

論文内容の要旨

論文題目 「特異な磁気構造を有するシアノ架橋型金属錯体強磁性体の合成と外場応答性」

氏名 寶角 敏也

1980年代後半から分子磁性体の研究が盛んに行われ、強磁性を示す金属錯体および有機結晶が多く見出されてきた。さらに近年になって、分子磁性体の電気伝導性や外場応答性（光、圧力、磁場、…）といった機能性に関する研究が盛んになってきている。これまでの研究より、多くの物質群のなかでもシアノ架橋型金属錯体は結晶構造および磁気特性の設計、制御が容易であることが分かってきている。本研究では、シアノ架橋型金属錯体を用いて今までに報告例のない特異な磁気構造を有する磁性体の合成およびその外場応答性の検討を行った。希土類金属イオンは大きな一イオン異方性を示すことが知られており、異なるタイプの一イオン異方性を有する希土類金属イオンを多元化することにより特異な磁気構造を示す磁性体の合成が期待される。そこで、一軸異方性の Sm^{III} と等方性の Gd^{III} を多元化した $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) を合成し、バルク磁性体として初めて逆ヒステリシスループを見出した。また、一イオン異方性が直交する Sm^{III} と Tb^{III} を多元化することにより $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) において新規な非直線型スピ配置を示す磁性体を合成した。オクタシアノ金属酸イオンの配位構造の多様性および酸化還元活性を活かして、 $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}(\text{CN})_8]$ (3) において冷却速度により強磁性-反強磁性スイッチング磁性体および光磁性を示す $\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4) 磁性体を合成した。

$\text{Sm}^{\text{III}}_x\text{Gd}^{\text{III}}_{1-x}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) における逆ヒステリシスループ

得られた化合物の結晶構造は組成比 x ($0 \leq x \leq 1$) によらず、斜方晶であった。また、CN伸縮振動は x の増加に伴い連続的に減少した。これらの結果は、SmとGdがシアノ基の窒素サイトにランダムに配位した3元金属系錯体が得られたことを示している。

$\text{Sm}_{0.52}\text{Gd}_{0.48}[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sm}^{\text{III}}: S=5/2, L=5, J=L-S=5/2$; $\text{Gd}^{\text{III}}: J=S=7/2$) は、2 Kでの磁気ヒステリシスループにおいて、外部磁場+800 Gで磁

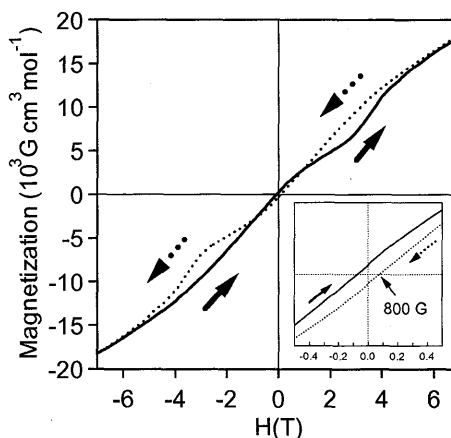


図 1. $\text{Sm}_{0.52}\text{Gd}_{0.48}[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の磁気ヒステリシスループ(2 K)

スループのメカニズムについて検討するため、外部磁場および分子磁場によるエネルギーと結晶磁気異方性によるエネルギーを考慮に入れたモデル計算を行った。その結果、この現象はスピントリップ現象と Sm^{III} の一軸異方性による磁化反転の束縛という2つの機構の組み合わせによって発現していることが示唆された。

$\text{Sm}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{III}}_{1-x}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)における非直線型スピン配置

2元系 ($x=0, 1$) の交流磁化率は、強磁性転移温度に対応する1つのピークを示した。一方、Sm と Tb が混合した $\text{Sm}_{0.36}\text{Tb}_{0.64}[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の交流磁化率は、8.2 K に強磁性転移 (T_{c1}) に対応するピークを示し、さらに 3.6 K (T_{c2}) に新たなピークを示した。分子磁場理論をもとに強磁性転移温度を計算した結果、 $T_{c2} \leq T \leq T_{c1}$ では Sm^{III} と Tb^{III} の磁化が直交したスピン配置 (非直線型配置) であることが示唆された。これは、希土類イオンの一イオン異方性が大きく、超交換相互作用よりも支配的であるためだと考えられる。一方、 $T \leq T_{c2}$ では希土類イオンと Cr^{III} イオン間の反強磁性的な超交換相互作用が大きくなり、直線型のフェリ磁性配置をとるものと考えられる。

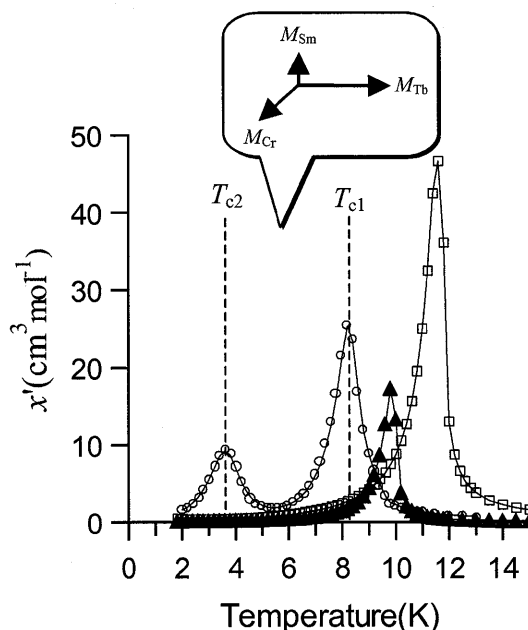


図 2. 交流磁化率の虚部の温度依存性; $x=0$ (□), $x=0.36$ (○), $x=1$ (▲)

$\text{Sm}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ (3) の結晶構造と冷却速度依存型磁性

室温での単結晶構造解析より、錯体 **3** は 2次元シート構造であることがわかった (正方晶系, $P4/ncc$, $a=b=10.9203(8)$ Å, $c=14.658(4)$ Å)。2次元シートは ab 面内に広がり、シート内では W と Sm がシアノ基を介して架橋し正方格子を形成している。さらに、同じイオン種が重なるように2次元シートが c 軸方向に重なり、シート間距離は 7.329 Å であった。W の配位構造は歪んだ dodecahedron であり、4つのシアノ基は Sm と結合し、残りの4つのシアノ基は末端基となっている。一方、Sm は4つのシアノ基および5つの水分子と配位した9配

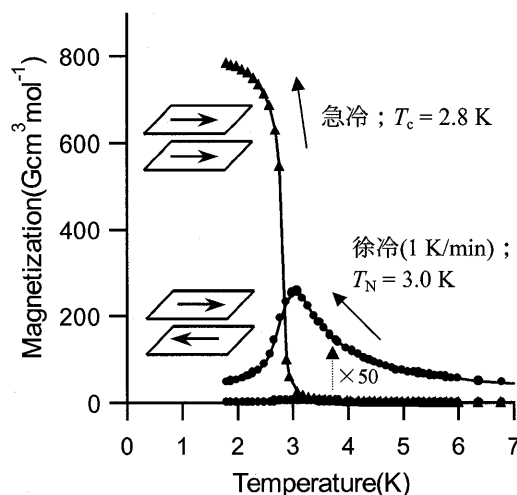


図 3. $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}(\text{CN})_8]$ の磁化温度曲線 (10 G): 徐冷 (1 K/min) (●)、急冷 (▲)

位で、その配位構造は monocapped square antiprism である。

錯体 3 を 300 K から 10 K へ 1 K/min で徐冷し、外部磁場 10 G で磁化の温度依存性を測定したところ、3.0 K で反強磁性転移を示した。一方、サンプルを 10 K のサンプル室に直接導入した場合（急冷）は 2.8 K で強磁性転移を示した。比熱測定の結果、166 K に異常比熱のピークが観測された。また、粉末試料を室温から 1 K/min で徐冷したところ、15 K では *c* 軸方向が約 5% 縮み、*a* (*b*) 軸方向は約 1% 伸びた。この結果より、166 K で構造相転移が起こり、低温では 2 次元シート間の距離が短くなることがわかった。以上の結果より、急冷した場合は、2 次元シート間に強磁性的相互作用がはたらくことにより強磁性を示し、徐冷した場合は構造相転移が起こりシート間の相互作用が反強磁性的に変化することにより反強磁性を示したと考えられる。

Cs^ICu^{II}₇[Mo^{IV}(CN)₈]₄·6H₂O (4) の結晶構造と光磁気特性

錯体 4 は電気化学的手法により合成した。pH = 3 に調製した蒸留水で Cu^{II}(NO₃)₂ と Cs₃[Mo^V(CN)₈] の混合水溶液を調製し、電解溶液とした。この溶液を +500 mV vs. Ag/AgCl で定電位電解することで作用極（ネサガラス）上に薄膜を作製した。また、Pt 線を作用極として用いて定電位電解することで単結晶を得た。

単結晶構造解析および元素分析の結果、単結晶の分子式は Cs^ICu^{II}₇[Mo^{IV}(CN)₈]₄·6H₂O であり、モリブデンイオンが 5 価から 4 価に還元されていることがわかった。また、元素分析および XRD の結果より薄膜試料も単結晶と同様の組成および構造であることがわかった。Cu^{II} イオンには 2 種類の配位構造があり、Cu1 は 5 配位で 4 角錐構造であり、Cu2 は平面 4 配位構造である。また、Mo の配位構造は bicapped trigonal prism で、すべてのシアノ基の窒素サイトには Cu^{II} イオンが配位している（正方晶系、*I*4/*m*mm, *a* = *b* = 7.2444(9) Å, *c* = 28.417(5) Å）。錯体 4 は紫色をしており、530 nm 付近に原子価間電荷移動 (IT) バンドに帰属されるピークが観測された。

錯体 4 は常磁性体であるが、5 K において 450-500 nm の光を照射することで自発磁化 ($T_c = 23$ K) が発現し、照射後ヒステリシスループ ($H_c = 350$ G) を示した。また、照射後昇温することにより、自発磁化は消滅し常磁性体へ戻った。IR, ESR 測定において照射前後のスペクトルを比較すると Mo^{IV} イオンおよび Cu^{II} イオンが減少していることが示唆された。以上の結果より、IT バンドに対応する光を照射することにより Mo^{IV} ($S = 0$) から Cu^{II} ($S = 1/2$) へ電子移動が起こり、生成した Mo^V ($S = 1/2$) イオンと電子を受け取らな

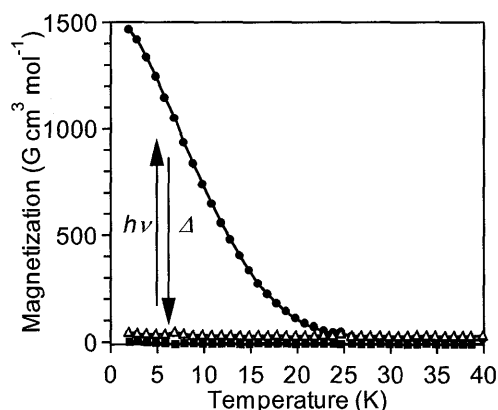


図 4. Cs₂Cu₇[Mo(CN)₈]₄·6H₂O の磁化温度曲線 (10 G): 照射前(■)、照射後(●)、アニール後(△).

かった Cu^{II} イオン間に強磁性的な相互作用がはたらくことにより強磁性を発現したと考えられる。また、光照射前後の XRD 測定を行ったところ、 c 軸は変化せず、 a (b) 軸の格子定数がわずかに大きくなった。この結果は、5 配位 4 角錐構造 (Cu1) のエカトリアル方向の結合が伸びることで説明され、 Mo^{IV} から Cu1 に優先的に電子移動が起こったと考えられる。

ーイオン異方性の異なる希土類金属イオンを多元化することにより、逆ヒステリシスループ (錯体 1)、非直線型スピン配置 (錯体 2) といった特異な磁気構造を示す磁性体の合成に成功した。また、オクタシアノ金属酸イオンの構造の多様性、酸化還元活性といった特徴を利用することにより、錯体 3 では冷却速度に依存した磁気特性を、錯体 4 では光磁性を見出した。希土類イオンを含む分子磁性体およびオクタシアノ金属酸イオンを構築素子とした分子磁性体の研究はまだ報告例が少なく、これらの特徴を生かすことにより、今後さまざまな磁気構造および機能性を有する磁性体が見出されると期待される。