

Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄の固相イオン交換機能を利用した磁性制御

¹広島大院理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル物性研究拠点, ⁴北大院環境科学院,
⁵東北大多元研, ⁶北大電子研
 ○市橋克哉¹, 今野大輔¹, マリュニナクセニヤ^{1,3}, 井上克也^{1,2,3}, 豊田和弘⁴,
 芥川智行⁵, 中村貴義⁶, 西原禎文^{1,2,3}

Control of Magnetic Properties for Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ Using Solid State Ion Exchange Function

○Katsuya Ichihashi¹, Daisuke Konno², Kseniya Maryunina^{1,3}, Katsuya Inoue^{1,2,3}, Kazuhiro Toyoda⁴, Tomoyuki Akutagawa⁵, Takayoshi Nakamura⁶, and Sadafumi Nishihara^{1,2,3}
¹Graduate School of Science, ²Institute for Advanced Materials Research,
³Center for Chiral Science, Hiroshima University, Japan
⁴Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan
⁵Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan
⁶Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Much attention has been attracted to an even-leg spin ladder because theoretical study predicts that carrier doping in this system leads to superconductivity.^[1] Recently, we succeeded in the preparation of molecular spin ladder containing ion channel configuration composed of crown-ether and Li⁺. In addition, by soaking the crystals in a molar KCl aq. for a day, the complete ion exchange for K⁺ occurred while retaining the crystalline state. In this study, we aimed controlling the magnetic properties of the molecular spin ladder system by utilizing its solid state ion-exchange function. For example, the replacement of Li⁺ by K⁺ or Cu²⁺ is accompanied by weakening the antiferromagnetic exchange interaction between [Ni(dmit)₂]⁻ molecules. On the other hand, Co²⁺-exchanged compound exhibits the ferromagnetic behavior. In this presentation, physical properties of these compounds will be discussed in detail.

【序】

開殻電子構造を有する平面π共役系の[Ni(dmit)₂]^{δ-}錯体は、様々な磁氣的・電氣的性質を示す物質として広く知られている。例えば、 $\delta=1$ の時は $S=1/2$ スピンの由来する磁性を示す一方で、 $0 < \delta < 1$ の状態では電気伝導性を示すことから、分子磁性体や有機導電体のビルディングブロックとして用いられてきた。

実際に当研究グループでは、[Ni(dmit)₂]⁻分子をリチウムイオンと[18]crown-6 からなる超分子カチオンと組み合わせた[Ni(dmit)₂]⁻塩の作製に成功している(以降 **1** 塩と表す。Fig. 1)。結晶内では、超分子カチオンが一次元に積層することでチャンネル構造を形成しており、誘電率や固体 ⁷Li-NMR 測定などからチャンネル内部のリチウムイオン伝導が観測されている。一方、[Ni(dmit)₂]⁻分子は系内でダイマーを形成し、これが一次元に配列してラダー構造を有していた。実際にこの系の磁気測定より、本系はスピンラダーが支配的であると示唆された。スピンラダーは、キャリアドーピングによる超伝導相の出現が理

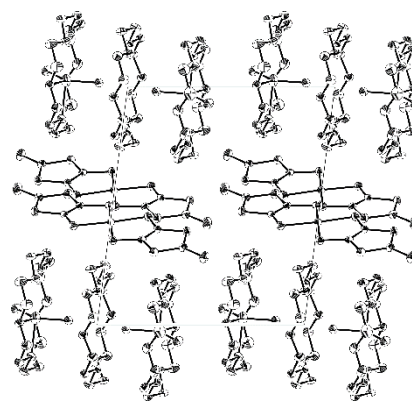


Fig. 1 The crystal structure of **1** viewed along the *a*-axis.

論的に指摘されている物質群である^[1]。本研究では、結晶内部のイオンチャネル構造を利用して物性を制御することを目指した。

【実験】

1 塩を 1 M の塩化カリウム水溶液に 30 °C、24 時間浸すことで、結晶中のリチウムイオンが水溶液中のカリウムイオンと完全に交換されることが、IR スペクトル測定や EPMA 測定、ICP 発光分光分析などから明らかとなった。そこで本研究では、**1** 塩を塩化カルシウム、塩化銅、塩化コバルトの各水溶液に浸し、磁性や電気抵抗など物性の変化を調査した。

【結果・考察】

イオン交換前後のそれぞれの試料について、電気抵抗測定を行ったところ、室温での比抵抗が銅イオン交換試料では 6 桁、コバルトイオン交換試料では 7 桁低下していたことが確認された(Fig. 2)。実際、それぞれの試料の IR 及び UV-vis スペクトルを測定したところ、元々は UV-vis 領域に存在していた CT バンドが IR 領域にシフトしていた。このことから、比抵抗の低下が $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子の部分酸化によるものと示唆された。

次に、それぞれの試料の電子状態を評価するため、磁気測定を行った(Fig. 3)。その結果、カルシウムイオン交換試料では低温部に不純物成分に由来する磁化の増加が見られたものの、全体的な挙動に大きな変化は観測されなかった。一方、銅イオン交換試料では、常磁性的な挙動が観測された。この時、分子量の計算には 2 価の銅イオン 1 個と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子 2 個を含めているため、組成当たり $S=1/2$ スピンが 3 つ存在することになる。しかし実際には $S=1/2$ スピン 1 つ分のキュリー定数が観測されたことから、銅イオンを導入したことで $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子から 2 価の銅イオンへの電子移動が生じ、スピン 2 つ分が非磁性となったと考えられる。

また、コバルトイオンへの交換試料の $\chi_m T$ - T 及び χ_m^{-1} - T プロットを示す(Fig. 4)。 χ_m^{-1} - T プロットをキュリー・ワイスの式でフィッティングしたところ、ワイス温度が 9.4 K と見積もられた。また、交流磁化率を測定したところ、強磁性的な長距離秩序に由来するピークが実部に顕著に観測された。以上のことから、コバルトイオンに交換することで強磁性を示す可能性が示唆された。当日は、それぞれの試料の磁性や電子状態について、詳細に議論する。

【参考文献】

[1] P. W. Anderson, *Science*, **235**, 1196 (1987).

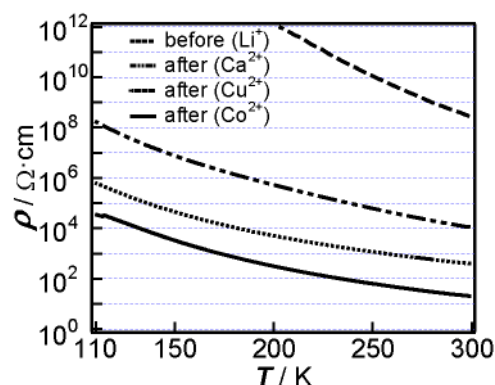


Fig. 2 The temperature-dependent DC resistivity of initial (Li^+) and ion-exchanged (Ca^{2+} , Cu^{2+} and Co^{2+}) samples.

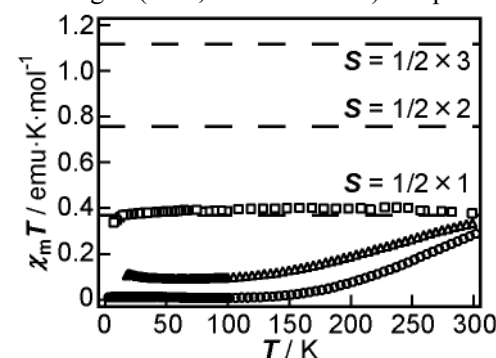


Fig. 4 The temperature-dependent $\chi_m T$ - T plots of initial (open circle), Ca^{2+} - (triangle) and Cu^{2+} - (square) exchanged samples, respectively.

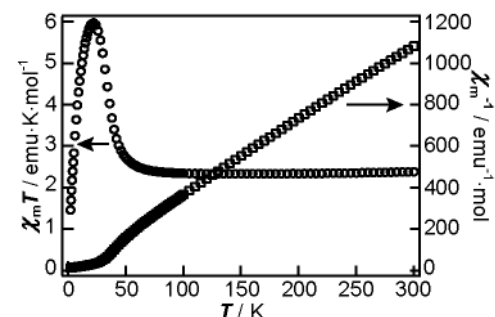


Fig. 3 $\chi_m T$ - T (open circle) and χ_m^{-1} - T (square) plots of Co^{2+} -exchanged sample.