論文紹介

Direct Observation of Short-Range Structural Coherence During a Charge Transfer Induced Spin Transition in a CoFe Prussian Blue Analogue by Transmission Electron Microscopy

M. ITO¹⁾, T. JIKE¹⁾, D. NISHINO-HAMANE²⁾, S. UDAGAWA¹⁾, T. TUDA³⁾, S. KUWABATA³⁾,
K. BOUKHEDDADEN⁴⁾, M. J. ANDRUS⁵⁾ and D. R. TALHAM⁵⁾

¹⁾ Division of Physics, Institute of Liberal Education, Nihon University School of Medicine

²⁾ Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

³⁾ Graduate School of Engineering, Osaka University

⁴⁾ Groupe d'Etudes de la Matière Condensée, UMR 8635, CNRS-Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

⁵⁾ Department of Chemistry, University of Florida

J. Am. Chem. Soc. 2015; 137: 14686-14693.

電子顕微鏡を用いた CoFe プルシアンブルー類似体の電荷移動スピン転移における ドメイン成長の直接観測

糸井充穂, 地家豊治, 浜根大輔, 宇田川誠一, 津田哲也, 桑畑 進,
K. Boukheddaden, M. J. Andrus, D. R. Talham

序

Co と Fe 原子がシアノ基 (CN) を介して交互に配列し NaCl 構造をとる CoFe プルシアンブルー類似体 (CoFe-PBA) は、可視光を照射すると Co-Fe 原子間の電荷移動を伴ったスピン転移 (電荷移動スピン転移: Charge Transfer Induced Spin Transition) を起こす。この物質は光誘起磁気転移を起こすスイッチング分子磁性体である他に、蓄電池の正極活性物質や放射性 Cs の吸着など、単純な構造にもかかわらず多様な物性を示すために、工業・産業の分野においてポテンシャルの高い素材として注目を浴びている。我々は X 線構造解析では見ることのできない CoFe-PBA の電荷移動スピン相転移に伴う局所構造変化を、イオン液体を用いた TEM (透過型電子顕微鏡: Transmission Electron Microscopy) を用いて原子レベルで直接観測し、電荷移動スピン相転移によって形成されるドメインの分布や成長の可視化を試みた。

実験方法

親水性のイオン液体 7 種類と疎水性のイオン液体 2 種類を用いイオン液体とサンプルの反応性は透過型電子顕微鏡 JEM-1200EX II で確認した。平均サイズが約 135 nm の CoFe-PBA ($K_{0.3}Co[Fe(CN)_6]_{0.77} \cdot nH_2O$) ナノ試料の表面に、微量のイオン液体を薄くコーティングする。CoFe-PBA は絶縁体で且つ錯体内に結晶水を内包しているため電子線に弱く、今まで鮮明な TEM 画像を得ることが難しいとされていたが、Choline Lactate (CL: $[(CH_3)_3NC_2H_4OH][CH_3C(OH)CO_2]$) を用いると安定して TEM 観測ができることを突き止めた。低温 TEM 測定には JEM-2010F と JEOL 社の Liquid He cooled specimen holder を用い、温度範囲 210K–300K で CL をコーティングしたサンプルの TEM 観測を行った。TEM 画像解析には imageJ および Matlab (自作プログラム) を用いて Co/Fe 原子位置、距離およびドメインの大きさを計算した。

結果および考察

電荷移動スピン転移では約 200K–250K の間でヒステリシスが観測される。この相転移では、低温相スピン状態 $Fe^{II}(S=0)-Co^{III}(S=0)$ (Co-Fe 距離は短い) $\rightleftharpoons$ 高温相スピン状態 $Fe^{III}(S=1/2)-Co^{II}(S=3/2)$ (Co-Fe 距離は長い) に移り変わると同時に CoFe 格子が伸縮する。

室温での CoFe-PBA の TEM 像でチェッカーボード状の Co-Fe 原子の配列が確認された。画像解析より Co/Fe 原子位置を定め、室温での Co-Fe 間距離の統計を取ると 4.5 Å–4.9 Å の正規分布が得られた。また K^+ イオンと $Fe(CN)_6$ が欠損することによってできる格子欠陥がランダムに観測された。次に 210K–300K の昇温過程で TEM 像を撮影し、画像解析から Co-Fe 距離の統計の温度変化を求めた。低温の 235K の Co-Fe 距離は概ね 4.2–4.6 Å

に広がった正規分布となるが、実格子上には $4.6 \text{ \AA}$ 以上の高温相スピン状態の長い Co-Fe 距離をもつ小集団 (CSD: Coherent Short Domain) がランダムに且つ不規則な形で複数観測された。このドメインに含まれる平均 Co-Fe 原子数は 26 個 ($534.5 \text{ \AA}^2$) であった。次に 250K では、高温相スピン状態によるドメインの大きさは広がり (平均 Co-Fe 原子数は 373 個, $7744 \text{ \AA}^2$) Co-Fe 距離の分布は $4.3\sim 4.7 \text{ \AA}$ にシフトした。更に室温になると相転移は終わり、平均 $4.7 \text{ \AA}$ の格子に戻る。235K での CSD の出現は、ランダムな格子欠陥が相転移中の構造変化に弾性歪みを起こし、温度変化中に高温相スピン状態が欠陥付近でトラップされ、低温で安定に存在したためと考えられた。同時にこの格子欠陥は弾性相互作用を弱くするので高スピンドメインの成長伝搬を阻む。

以上、我々はイオン液体を用いた TEM 観測により、CoFe-PBA の電荷移動スピン転移に伴う局所構造を定量化し可視化することに成功した。これは金属錯体の電子顕微鏡観測にイオン液体を用いることで原子レベルでの直接観測・画像解析が可能になった初めての例である。

文 献

- 1) Itoi M, Maurin I, Varret F, Frye F A, Talham D R, Chernyshov D, and Boukheddaden K. When local deformations trigger lattice instability: Flow diagram investigations for photoinduced and quenched metastable states in a Prussian blue analog. *Phys Rev B* 2013; **88**: 094104.
- 2) Chong C, Itoi M, Boukheddaden K, Codjovi E, Rotaru A, Varret F, Frye F A, Talham D R, Maurin I, Chernyshov D, and Castro M. *Phys. Rev B* 2011; **84**: 144102.