

低温法により得られる平面型鉄酸化物*

—メスバウア分光の視点から—

京都大学人間・環境研究科

林 直顕

京都大学理学研究科

陰山 洋

(2009年10月20日受理)

1. はじめに

固体物理学は、超流動、超伝導、巨大磁気抵抗、量子ホール効果などの魅力溢れる物性を明らかにする学問であり、その主役は、「もの」(物質)である。新物質の発見は、これまでにない全く新しい物性を拓く可能性を秘めているし、新しい理論に触発されて実験家が物質探索をすることもある。しかしながら、理論家が想定する状況をそう簡単にできるほど世の中は甘くない。現在、固体物理で用いられる物質の多くは、高温反応によって得られる無機酸化物、金属間化合物であるが、狙った構造を新しく作るというよりは、既に合成され、構造が知られている物質の物性が調べられているケースがほとんどである。実際に物性研究の題材として、ペロブスカイト、スピネル、パイロクロアといった鉱物名で呼ばれる遷移金属酸化物が昔から現在に至るまで主役で有り続けている。

有機化学者や錯体化学者からは、固体物性の対象物質は何百年も前から知られている古い物質であるといった皮肉が聞こえてくる。確かに、20世紀は石油の時代と言われ、石油化学をもとに有機化学はめざましく発展し、我々の生活を豊かにした。しかし、機能性材料に目を向けると、未だに我々の身の回りは様々な無機化合物で溢れている。光学材料、センシング材料、磁性材料、電池活物質、固体触媒材料、誘電材料など、機能性材料の主役は無機物質といってよいだろう。一つだけ特長をあげるなら、無機物には有機物にはない構造の堅さ、安定さがある。したがって、無機物において根源的に新しい構造を得ることができれば、革新的な機能性をもたらす可能性がある。

筆者の1人(陰山)は現在、高温反応に低温反応を組み合わせた二段階の合成によって、新しい無機酸化物の開拓を行っている。この手法は、従来型の高温反応では絶対に得られない準安定相が得られるだけでなく、狙った構造を設計することが“原理的”には可能である。低温反応としては、イオン交換反応、インターカレーション(挿入)反

* 本稿は、編集部の方から特別にお願いして執筆していただいた記事である。

林 直顕、陰山 洋

応、デインターカレーション（離脱）反応などがある．その過程で、珍しい局所構造をもつ鉄酸化物を合成することに成功した．具体的には、高温反応によって得られるありふれたペロブスカイト型鉄酸化物（前駆体）に対し、低温反応を行うことで酸素を部分的にデインターカレートし、平面正方配位をもつ一連の新物質を得ることに成功した[1-4]．局所構造が珍しいという構造化学としての面白さだけではなく、その局所構造に起因した非常に面白い物性を呈することがわかってきた．これらの現象解明に決定的な役割を果たしたのがもう1人の筆者（林）が専門とする鉄のメスバウア効果である．本稿では、新しい鉄酸化物の合成を述べるとともに、メスバウア効果を中心とするとして構造、物性の特徴を解説する．

2. 低温還元反応

2002年に英国の M. Rosseinsky らは、層状ペロブスカイト構造のコバルト酸化物 LaSrCoO_4 に対し、水素化カルシウム CaH_2 を低温還元剤として用いることにより、前駆体 (LaSrCoO_4) の構造骨格を壊さないまま、 $\text{LaSrCoO}_3\text{H}_{0.7}$ を得ることに成功した (図1) [5]． $\text{LaSrCoO}_3\text{H}_{0.7}$ では、面内の酸素原子が一次元状に取り除かれ、その欠陥位置の70%が水素原子で置換されている．この物質中では水素が水素化物イオン H^- として存在すると考えられている．したがって、水素化カルシウムは酸素を取り除く還元剤としての役割と、水素化物イオンの供給剤としての2つの役割を担っている．この発見に刺激を受け、筆者ら研究グループでは、他の遷移金属酸化物に対し、この低温還元法を適用することによって、(1) 母物質中の酸素を通常の還元法よりも多く取り除くこと、(2) これにより生じた酸素欠損に水素化物イオンを導入すること、この2つを目標として合成を開始した．

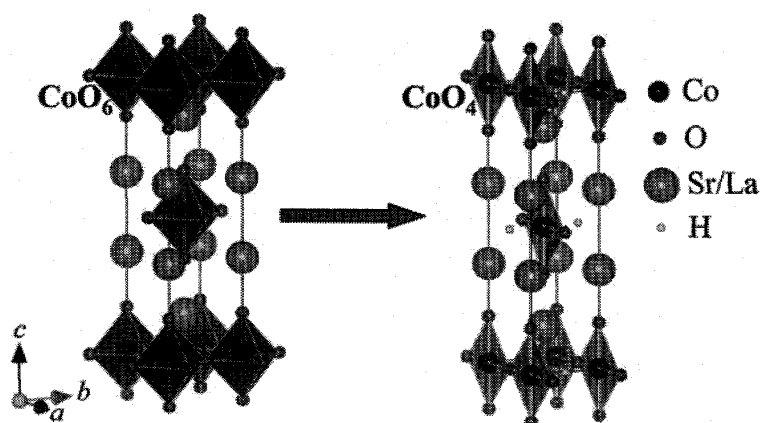


図1 LaSrCoO_4 と、 CaH_2 との反応により合成された $\text{LaSrCoO}_3\text{H}_{0.7}$ の構造． CoO_6 八面体の b 軸方向の頂点にある酸素イオンが、還元後に水素イオンに置き換わっている．

3. メスバウア効果

実験結果に移る前に、メスバウア効果の原理とこれにより得られる情報について簡単に紹介する。メスバウア効果とは、 γ 線の入射により引き起こされる原子核への無反跳共鳴吸収現象を指しており、このときに原子核と電子系との相互作用による超微細構造がスペクトルに反映されて現れる。利用可能な原子核としては鉄にほぼ限られるが、少量（～数十 mg）の試料で鉄を含む化合物中の対象原子のまわりのミクロな情報（価数、配位状態、スピン状態）のほか、磁気相転移、スピン配列、緩和現象などの協力現象に関する有用な情報が得られる強力な手法である。通例、 γ 線源を試料に対して前後運動させることにより、ドップラー効果によりエネルギー幅を広げ、横軸にその時の相対速度を、試料を透過してくる γ 線の強度を縦軸にとると、吸収型のピークが現れる。このとき、価数や結合状態にかかわる異性体シフト（isomer shift: *IS*）、配位状態に関連がある四重極分裂（quadrupole splitting: *QS*）、磁気相互作用にかかわる内部磁場（hyperfine splitting: *HF*）などの各パラメータの値から含まれる鉄原子の状態が特徴づけられる。また、異なる状態の複数のサイトを結晶に含んでいる場合や、試料に不純物相を含む場合は、それぞれの鉄原子比に応じたピーク積分面積のスペクトルとして現れるのも重要な特徴である。

4. 無限層構造 SrFeO_2 の誕生前後

数ある遷移金属酸化物の中で、我々はペロブスカイト構造をもつ鉄酸化物 SrFeO_3 を選び、水素化カルシウムと反応させた。反応後の物質について、粉末 X 線回折測定を行ったところ、 $a = 3.99 \text{ nm}$, $c = 3.47 \text{ nm}$ の正方晶で指数づけできることがすぐにわかった。母物質の SrFeO_3 の $a = 3.85 \text{ nm}$ の立方晶であることから、 a 軸、 b 軸長の長さはほとんど変わらずに c 軸のみが大きく減少したことになる。 SrFeO_3 では、酸素欠損が生じることは古くから知られており [6]、これを $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と表記したとき、 δ は 0 から 0.5 の間で連続的に変化すると信じられてきた。 δ が 1/8, 1/4, 1/2 のようなキリの良い値のときには、酸素欠損が格子の中で秩序化し、超格子をもつ構造が出現する [7,8]。しかし、この実験で観測された格子定数は、既存の構造（組成）のどれとも一致しなかった。このことから、酸素欠損量 δ が 0.5 を越えた新しい物質が誕生したと考えた。

一般に、粉末の回折データのみから新しい構造を導きだすのは簡単ではない。ほとんどの場合、不可能であるといつてよい。しかし、本研究のような低温合成では、反応前後で母物質の娘物質の基本骨格は保たれるため、母物質の構造が既知であればその構造を出発点と見なすことができる。本研究の反応では、Sr 原子と Fe 原子による基本格子は保持していると見なせ、残るは酸素原子がどのように抜けるかを考えればよい。上述したように、還元反応によって c 軸長のみが大きく縮むことから、 SrFeO_3 における FeO_6

林 直顕、陰山 洋

八面体のうち c 軸上の酸素（ここでは頂点酸素と呼ぶ）が2つ抜けやすいと期待される（図2a）。さらに文献を調べたところ，得られた物質の格子定数は，「無限層構造」と呼ばれる高温超伝導体の母物質 SrCuO_2 の格子状数と非常に近いことに気づいた。 SrCuO_2 では，頂点を共有する CuO_4 平面四配位から構成される CuO_2 面の層間に Sr 原子が挟まれた構造をしている。これらの事実から，無限層構造の SrFeO_2 を仮定して，粉末 X 線回折データをリートベルト法によって解析したところ，良い収束が得られた。

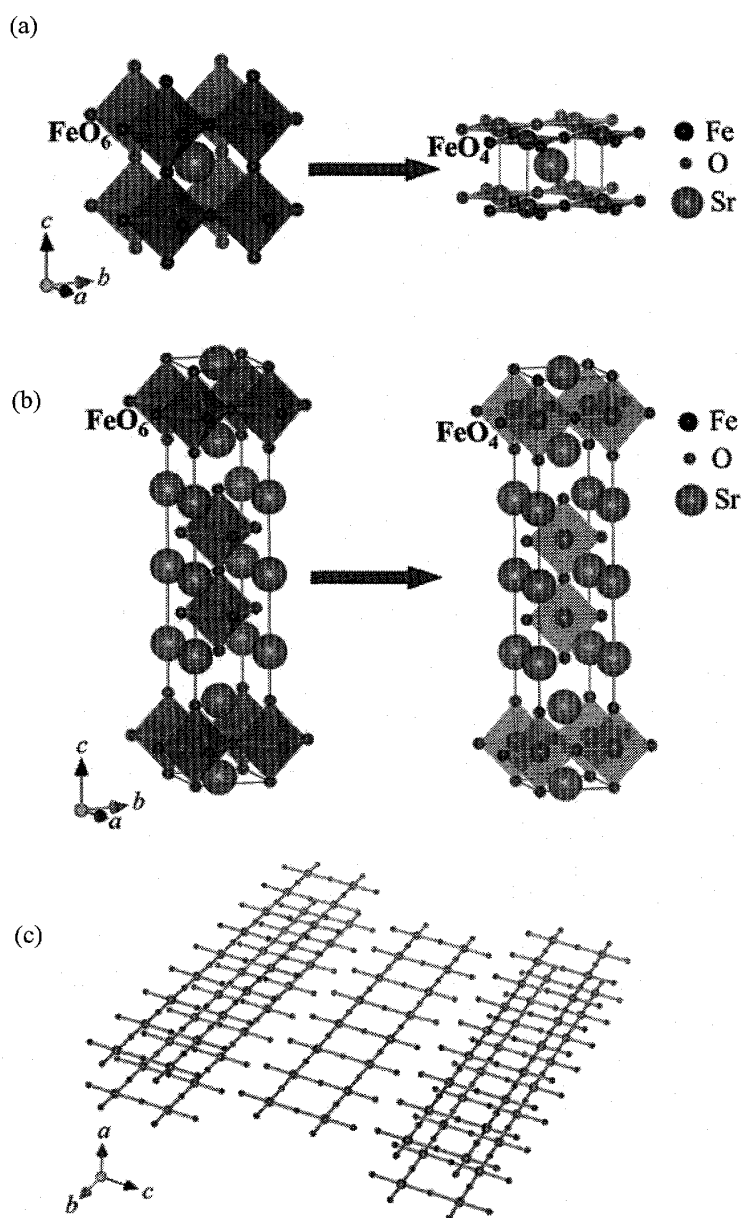


図2 母物質と低温還元反応により新たに生成した娘物質の結晶構造の関係。(a) $\text{SrFeO}_3 \rightarrow \text{SrFeO}_2$, (b) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$. 娘物質において，鉄は平面四配位をとる。(c) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ 構造中の Sr を省略して Fe-O のつながりを強調した図。梯子格子を組んでいる様子がよく分かる。

5. 構造に確信をもつまで

前章の構造が正しければ、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の最大酸素欠損量 δ はこれまでの 0.5 から 1 へと二倍に達したことになる。それだけでも画期的であるが、さらに鉄が酸素によって平面四配位を形成していることはそれまでの固体化学の常識を覆す事実であった。逆に言えば、これを万人に納得させるかたちで示すことができなければ、狂言と判断される可能性がある。粉末リートベルト解析の収束が良かった場合でも、それが後の研究で真の構造ではなかったという事例は多くある。常にローカルミニマムに陥る危険性を意識しないといけない。また一般に、電子雲によって散乱される X 線回折は軽い酸素原子の位置を決めるのが得意ではない。最近知った余談であるが、論文 [1] が出版される前に我々の仕事を耳にしたドイツの著名な固体化学者 (MJ 氏) はまるで信じなかったそうである。MJ 氏の同僚 (JK 氏) が第一原理計算で計算したところ、この構造が絶対零度で安定相であることがわかり、渋々 (?) 受け入れたようだ。

我々は慎重に裏を取ることの重要性は当時より認識していたが、ここでメスバウア測定は大きな役割を果たした。図 3a に示すように、室温で測定した還元反応後の物質のスペクトルは、磁気秩序によって分裂した 6 本のピークのみからなる。したがって、鉄は結晶学的に 1 サイトしかない非常に単純な構造からなることがわかる。これは無限層構造と矛盾しない。当初は、2 章で述べたように、水素化カルシウムとの反応によって水素化物イオンの挿入が起こっている可能性もあると期待していた。酸素欠損位置 (の

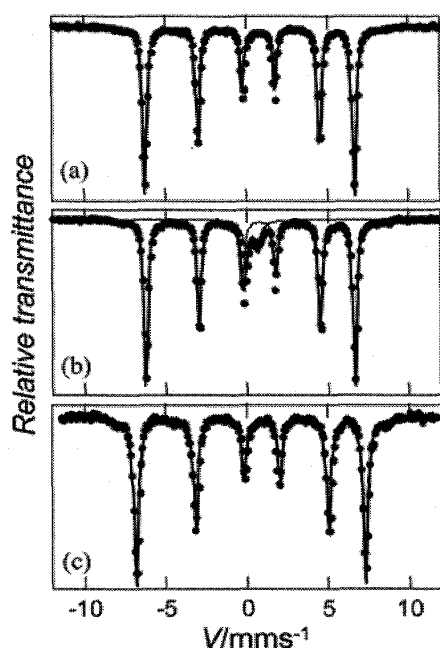


図3 (a) 高純度化された SrFeO_2 試料と (b) アモルファス不純物成分を含んだ試料の室温でのメスバウアスペクトル. (c) 4K での $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ のスペクトル。

林 直顕、陰山 洋

一部)に水素化物イオンが入った SrFeO_{2-x} ($x \leq 1$) が出来ている可能性もあると考えた. 酸素ならともかく水素のような軽元素の有無を X 線回折から判断するのは極めて困難である. そこで再びメスバウアが登場する. まず, $x=0$ ならば, 鉄は全て 2 価 (d^6) である. $x=1$ ならば鉄は全て 3 価 (d^5) である. $0 < x < 1$ ならば 2 価と 3 価の混合原子価状態をとる. メスバウアは 2 価と 3 価では異なる二種類のサブスペクトルを与えるが, 一種類のスペクトルのみからなるメスバウア効果の結果から, 本物質には実験誤差の精度内で水素化物イオンは全く挿入されていないことが示唆された. さらに, 本物質の内部磁場は 4 K で 46 T であることから, 4 ボーアと得られた. 1 ボーアの磁気モーメントにつき, およそ 11 T の内部磁場を与えることから, 鉄は 2 価で高スピン状態をとること, つまり, 水素は物質中に存在しないことが再び示された. その後, 粉末中性子回折データについて無限層構造を仮定したリートベルト解析も十分に収束することが示され, 我々は最終的にこの構造解析に確信を持つに至った.

6. 試料の純良化

酸素量を決めるだけなら, 結晶構造の精密化をするまでもなく, 熱重量分析測定が最も簡便である. 我々は, 粉末試料を天秤に載せ, 空気中で温度を上げながらその重量を測定したが, この条件では $\text{SrFeO}_{2.875}$ まで酸化されるはずであるが, SrFeO_2 を仮定して重量変化から酸素量を決定すると $\text{SrFeO}_{2.3}$ 程度にしかならないのが悩みの種であった. しかも, その酸素量は還元反応条件によってまちまちであった. そこで, メスバウアを測定すると図 3 b に示すように, SrFeO_2 (図 3 a) と同じ sextet の主成分ピークに加えて, 3 価の鉄を含む doublet の常磁性不純物が観測された. X 線回折測定で, 不純物の形跡は全くみられなかったことから, 不純物は鉄を含む非晶質であると考えられる. 還元反応条件を様々にコントロールしながら, メスバウア測定と熱重量分析測定を繰り返し, この常磁性成分の量を減らす努力を半年間にわたっておこなったところ, 最終的に不純物のない試料を得ることに成功し, (順番は前後してしまったが) 図 3 a のスペクトルを得るに至った. この試料については, 熱重量分析も娘物質の酸素量が SrFeO_2 であることに矛盾しない結果を得た. ちなみに, この不純物は還元反応の温度が高い場合, つまり還元条件が強過ぎた場合に生じる. 試料の一部が金属鉄状態まで分解・還元され, 反応後に, 大気に晒した際, 瞬時に酸化され非晶質になったのではないかと考えている.

7. 二本脚スピン梯子構造 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$

SrFeO_2 の合成に触発されて, 平面四配位をもつ鉄酸化物が他にもできるのではないかと期待を抱いた. SrFeO_3 は, Ruddlesden-Popper 型と呼ばれるホモロガス相 $\text{Sr}_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \dots$) の $n=\infty$ に相当する. 現在までに $n=1, 2, 3, \infty$ の 4 種類

が合成されている。SrO の岩塩型層と n 枚の SrFeO_3 のペロブスカイト型層が交互に並んで $\text{SrO} - (\text{SrFeO}_3)_n - \text{SrO} -$ と積層しているとみなせる [9]。そこで、 $n = 2$ の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ を母物質として、低温還元反応を類似の条件により行ったところ、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ を得ることに成功した (図 2 b)。構造決定に至るまでの詳細は割愛するが、図 3 c に示すように SrFeO_2 と非常に近いメスバウアスペクトルが得られたことから、鉄が平面四配位をもつこと、鉄は結晶学的に 1 サイトしかないことがわかる。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ は、同一構造の SrCuO_2 が既にあった SrFeO_2 とは異なり前例のない未知の構造であったため、メスバウアから得られたこれらの情報は結晶構造決定に大きく役に立った。

図 2 c に示すように、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ においては b 軸方向へ伸びる二本足のスピン梯子構造が形成されている。したがって、その他の n の系についても、同様の低温還元反応によって一連の n 本脚の梯子格子構造が得られる可能性があり、現在検討している。固体物理において、スピン梯子系は理論的によく理解された一次元系と、今なお完全な理解がなされていない二次元系の間を繋ぐシステムであると考えられている。 $S = 1/2$ のスピン梯子系として見なすことのできる $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 2, 3$) は、二次元的な CuO_2 面で引き起こされる高温超伝導を理論的に取り扱うモデルとして大きな注目を集めた物質である [10, 11]。一方、磁性イオンが $S = 1/2$ 以外の場合については、議論に適した物質が発見されていなかったこともあり、今まであまり注目されてこなかった。 $S = 2$ のスピン梯子系とみなせる SrFeO_2 と $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ はこういった点からも、今後は物性物理分野にとって興味深い研究対象になると考えている。

8. 強い共有結合性

図 4 に様々な酸化状態とスピン状態をとる鉄酸化物における典型的な IS 値を示す [12]。 IS は、基準物質 (ここでは $\alpha\text{-Fe}$) からのピーク位置のずれを表しており、鉄イオンの価数やその周りの酸素との結合状態が反映される。電子が鉄原子核によく引きつけられるような、高い原子価状態や共有結合性の強い配位環境中では、 IS 値は負の方向へシフトする。高スピン状態の二価の鉄酸化物では、およそ $0.7 \sim 1.5$ の IS 値をとることが知られているが、 SrFeO_2 の室温での IS 値は 0.61 mms^{-1} と従来型の物質と比べてずっと小さい値をとる。このことは FeO_2 面内の $\text{Fe}-d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{O}-2p$ 軌道が強く混成することにより、非常に強い共有結合が形成されていることを意味する。この $\text{O}-2p$ 軌道によって仲介された $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 間に強い磁気相互作用 (超交換相互作用) が働くことになる。また、 IS のなめらかな温度変化 (図 6 a) は、極低温まで結合の状態が変わるような転移などが存在しないことを示している。

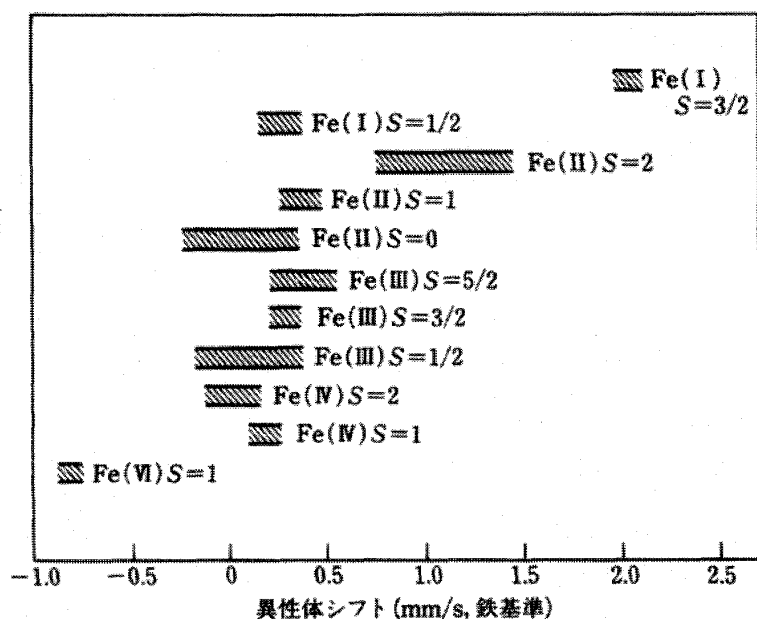


図4 さまざまな原子価とスピン状態の鉄の室温での典型的な IS 値 (文献[10]から引用). Fe^{2+} ($S=2$) 化合物の例としては, FeF_2 : 1.37 mms^{-1} , $FeSO_4$: 1.27 mms^{-1} , $FeCO_3$: 1.24 mms^{-1} , $FeTiO_3$: 1.12 mms^{-1} , $FeTi_2S_4$: 0.79 mms^{-1} などが挙げられる. とくに鉄に酸素が直接結合している化合物と比較すると, $SrFeO_2$ の値は際立って小さい.

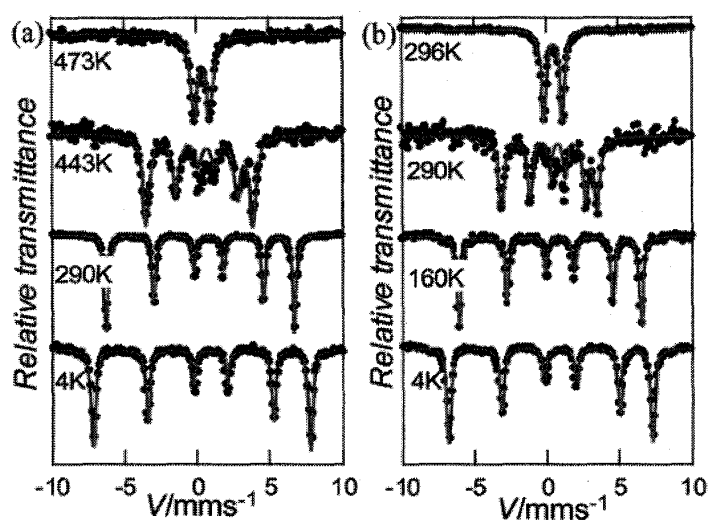


図5 (a) $SrFeO_2$ と (b) $Sr_3Fe_2O_5$ のメスバウアスペクトルの温度変化. $Sr_3Fe_2O_5$ は大気中の水分に非常に不安定であるため, メスバウア測定の前直前に封管を破って真空グリースと直ちに混合し, 大気に試料が触れるのを極力避けて測定を行っている.

SrFeO_2 のスペクトルの温度変化 (図 5 a) を見ると、温度の上昇につれて、磁気秩序による sextet の分裂幅がしだいに小さくなり、常磁性 doublet へと形が変化してゆくの
 がわかる. このときの HF の変化 (図 6 c) から決定した磁気転移温度は 468 K となった.
 これは磁性イオンとして Fe^{2+} のみを含む化合物中で筆者の知るかぎり最も高い値である.
 例えば, Fe^{2+} 酸化物である FeO は, FeO_6 八面体が三次元的に連なる NaCl 型構造をとるにもかかわらず, その磁気転移温度は 200 K にとどまることと比較すると, SrFeO_2 の磁気転移温度の高さは際立っている. ただし, FeO では, 鉄が FCC 格子を組むことによるフラストレーションの影響もあるかもしれない. SrFeO_2 は隣り合うスピンの全てが反対向きに並ぶ G タイプの反強磁性絶縁体である. しかし, 元素置換などによって, 隣り合うスピンを揃えることができれば, 既存のフェライト磁石を凌駕する強力磁石にすることも夢ではないだろう. もう 1 つの興味として電気伝導がある. 銅の無限層構造では, 元素置換によって電子を注入し, 高温超伝導になることが分かっている. SrFeO_2 はそのままでは電気を流さないが, 同様の手法により, 金属化, 高温超伝導化を達成することはチャレンジングな課題であろう.

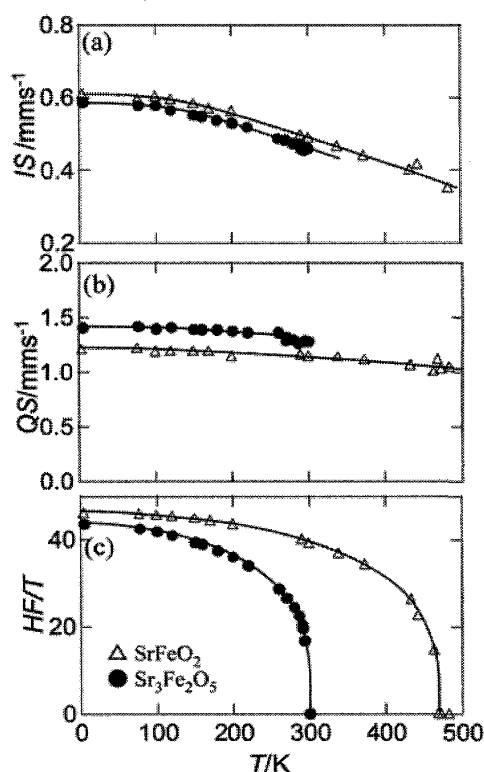


図 6 メスバウアパラメータの温度変化. (a) IS の温度依存性. (b) QS の温度依存性. QS は常磁性状態での doublet の二つのピーク間の大きさ. 磁気転移点以下でのスペクトルは, 非対称な磁気分裂ピークの形状となっているがこれは電場勾配の影響である. 電場勾配の値 QS は平面四配位と垂直方向でスピンモーメントは水平方向であると仮定した値をプロットしている. (c) HF の温度依存性.

9. 平面四配位鉄の電子状態

Fe^{2+}O_4 平面四配位の電子状態を考えるにあたり、 Fe^{2+}O_6 正八面体からスタートしてみよう。結晶場理論では図7に示すように、 d 軌道は低エネルギー側に t_{2g} , すなわち d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道と、高エネルギー側に e_g , すなわち $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} の縮退した二種類のエネルギー準位に分かれ、この分裂幅が原子内クーロン反発力よりも小さいときはフント則に従い図のように6個の電子が入る。八面体を形成する上下の酸化物イオンを中心の鉄イオンから遠ざけてゆくと、これらの酸化物イオンと鉄の d 電子の間のクーロン反発が減少することに伴って t_{2g} 軌道のうち d_{z^2} 準位が低くなってゆく。また、 e_g 軌道でも d_{yz} , d_{zx} が低くなるように分裂する。酸素イオンを無限大まで離す、すなわち Fe^{2+}O_4 平面四配位格子となると、 d_{z^2} 軌道はもはや d_{yz} , d_{zx} 軌道よりも深い位置にまで下がってしまう。そのような環境が実現しているのが SrFeO_2 であり、5個目までの電子スピンは上向きで全ての軌道を占め、6個目の電子スピンが下向きで d_{z^2} 準位を占めていると考えられる（ただし強い電子相関のため実際はもっと複雑である）。

このような特異な電子配置をとることに起因する性質が、メスバウア効果にも現れている。一般的に高スピン状態にある Fe^{2+} 酸化物の QS は、大きく温度変化する例が多く知られている。これは、6個目の下向きスピンが占める d 軌道が、その他の空軌道に比べ相対的に近いため、熱励起により他の d 軌道へ容易に遷移するためである。特に菱面体晶的に鉄イオンの周りの対称性が低くなることで適度なエネルギーギャップを持って t_{2g} 軌道が分裂する FeSb_2O_4 のような化合物では、顕著な変化（0~500 K の間に QS 値は約 45% 低下する）が観測されている[13]。しかしながら、 SrFeO_2 , $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の QS は温度依存性をほとんど示していないことから（図6b）、 d_{z^2} 準位は平面四配位の鉄がもつ強い結晶場分裂によってかなり深い位置にあることより、熱励起が困難になっていると見なすことができる。最近の第一原理計算による理論計算[14, 15]によると、 SrFeO_2 で

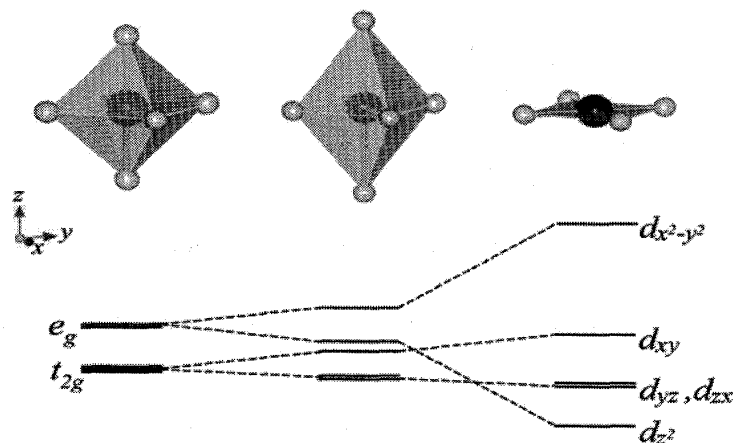


図7 FeO_6 正八面体から FeO_4 正方格子への d 軌道分裂.

は下向きスピンの占める d_{z^2} 準位が、次にエネルギーの低い下向きスピンの d_{yz} , d_{zx} 準位まで 3eV 程度のギャップがあることが示されている。

10. 次元性について

SrFeO_2 は、 FeO_6 八面体の c 軸方向の頂点酸素イオンが完全に失われた構造となっていることから、単純には磁気相互作用のつながる FeO_2 平面による擬二次元的な磁性が期待される。一方、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ では、 SrFeO_2 同様に a 軸方向の頂点酸素原子が失われ、かつ SrO 岩塩構造のインターグロースにより、 c 軸方向に隣接する梯子間には幾何学的フラストレーションが生じることから、擬一次元磁性体と見なすことができる。そのようなことから、当初は、メスバウア測定により求められた SrFeO_2 の高い T_N について、その原因を面内の Fe-O-Fe 間に働く強い磁気相互作用のみによるものと考えていた。しかしながら、続いて測定した $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ も室温直下で磁気秩序を起こすことがわかった (図 5 b)。つまり磁気転移温度は高々 40% しか減少しておらず、 SrFeO_2 と $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の磁性をそれぞれ二次元、一次元と見なして良いのかという疑問が生じる。

これに関しては先に述べた第一原理計算が大きなヒントを与えてくれた。 SrFeO_2 の理論計算によると、向かい合う平面四配位の鉄イオン間の d_{yz} や d_{zx} 軌道による強い相互作用が存在し、その大きさは面内 Fe-O-Fe の超交換相互作用の約 30% に及ぶ [14, 15]。つまり、 SrFeO_2 の磁性はかなり三次元的である。また、最近の Whangbo らの第一原理計算によると $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ においても、 a 軸方向の Fe-Fe 間にも同様の強い相互作用が働くことにより [16]、梯子の横木 (つまりペロブスカイトブロック二層分) の厚さを持った二次元磁性体と見なすことができる。

筆者らは、 SrFeO_2 の高圧下でメスバウア測定によって、33GPa の圧力で高スピン ($S=2$) 状態から中間スピン ($S=1$) 状態へとスピン転移を起こすことを見出した [17]。スピン転移は古くから知られている現象であり数多くの物質が知られているが、本物質は四配位の金属で起こった初めての例である。層状構造であるため、加圧によって主に層間距離が大きく縮められる。この面間相互作用の増加が、反結合性 $d_{x^2-y^2}$ 軌道のエネルギー準位の増加と、結合性 d_{yz} , d_{zx} 軌道のエネルギー準位の減少をもたらし、最終的に $d_{x^2-y^2}$ に入っていた上向きスピンの d_{yz} , d_{zx} 軌道へ下向きスピンとして入ることにより、スピン転移を起こすと考えられている。 SrCuO_2 などの銅酸化物の場合には、 Cu(II) が d^9 であり $d_{x^2-y^2}$ 軌道以外の軌道は完全に占有されていた。よって、 CuO_4 平面の垂直方向の磁気的な相互作用はほぼ無視することができ、擬二次元的であるとみなせたが、本物質では複数の軌道が絡んでいるため、見た目の結晶構造と比べて物性は遥かに複雑であり、それをコントロールすることによって、スピン転移などの新規な現象を開拓していくことが期待される。

林 直顕、陰山 洋

1 1. おわりに

本稿では、低温合成を使って合成された平面四配位をもつ鉄酸化物の発見の経緯と、その後の研究の進展を概観した。物性物理学者は、実験家であれ理論家であれ、真に新規な物質を創る過程とその難しさを知らない場合がほとんどである。メスバウア効果は、ごく限られた元素でしか適用できないことや、核磁気共鳴法 (NMR) のように緩和過程の詳しい解析ができないこともあって、昨今の強相関電子系の研究領域では目立つ存在ではなくなっている感もあるが、鉄化合物の研究に対してはやはり大きな力を発揮する。特に、新物質の開拓 (化学) に対して絶大な威力は読者の皆様にもわかっていただけたと思う。鉄は金属の中で、地球上で圧倒的な存在量を誇ることから、このような新しい鉄酸化物の開発は、将来の応用を考えると非常に高い価値をもつものであると信じている。

謝辞

本研究遂行にあたり御助言頂いた那須三郎氏、網代芳民氏、高野幹夫氏、吉村一良氏に心より感謝いたします。また本研究の一部は特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」(No.19052004) の補助によるものであり、ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus, *Nature*, **450**, 1062 (2007).
- [2] C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano, and K. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3764 (2008).
- [3] C. Tassel, J. M. Pruneda, N. Hayashi, T. Watanabe, A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Nishi, K. Ohoyama, M. Mizumaki, N. Kawamura, J. Iniguez, and E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 214410 (2008).
- [4] H. Kageyama, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, K. Kanamori, K. Yoshimura, N. Hayashi, S. Muranaka, M. Takano, M. Ceretti, W. Paulus, C. Ritter, and G. Andre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5740 (2008).
- [5] M. A. Hayward, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. Bieringer, M. J. Rosseinsky, C. J. Kiely, S. J. Blundell, I. M. Marshall, and F. L. Pratt, *Science*, **295**, 1882 (2002).
- [6] J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, and J. F. Potter, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1907 (1965).

- [7] M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **73**, 140 (1988).
- [8] J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, and C. W. Kimball, *J. Solid State Chem.*, **151**, 190 (2000).
- [9] A. Fossdal, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, *J. Solid State Chem.*, **177**, 2933 (2004).
- [10] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 3463 (1994).
- [11] K. Kojima, A. Keren, G. M. Luke, B. Nachumi, W. D. Wu, Y. J. Uemura, M. Azuma, and M. Takano, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2812 (1995).
- [12] 佐野博敏, 片田元己, *メスバウア分光学－基礎と応用－*, 学会出版センター, p. 74 (1996).
- [13] N. N. Greenwood, and T. C. Gibb, *Mössbauer spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd. London, pp. 96-102 and p. 270 (1971).
- [14] J. M. Pruneda, J. Iniguez, E. Canadell, H. Kageyama, and M. Takano, *Phys. Rev. B*, **78**, 115101 (2008).
- [15] H. J. Xiang, S. H. Wei, and W. H. Whangbo, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 167207 (2008).
- [16] H. J. Koo, H. J. Xiang, C. Lee, and M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **48**, 9051 (2009).
- [17] T. Kawakami, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, X. Q. Chen, C. L. Fu, C. Tassel, A. Kitada, S. Suto, K. Hiram, Y. Sekiya, Y. Makino, T. Okada, T. Yagi, N. Hayashi, K. Yoshimura, S. Nasu, R. Podloucky, and M. Takano, *Nature Chem.*, **1**, 371 (2009).