

TTF 骨格を配位子に用いた分子性磁性体の開発

(分子研) ○西條 純一

【研究の背景】Tetrathiafulvalene(TTF)骨格を持つ分子からなる分子性導体と磁性錯体を組み合わせた系は、磁性と伝導が相互作用することで複合物性を示す興味深い物質を与える。しかし磁性と伝導を異なる分子が担うため、両者間の相互作用が弱いことが問題であった。そこで TTF 系分子を遷移金属に直接配位させることで磁性 d 電子と π 電子系を一つの分子上に集積、強い磁性-伝導間の相互作用を持つ物質の開発を目指し研究を行っている。

今回、 $S = 3/2$ の Cr^{3+} と TTF 系分子をエチニル基で結んだ分子(図 1)を開発、電解酸化により部分酸化状態と d 電子- π 電子間の強い相互作用をを実現した磁性体を作成したので報告する。

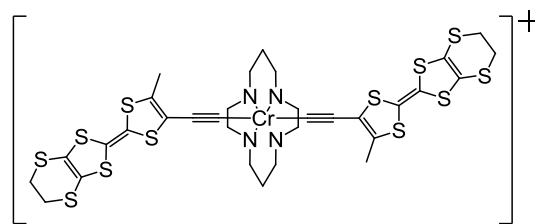


図 1. 今回用いた新規錯体[1]⁺の構造。

【電解による結晶作成】[1]OTf と 3 種の四面体アニオン ($\text{TBA}[\text{BF}_4]$, $\text{TBA}[\text{ClO}_4]$, $\text{TBA}[\text{ReO}_4]$) をアセトニトリル:クロロベンゼン 1:1 溶液に溶かし、Hセルを用いて定電流電解による酸化を行うことで $[\text{1}]^{2+}[\text{Anion}]_2(\text{PhCl})_2(\text{MeCN})$ の小さなブロック状の結晶を得た。アニオンは $[\text{BF}_4]$ が一番小さく、 $[\text{ReO}_4]$ が一番大きい。 $[\text{ClO}_4]$ 塩に関しては同一構造で針状に成長した結晶も得られたため、異方性を含めた測定を行っている。

【結晶構造】得られた結晶はアニオンによらず同形構造であった。結晶構造を図 2 に示す。

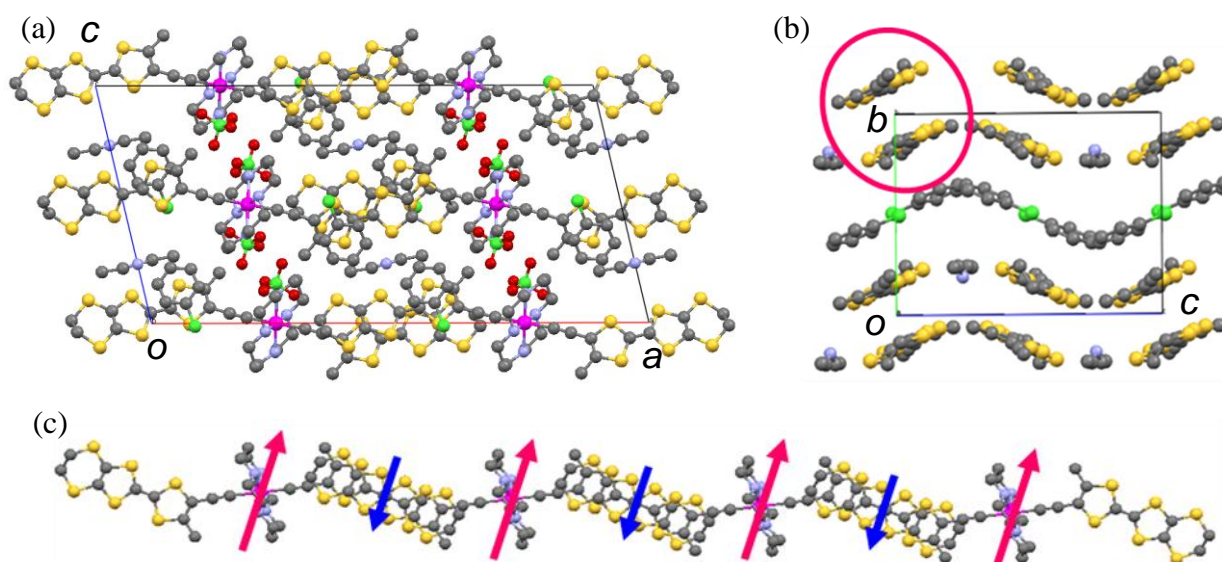


図 2. 磁性体 $[\text{1}][\text{Anion}]_2(\text{PhCl})_2(\text{MeCN})$ の結晶構造. (a) b 軸投影. (b) a 軸投影. TTF 骨格二量体の一つを赤丸で囲んである. (c) $[\text{1}]^{2+}$ からなる 1 次元フェリ鎖を抜き出したもの. Cr^{3+} 上に $3/2$ の、TTF 二量体上に $1/2$ のスピンの存在し、両者はエチニル基で結ばれている。

錯体 1 分子につきアニオンが 2 分子存在することから、錯体は+2 価と元々の状態から+1 価だけ酸化されていることがわかる。また電気化学測定の結果は TTF 骨格がまず酸化されることを示しており、この余剰の電荷は TTF 骨格上に存在すると推測される。結晶中では隣接する錯体間で TTF 骨格を重ねるように積層しており、TTF 二量体を形成している。前述の価数と合わせて考えると、この二量体上に+1 価の電荷とそれに伴う 1/2 のスピンの非局在化する混合原子価状態が実現していることになる。Cr³⁺と TTF 二量体は分子内のエチニル基を通して結ばれ、これらが交互に並んだフェリ鎖を構築する。隣接するフェリ鎖は TTF 二量体部分でわずかに接触しており、Cr³⁺の周囲に存在しているアニオンのサイズが大きくなるほどこの接触は離れ鎖間の相互作用が弱いと推測される。

【磁性】得られた結晶の高温域における磁性はいずれもフェリ鎖として解析でき、エチニル基を介した Cr³⁺と TTF 二量体のスピン間相互作用の大きさは $2J = -30\text{K}$ と非常に強いことが判明した。低温に下げると、これらの結晶は 23 K ([BF₄], [ClO₄] 塩) および 17 K ([ReO₄] 塩) で弱強磁性へと転移する。[BF₄] 塩と [ClO₄] 塩はどちらもほぼ同じ温度で転移するが、[BF₄] の方がごくわずかに高い温度での転移を示し、アニオンサイズが大きいほど転移温度が低くなっていることがわかる。これは大きなアニオンの存在により鎖間が遠い、つまり鎖間相互作用が弱いほど転移温度が低くなっていることを意味しており、理にかなっている。一方、最低温である 1.8 K での自発磁化の大きさは [BF₄] < [ClO₄] < [ReO₄] とアニオンが大きいほど大きくなり、鎖間相互作用が強いほど自発磁化が小さい傾向が見て取れる。

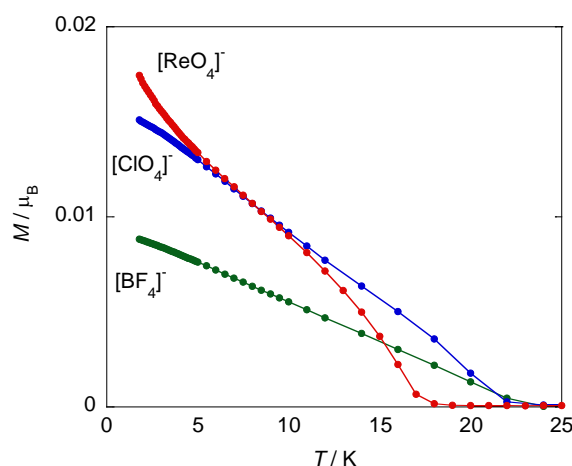


図 3. 残留磁化の温度依存性。

【弱強磁性の起源】本結晶では、隣接するフェリ鎖同士は *b* 軸に平行な 2 回軸で結ばれており、両者の相互作用は TTF 二量体間の接触を介している。隣接する TTF 二量体は互いに異なる方向に傾いた配置をとっているため、錯体としての容易軸が完全に反平行にはならない。そのためスピンを反平行からずらそうとする効果が働き、弱強磁性を引き起こす (図 4)。このモデルに従えば、鎖間相互作用が強い場合には錯体の異方性に逆らってスピンを反平行に揃える力が強くなり、自発磁化は小さくなることが期待される。これはまさに実際の結晶において観測された傾向と一致する。

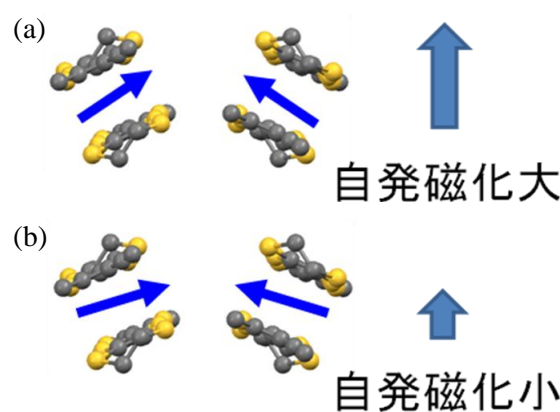


図 4. 異なる鎖間相互作用における弱強磁性の大きさの模式図。青い矢印は TTF 二量体上のスピンを示す。(a) 鎖間 (=TTF 二量体間) が広い [ReO₄] 塩のケース。鎖間相互作用は弱く、スピンは錯体自体の容易軸を向きやすい。(b) 鎖間の狭い [BF₄] 塩のケース。やや強い鎖間相互作用により反平行に近づき、自発磁化は小さくなる。

【参考文献】

J. Nishijo et al., *Inorg. Chem.*, **50**, 3464-3470 (2011).