

論文の内容の要旨

論文題目 複数の物性が共存するシアノ架橋型磁性金属錯体の合成と新奇現象の探索

氏名 高坂 亘

1. 緒言

分子磁性体は、金属や金属酸化物からなる従来の磁性体と比較して、結晶構造に柔軟性があり分子や磁気特性の設計が容易である。この長所を利用して、当研究室では機能性を付与した分子磁性体の設計・合成が進められている。機能性を発現させる上では、分子磁性体の示す磁気特性に加えて、他の物性を共存させることが鍵となる。本研究ではまず共存させる物性として Fe^{II} スピン転移に着目し、ヘキサシアノ錯体から成る $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (1), およびオクタシアノ錯体を構築素子とする $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2, py = pyridyl)について検討を行った。一方、誘電物性との共存という点から、自発電気分極を示す結晶構造に着目し、焦電性磁性錯体 $\text{Gd}^{\text{III}}(\text{DMA})_n[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ ($n = 6$ (3), 5 (4), DMA = *N,N*-dimethylacetamide), および $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}$ (5), Mo (6))を合成し、磁気特性の検討を行った。

2. $\text{Cs}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 強磁性プルシアンブルー類似体における Fe^{II} スピנקロスオーバーの観測

当研究室では以前に $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ がフェロ磁性を示すことを報告している。そこで、Cs カチオンの導入により、欠陥のないタイプの $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (1)を合成し(図1), その磁気特性について検討を行った。

【実験】1は、 $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ と $\text{Cs}^{\text{I}}\text{Cl}$ の混合水溶液に、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ と $\text{Cs}^{\text{I}}\text{Cl}$ の混合水溶液を

滴下することにより得た。組成は誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)およびCHN標準元素分析により決定し、物性評価は走査型電子顕微鏡(SEM), 超伝導量子干渉計(SQUID), X線粉末回折(XRD), X線吸収微細構造スペクトル(XAFS), ^{57}Fe Mössbauer スペクトル, および熱緩和法による比熱測定により行った。

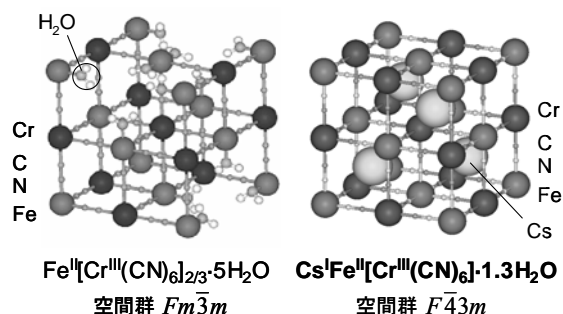


図1 Cs カチオン導入による結晶構造の変化

【結果と考察】 得られた錯体は茶色粉末で、SEM 観察より粒径が 170 ± 40 nm の微結晶よりなっていた。元素分析の結果より組成は $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ であった。外部磁場 5000 Oe における $\chi_M T$ - T プロット(図 2)では、27 K の温度ヒステリシスを伴った磁化率の急激な変化が観測された。転移温度は、高温相から低温相の時 ($T_{1/2\downarrow}$) が 211 K で、低温相から高温相 ($T_{1/2\uparrow}$) では 238 K であった。これらの相転移は温度変化に対して繰り返し観測された。X 線吸収端近傍構造

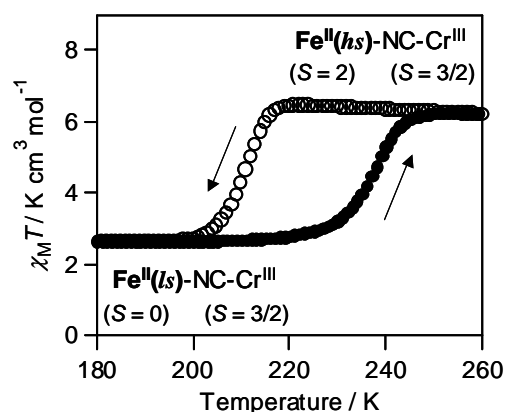


図 2. $\chi_M T$ - T プロット (外部磁場 5000 Oe)

(XANES) スペクトルおよび ^{57}Fe Mössbauer スペクトルから、この転移が Fe^{II} サイトのスピントロクロスオーバーであることがわかった。IR スペクトルの温度依存性からは、スピントロクロスに伴い、 $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{-NC-Cr}^{\text{III}}$ の CN 伸縮振動が $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}\text{-NC-Cr}^{\text{III}}$ へと変化することが確認され、高温相の $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ の 88% が $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}$ へと転移していた。さらに本錯体は、反転した CN 基を 6% 程度構造中に含んでいた。XRD の温度変化測定では、高温相から低温相への転移に伴い、面心立方構造 ($F\bar{4}3m$) を保ったまま格子定数 $10.708(1)$ Å から $10.330(1)$ Å へと変化した。本錯体では、Cs を導入したことにより、 Fe^{II} に配位している N 原子の数が増加し(図 1)、また、一部の Fe^{II} には CN 基の反転による C 原子が配位しているため、 Fe^{II} 周りの配位子場が強くなり、スピントロクロスオーバーが発現したと考えられる。

極低温領域において磁化の温度依存性を測定した結果、低温相は磁気相転移温度が 9 K のフェロ磁性体であることがわかった(図 3)。比熱測定では、8.0 K をピークとして、磁気相転移に起因する比熱のピークが観測され、磁気転移エントロピー ($\Delta S_{\text{mag}} = 9.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、磁気転移エンタルピー ($\Delta H_{\text{mag}} = 83.0 \text{ J mol}^{-1}$) が見積もられた。磁気比熱の解析から、磁気秩序は三次元ハイゼンベルグ型であることが示唆された。低温相は $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}$ ($S = 0$) 上の電子が部分的に、 Cr^{III} ($S = 3/2$) 上に非局在化することによる、混合原子価メカニズムにより強磁性が発現しているものと考えられる。

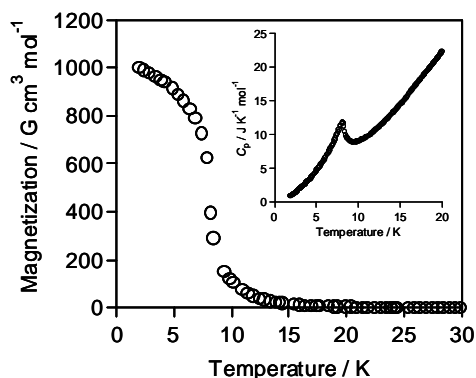


図 3. 磁場中冷却磁化曲線 (外部磁場 10 Oe) および比熱-温度曲線

3. $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ における Fe^{II} スピントロクロスオーバーおよび新規転移現象の観測

オクタシアノ金属錯体は外部環境に応じて様々な配位形態をとり、立体化学的な柔軟性を持っていることから、ヘキサシアノ錯体とは異なる物性の発現が期待される。そこで、

$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ から構築され、 Fe^{II} スピנקロスオーバーを示す化合物 $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)を合成し、その物性を検討した。

【実験】 **2**は、Ar 雰囲気下で $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ と 3-pyCH₂OH の混合水溶液を、 $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ 水溶液と混合させることにより得られた。評価は、SEM, XRD, SQUID による磁気測定、⁵⁷Fe Mössbauer スペクトルにより行った。

【結果と考察】 得られた錯体は黄色粉末で、SEM 観察より粒径が $3 \pm 1 \mu\text{m}$ の微結晶よりなっていた。室温での XRD パターンの Rietveld 解析より、**2** は立方晶であり ($Ia\bar{3}d$, $a = 34.6716(5) \text{ \AA}$), Fe^{II} サイトには 4 つの 3-pyCH₂OH が配位し、2 サイトを $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ のシアノ基が架橋した三次元構造を形成していた(図 4)。外部磁場 5000 Oe における $\chi_{\text{M}}T$ - T プロットでは、広い温度範囲にわたって緩やかな磁化率の変化が観測された(図 5)。温度ヒステリシスは観測されなかった。⁵⁷Fe Mössbauer スペクトルよりこの磁化率の変化は、 Fe^{II} サイトのスピンの転移によるものであることが確認され、50 K では室温における $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}$ の 76%が $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}}$ へと転移していた。XRD パターンの温度依存性測定では、温度減少にしたがい、室温と同じ立方晶の対称性を保ったまま、格子定数が連続的に収縮していく様子が観測された。スピンの転移の挙動について、平均場近似により熱力学的な検討を行った(図 5)。その結果、極低温において **2** では、 $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}$ サイトの周りには $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}}$ が隣接するという、負の協同効果が働いている

ことが示唆された。これは **2** のように Fe サイト同士がシアノ基で架橋された協同効果の大きな系においては、イオン半径の異なる $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}$ と $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}}$ が交互に配列するほうが、スピנקロスオーバーの発現に伴い構造に誘起される歪みがより小さくなるためだと考えられる。また、このような相互作用の元では、同種のスピン状態サイトからなるドメインが形成されないため、転移は緩やかになり、かつ不完全となることが理解できる。加えて、Fe サイト間に働く相互作用は温度上昇とともに変化し、190 K 以上の温度では同種スピンサイト間が隣接しやすくなるという、正の協同効果へと性質を変えていることが示唆された。負の協同効果の発現、およびスピנקロスオーバーに伴う協同効果の正負の変化は **2** において初めて観測された。

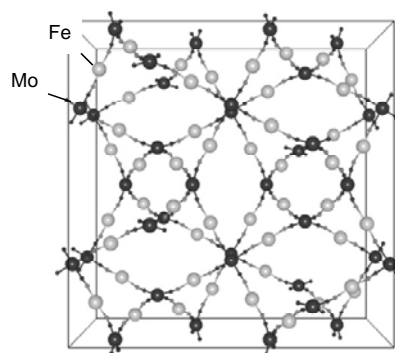


図 4. **2** の結晶構造におけるシアノ基-金属フレームワーク 3-pyCH₂OH, フリーの CN 基, 水分子は省略して描画

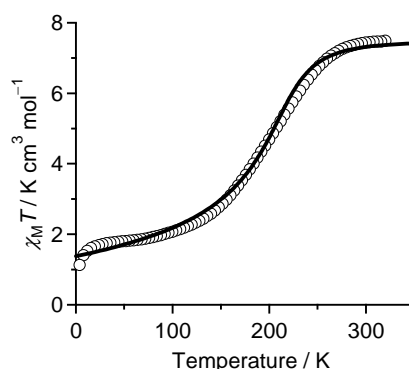


図 5. $\chi_{\text{M}}T$ - T プロット (○ 外部磁場 5000 Oe) と平均場近似によるシミュレーション (実線)

4. $Gd^{III}-[W^V(CN)_8]-(DMA)$ 焦電性一次元磁性錯体の構造と磁気特性

$[W(CN)_8]^{3-}$ イオンと、大きなスピンを持つ希土類イオンの Gd^{3+} ($S=7/2$) を組み合わせて、自発電気分極を持つ一次元磁性錯体 $Gd^{III}(DMA)_6[W^V(CN)_8]$ (**3**), および $Gd^{III}(DMA)_5[W^V(CN)_8]$ (**4**) の単結晶を合成し、結晶構造および磁気特性の検討を行った。

【実験】 錯体単結晶は、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ DMA (DMA = *N,N*-ジメチルアセトアミド) 溶液と $(HBu_3N)_3[W(CN)_8]$ の DMA 溶液を混合し、 $5^\circ C$ (**3**), もしくは $30^\circ C$ (**4**) でジエチルエーテルをゆっくりと拡散させることで得られた。X線単結晶構造解析により構造を決定し、ICP-MS, CHN 標準元素分析により組成を決定した。磁気測定は SQUID により行った。

【結果と考察】 **3, 4** は共に Gd と W が交互に結合した一次元鎖状構造をとっていた (図 6)。 **3** は W の 8 つの CN 基のうち 2 つがそれぞれ Gd と架橋しており、Gd は 8 配位で、2 つの CN 基の N 原子と 6 つの DMA の O 原子が配位し、*a* 軸方向に自発電気分極を有している。一方 **4** は、W の 8 つの CN 基のうち 2 つがそれぞれ Gd と架橋し、Gd は 7 配位で、2 つの CN 基の N 原子と 5 つの DMA の O 原子が配位し、*b* 軸方向に

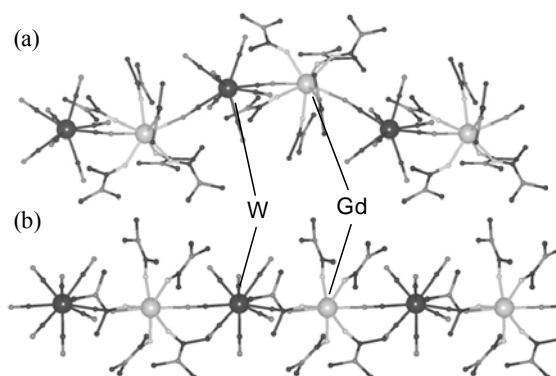


図 6. $Gd^{III}(DMA)_n[W^V(CN)_8]$ の結晶構造
(a) $n=6$, (b) $n=5$.

自発電気分極を有している。2 K までの磁気測定の結果、どちらの錯体も Gd^{III} と W^V による常磁性であった。Seiden によって提案された磁化率のモデルを用いて $\chi_M T-T$ プロットのシミュレーションを行い、磁気相互作用 (J) を求めた。その結果、**3** では $J=-0.28 \text{ cm}^{-1}$, **4** では $J=-0.42 \text{ cm}^{-1}$ という負の値が得られ、両錯体は Gd^{III} ($S=7/2$) のスピンと W^V ($S=1/2$) のスピンが反強磁性的にカップリングしたフェリ磁性一次元鎖であった。

5. $Mn^{II}-[Nb^{IV}(CN)_8]-(pyrazine)$ 焦電性フェリ磁性体の合成と磁気特性

$[Nb(CN)_8]^{4-}$ ($S=1/2$) と Mn^{2+} ($S=5/2$), および pyrazine 配位子を用いることにより、焦電性フェリ磁性体、 $[Mn^{II}(pyrazine)(H_2O)_2][Mn^{II}(H_2O)_2][Nb^{IV}(CN)_8] \cdot 4H_2O$ (**5**) を合成し、その磁気特性、および第二高調波発生 (SHG) について検討した。また、 $[Mo(CN)_8]^{4-}$ ($S=0$) を用いた場合にも同型構造を持つ焦電性錯体 $[Mn^{II}(pyrazine)(H_2O)_2][Mn^{II}(H_2O)_2][Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 4H_2O$ (**6**) が得られた。

【実験】 **5, 6** の単結晶は $Mn^{II}Cl_2$, pyrazine の混合水溶液と、 $K_4[Nb^{IV}(CN)_8]$ (**5**), もしくは $K_4[Mo^{IV}(CN)_8]$ (**6**) 水溶液を用い、拡散法により得られた。試料の評価は X 線単結晶構造解析、元素分析、および SQUID による磁気測定で行った。SHG 測定では、粉末試料をガラスセルに充填したものを照射サンプルとし、Nd:YAG パルスレーザーの 1064 nm 光を照射し、サンプルからの反射光を適当なフィルターにより分光し検出した。

【結果と考察】 単結晶構造解析の結果、**5**は Mn^{2+} が $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ と pyrazine によって架橋された三次元構造を形成していた(図7). Nbの8つのCN基のうち6つがMnと架橋していた. Mnには2サイトあり, 一方には4つのCN基由来のN原子と2つの水分子が配位し, もう一方には2つのCN基のN原子, 2つのpyrazineのN原子, および2つの水分子が配位していた. 結晶は分極を持つ空間群(単斜晶 $P2_1$)に属しており, 分極は b 軸方向に存在している. **6**の構造は**5**と同型であった. 磁気測定の結果, **5**は48 Kで磁気相転移を示し, 磁化容易軸は a 軸方向であった(図8). 2 Kにおける飽和磁化の値が $9.2 \mu_B$ であることから, 錯体**5**は Nb^{IV} ($S=1/2$)と2つの Mn^{II} ($S=5/2$)の間に反強磁性的な相互作用が働いた, フェリ磁性であることが示唆された. **6**は2 K以上で Mn^{II} による常磁性を示した. **5, 6**のSHG測定を293 Kにおいて行ったところ, **5, 6**のSHG感受率はそれぞれ 2×10^{-11} , 6×10^{-11} esuであった. **5**のSHG強度の温度依存性を測定したところ, 50 K以下の温度領域において磁化誘起効果によるSHG強度の増大が観測された. 10 KにおけるSHGへの磁性項の寄与は結晶項の約1.3倍であり, **5**は大きな非線形磁気光学効果を示す材料であることが示された.

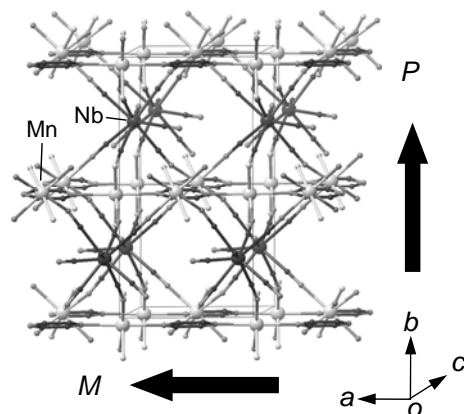


図7.5の結晶構造 P: 自発電気分極
M: 磁化容易軸

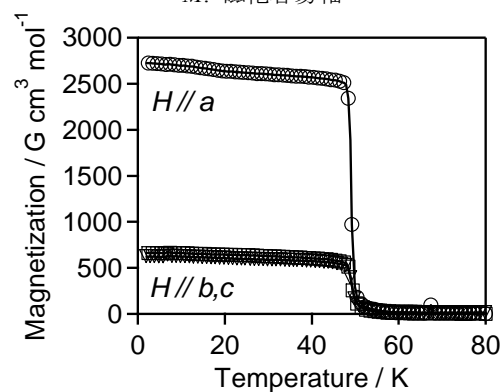


図8.5の磁化温度曲線 (外部磁場 10 Oe)

6. 結論

シアノ金属錯体を構築素子として用い, 複数の物性が共存する磁性錯体を合成し, 新奇現象の探索を行った. その結果としてまず, 初の Fe^{II} スピנקロスオーバー強磁性体 $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), および負の協同効果を示す Fe^{II} スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)を見いだした. これらの化合物は, 相転移の学問分野において重要な知見を与えるモデル化合物である. また, 焦電性一次元希土類錯体, $\text{Gd}^{\text{III}}(\text{DMA})_n [\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ ($n = 6$ (**3**), 5 (**4**)), 焦電性三次元フェリ磁性体および常磁性体, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}$ (**5**), Mo (**6**))の合成に成功し, 金属錯体材料がマルチフェロイクス材料としての有力な候補たり得ることを示した.