ならば相互作用なし、 $\theta>0$ ならば強磁性的 ($\uparrow\uparrow$)、 $\theta<0$ ならば反強磁性的 ($\uparrow\downarrow$) 相互作用の存在を示す。

この事情が融体中でも成立するならば、MnCl₂ の濃度が小さく、[MnCl₄]²⁻ 錯イオンが孤立して存在する融体では $\theta \approx 0$ 、[MnCl₄] 錯イオンが Cl⁻ イオンを共有して連鎖構造をつくる組成の融体では $\theta \neq 0$ が期待される。実際 KCl-MnCl₂ 系融体について磁気天秤法で得られた θ の組成依存性は、Fig. 6 に示されるように、MnCl₂ で $\theta \approx -200\text{K}$ であり⁹⁾、融体中でも共有する Cl⁻ イオンを通じて Mn²⁺ イオン間の反強磁性的相互作用が存在することを示す。融体中の MnCl₂ 濃度が減少するにつれて、錯イオン間の連鎖も希薄になり、絶対値の θ は減小して零に近づいている⁹⁾。

Fig. 7 には KCl-MnCl₂ 系融体についての電子スピン共鳴吸収幅を組成に対して描いた⁹⁾。MnCl₂ モル分率 0.03 以下へ向っての吸収幅の急激な上昇は、Mn²⁺ イオン内の核スピン-電子スピン相互作用による。MnCl₂ のモル分率 0.1 から 0.3 へかけ

Fig. 7. Composition dependence of linewidth at half maximum in ESR absorption spectra for the molten KCl-MnCl₂ system.

The constancy of g -values for Mn^{2+} ion in the melts is also shown.

での吸収幅の増加は、孤立した $[MnCl_4]^{2-}$ 錯イオン間の双極子間遠隔相互作用による、dipole-broadening の現象に対応し、モル分率 0.3 から 1.0 へかけての吸収幅の減少は、 $[MnCl_4]$ 錯イオン間に連鎖構造が生長し、 $Mn^{2+}-Cl-Mn^{2+}$ 共有結合橋を通じての近接的超交換相互作用 (Cl^- を通じての Mn^{2+} イオン間の coherent な電子交換) が顕著になるために起る exchange-narrowing の現象に対応すると理解される。

文 献

- 1) Woodcock, L. V.: Chem. Phys. Lett., **10**, 257 (1971).
- 2) Tanemoto, K. and Nakamura, T.: Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 2161 (1978).
- 3) Ohno, H., Furukawa, K., Tanemoto, K., Takagi, Y. and Nakamura, T.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **74**, 804 (1978).
- 4) Takagi, Y., Nakamura, T., Sata, T., Ohno, H. and Furukawa, K.: J. Chem.

- Soc. Faraday Trans. I, **75**, 1161 (1979).
- 5) Papatheodorou, G. N. and Kleppa, O. J.: J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1249 (1971).
 - 6) Tanemoto, K., Takagi, Y. and Nakamura, T.: Jpn. J. Appl. Phys., **15**, 1637 (1976).
 - 7) Tanemoto, K. and Nakamura, T.: Chem. Lett., 351 (1975).
 - 8) Tanemoto, K., Nakamura T. and Sata, T.: Chem. Lett., 911 (1973).
 - 9) Tanemoto, K. and Nakamura, T.: Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 1561 (1978).

(1979年12月1日受理)