

1P032

金属ポルフィリン錯体(tetramethylporphyrinato)cobalt(II)の磁気物性

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³, Imperial College London⁴)

○松野 更紗¹, 黒川 雅詩¹, 高橋 幸裕^{1,2}, 長谷川 裕之^{2,3},

原田 潤^{1,2}, 稲辺 保^{1,2,3}, Hsiang-Han Tseng⁴, Sandrine Heutz⁴

Magnetic properties of (tetramethylporphyrinato)cobalt(II)

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University¹,

Faculty of Science, Hokkaido University², JST-CREST³,

Dept. Mater. and London Cent. Nano., Imperial College London⁴)

○Sarasa Matsuno¹, Masashi Kurokawa¹, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3},

Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}, Hsiang-Han Tseng⁴, Sandrine Heutz⁴

【序論】

一般的に中心に金属原子が配位した平面環状構造を持つフタロシアニン(Pc)系分子の結晶は、1次元的な分子積層カラムを有する結晶構造を持つ。Pc配位子の中心部に磁性金属イオンを含む場合、カラム内で隣接する分子同士の相対配置により様々な磁性が発現する事が知られている。たとえばCoPc分子は α 型、 β 型の2種類の多形を持ち、 α -CoPcは反強磁性体、 β -CoPcは常磁性体であることが知られている[1]。Pc分子類縁体であるポルフィリン系化合物も中心に金属を配位させることが可能であり、磁性金属イオンを配位させることでフタロシアニン同様の興味深い磁性が期待できる。本研究では、磁気特性が明らかにされていない(tetramethylporphyrinato)cobalt(II) (Co(tmp)) (図1

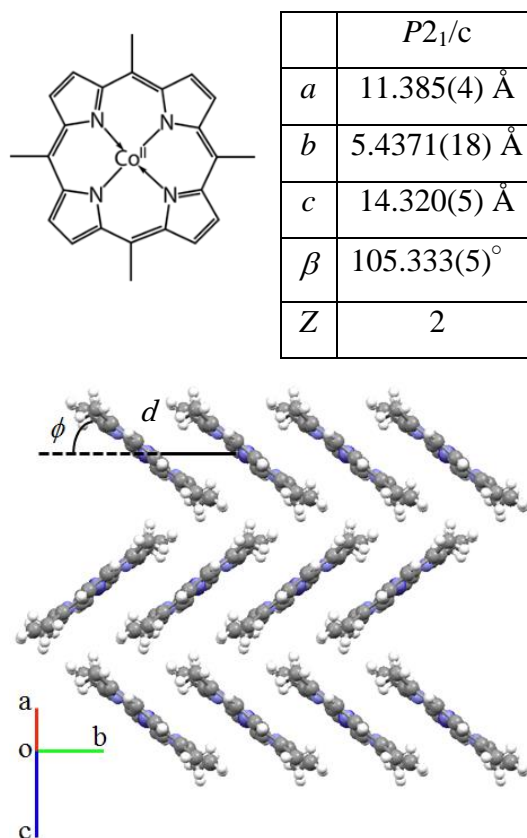


図1 Co(tmp)の分子構造その結晶構造

左上) を合成し、様々な集合状態における磁気特性を観察し、CoPc分子の磁気特性との比較を行った。

【実験・議論】

図 1 下に Co(tmp)の結晶構造を示した. 平面 Co(tmp)もフタロシアニン系分子と同様に結晶内で 1次元カラムを形成していることが明らかになった. CoPc の結晶構造と比較すると, Co(tmp)ではコバルト間距離 d は長く, カラム軸に対する分子の傾きであるスライディングアングル ϕ は小さいことが分かった (表 1). また Co(tmp)の粉末試料の磁化率の温度依存性を図 2 に示した. 図 2-inset の $\chi T-T$ プロットからも示唆されるように本物質は, 高温領域でキュリー常磁性, 低温領域で強磁性的な相互作用を示すことが分かった. ここで Co(tmp)の磁化率の温度依存性をキュリー-ワイスの式で fitting を行ったところ, そのキュリー一定数は 0.61 となり, $S=1/2$ の Co^{2+} イオンの典型的なキュリー一定数:0.50 に近い値となった. またワイス温度は+2.92 K と見積もられ, この結果から Co(tmp)は, 非常に小さい強磁性的な交換相互作用を持つ物質であることが示唆された. ここで 2 K における Co(tmp)の磁化とブリルアン関数を比較しところ (図 3), Co(tmp)の磁化率の磁場依存性は $S=2\sim 7/2$ の領域にあり, 一次元鎖内において平均 4~7 分子のユニットでスピンの平行な状態になっていることが示唆される. CoPc が反強磁性体または常磁性体であるのに対して, Co(tmp)は強磁性的相互作用を有することが明らかになった.

表 1 CoPc と Co(tmp)の d と ϕ

	d	ϕ
α -CoPc	3.754(3) Å	65.8 °
β -CoPc	4.763(5) Å	42.9 °
Co(tmp)	5.4379 Å	36.5 °

講演では, α -および β -CoPc の結晶構造と Co(tmp)の結晶構造を比較することで, 強磁性的な相互作用を示したメカニズムについて議論する.

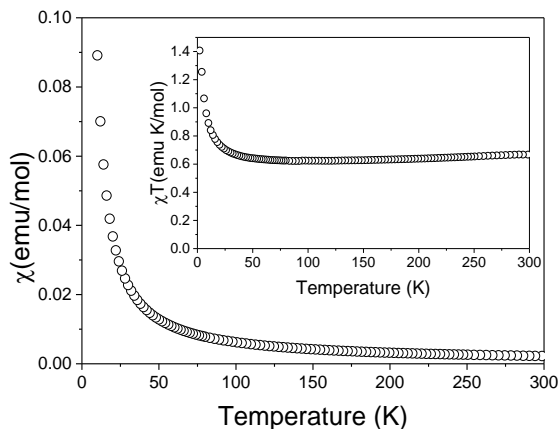


図 2 Co(tmp)粉末の磁化率の温度依存性 ($\chi-T$) と ($\chi T-T$)

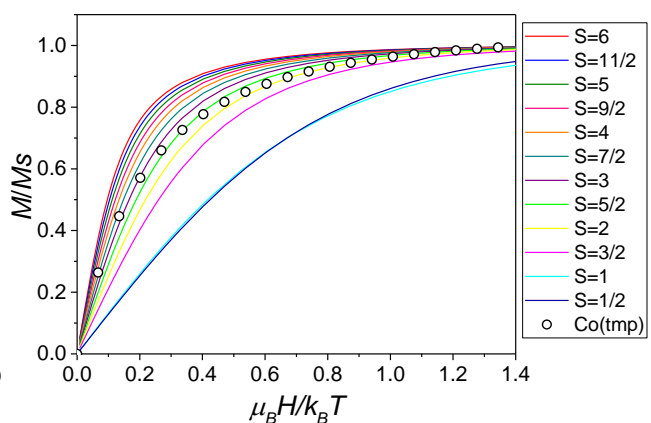


図 3 Co(tmp)粉末の磁化とブリルアン関数