

速いスピン平衡を有する集積型金属錯体 $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3](\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S})$

における特異な磁気相転移

(東大院総合文化) ○影澤幸一、岡澤 厚、小島憲道

【緒言】

物性化学の分野において、光物性、伝導性、磁性などの異なる機能を同時に併せ持つ、多重機能性の発現を目的とした研究開発が盛んに行われている。中でも集積型金属錯体は、金属イオン、配位子、対イオンの組み合わせを変えることで、様々な多重機能性の発現が期待される。実際、ジチオオ

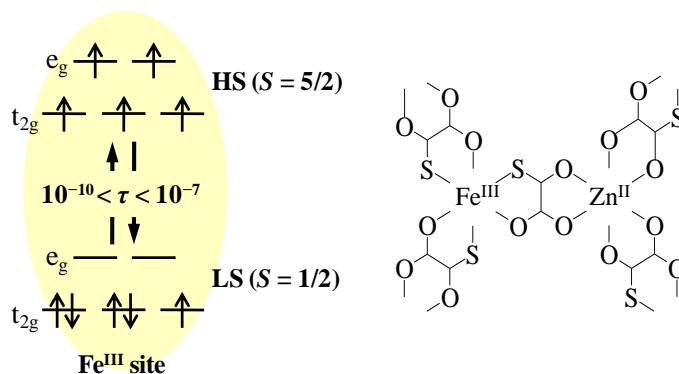


図 1 : $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ における速いスピン平衡の概念図 [1]

キサレート ($\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$) を架橋配位子とした二次元集積型金属錯体において、スピンエントロピー駆動による電荷移動相転移と強磁性転移が共存する系が報告されている [1]。最近、我々は dto 類似体であるモノチオオキサレート ($\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$) で架橋された集積型金属錯体 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ を新規に合成し、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトにおいて高スピン状態 (HS) と低スピン状態 (LS) が速い時間で入れ替わるスピン平衡 (動的スピントロクロスオーバー現象; 図 1 参照) が起きていることを明らかにした [2]。また、X-band ESR 分光と ^{57}Fe メスバウアー分光測定から、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトのスピン平衡が $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ 秒の時間尺度で起きていることがわかった。集積型金属錯体においてスピン平衡が確認されたのは、これが初めての報告例である。

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ は Zn^{II} と Fe^{III} が mto を介して交互に配置された二次元のハニカムネットワーク構造を有し、この $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]_{\infty}$ の層と対カチオンの層が交互に積層した層状構造を形成している。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ と類似の骨格を有するオキサレート架橋集積型金属錯体は、

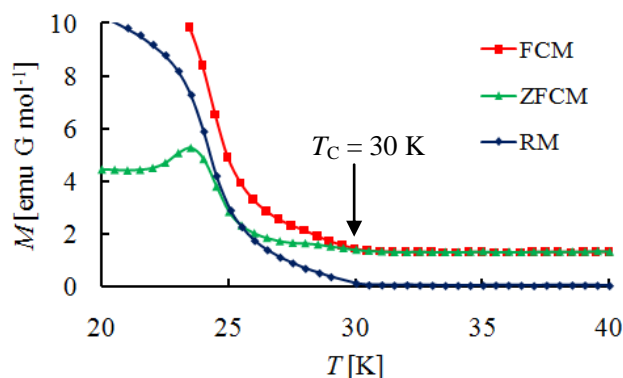


図 2 : $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の磁化の温度依存性

構成要素の組み合わせによって伝導性や磁性などの機能を同時に付随させることができる [3]。同様に、 mto 架橋集積型金属錯体においても構成成分の選択の自由度を利用することができる。そのため、本系では速いスピン平衡を媒介とした協奏的多重機能性が発現すると考えられる。

そこで本研究では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の $\text{Zn}^{\text{II}} (S = 0)$ を $\text{Mn}^{\text{II}} (S = 5/2)$ に置換した $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ に着目し、

合成を試みた。 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ 類似構造を有する $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(ox)_3]$ が低温 ($T_C = 25$ K) で磁気相転移を示すことから [4]、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ は $Fe^{III}O_3S_3$ 環境における速いスピン平衡と磁気秩序化の相乗効果がもたらす新たな物性の発現が期待される。

【結果】

粉末 X 線回折測定から、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ が $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ と同様に二次元のハニカムネットワーク構造を形成していることを確認した。磁気測定から、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ は $[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]_{\infty}$ の面内で二次元のハイゼンベルグ型反強磁性相互作用が働いており、低温の磁化の結果から 30 K で磁気秩序化が起こることがわかった (図 2)。また、有効磁気モーメントの値から、 $Fe^{III}O_3S_3$ 環境のスピン状態が高スピン状態と低スピン状態の共存状態であることがわかった。さらに、常磁性相の ^{57}Fe メスバウアースペクトルにおいて 1 本のダブルットのみが観測されたことから、 $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ と同様にスピン平衡の時間尺度が 10^{-7} 秒よりも速いことが確認された。図 3 に磁気秩序化前後における ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す。磁化測定から 30 K 以下で磁気秩序化が起こることが確認されたにもかかわらず、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルでは 22 K で初めて Fe^{III} の磁気秩序化が観測された。図 4 に示す G - T 相図の概念図のように、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ において、30 K では Fe スピンは速いスピン平衡によるフラストレーションのため長距離秩序が発生せず Mn スピンのみが整列し、22 K 以下で初めて Fe スピンが整列すると考えられる。

【参考文献】

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **165**, 120 (2001).
- [2] K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto and N. Kojima. *Chem. Lett.*, **39**, 872 (2010).
- [3] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García and V. Laukhin, *Nature*, **408**, 447 (2000).
- [4] C. Mathonière, C. J. Nuttall, S. G. Carling, and P. Day, *Inorg. Chem.*, **35**, 1201 (1996).

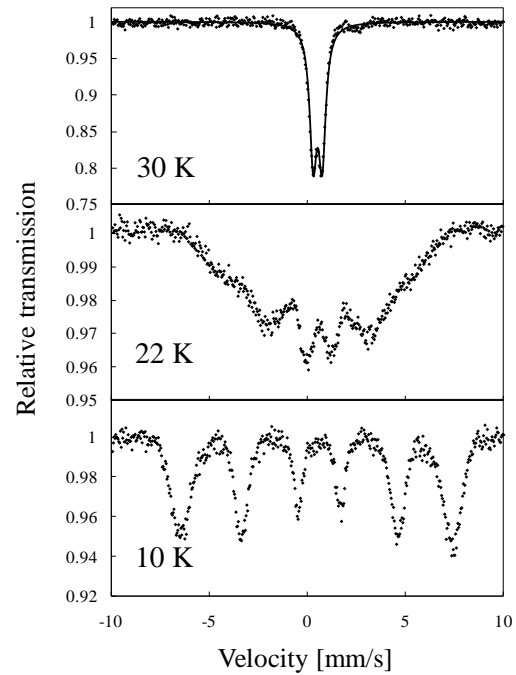


図 3 : $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトル

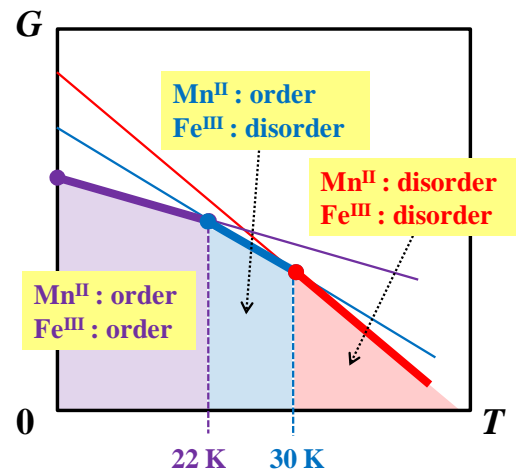


図 4 : $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ の G - T 相図の概念図とスピン状態