

異方性層状磁石における層間スピン・分子変換 および圧力印加による磁気相制御

¹東北大院理, ²東北大金研

○福永 大樹¹, 関根 良博², 高坂 亘², 谷口 耕治², 宮坂 等²

Control of magnetic phase in anisotropic layered magnets by modifying intercalated paramagnetic spins and solvent molecules and by applying pressures

○Hiroki Fukunaga¹, Yoshihiro Sekine², Wataru Kosaka², Kouji Taniguchi², Hitoshi Miyasaka²

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Division of Solid-State Metal-Complex Chemistry, IMR Japan

【Abstract】 An isostructural series of π -stacked pillared layer frameworks (π -PLF) with the intercalation of $[MCp^*_2]^+$ ($M = Co, S = 0; Fe, S = 1/2; Cr, S = 3/2$) between layers was synthesized as a formula of $[MCp^*_2][\{Ru_2(2,3,5,6-F_4PhCO_2)_4\}_2TCNQ] \cdot n(solv.)$ ($M = Co, 1; Fe, 2; Cr, 3$), in which $[Ru_2^{II,II}]$ units and $TCNQ^{\cdot-}$ constructed an anionic layer and the layer formed π -stacking with $[MCp^*_2]^+$. Their isostructural desolvated states **1'**, **2'**, and **3'** were also stable maintaining the basic π -PLF skeleton. The solvated compounds **1–3** exhibited a ferromagnetic (F) phase transition, although the transition behavior was somewhat affected by intercalated $[MCp^*_2]^+$ spins. Meanwhile, the solvent-free **1'** exhibited an antiferromagnetic (AF) phase transition, indicating that the antiferromagnetic interaction is dominant between layers. Nevertheless, a F phase transition was found in **3'** owing to due to a superior F interaction between layer and $[CrCp^*_2]^+$. However, **2'** had a T -dependent phase variation through AF and F phases, which was associated with a spin-frustration mechanism among layer spins and $[FeCp^*_2]^+$ spin.

【緒言】 分子磁性体は、分子が構成要素であることに起因する構造の多孔性や柔軟性を有し、無機化合物の磁性体にはない特徴を示す。これらを利用した磁気挙動制御については近年盛んに研究されており、当研究室では最近、層状構造を持つ $[Ru_2]_2TCNQ^{[1]}$ ($[Ru_2]$: paddlewheel 型 Ru 二核錯体, $TCNQ$: 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane) の層間に $[FeCp^*_2]^+$ を挿入することで、層状磁石の $[Ru_2]_2TCNQ$ 中に鎖状磁石として知られる $[FeCp^*_2]^+TCNQ^{\cdot- [2]}$ (Cp^* : pentamethylcyclopentadiene) が組み込まれた π -集積型の擬三次元構造 (Figure 1a) の分子磁石を構築し、二次元的な磁氣的相互作用を三次元的に拡張する試みを報告した^[3]。

本発表ではこれを発展させ、層状磁石への異なるメタロセン常磁性種 ($MCp^*_2: M = Co, Fe, Cr$) の挿入、及び溶媒分子の脱離が、三次元的な磁気相互作用に及ぼす影響を調べ、挿入したメタロセンが磁氣的相互作用の競合を生じていることを示唆する結果を得た。本研究の層状磁性体に常磁性種を挿入するというアプローチ方法は、一般に分子間距離が大きく、磁氣的相互作用の競合が起こりにくい分子磁性体に対し、スピンプラストレーションを導入する新しい指針となることが期待される。

【合成法】 Paddlewheel 型 Ru 二核(II,II)錯体である $[Ru_2^{II,II}(2,3,5,6-F_4PhCO_2)_4(THF)_2]$ を溶媒に溶かし、 $[MCp^*_2]TCNQ$ ($M = Co, Fe, Cr$) 溶液との液相拡散を行うことで目的化合物である $[MCp^*_2][\{Ru_2(2,3,5,6-F_4PhCO_2)_4\}_2TCNQ] \cdot n(solv.)$ ($M = Co: 1, Fe: 2, Cr: 3, 2,3,5,6-F_4PhCO_2: 2,3,5,6$ -tetrafluorobenzoate) を合成した (fresh 体)。次に、得られた化合物を 170 °C で加熱真空引きを行うことで脱溶媒体である **1', 2', 3'** (dry 体) を得た。

【結果と考察】 得られた化合物は全て $[\text{MCp}^*_2]^+$ が $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]_2\text{TCNQ}^{\bullet-}$ のアニオン二次元層の層間に挿入された構造をしており、fresh 体、dry 体のそれぞれで同構造体となっていた。また、アニオン二次元層のスピンの状態は全ての化合物で同じであり ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]: S = 1, \text{TCNQ}^{\bullet-}: 1/2$)、化合物全体のスピン状態は層間に挿入された $[\text{MCp}^*_2]^+$ に依存する ($M = \text{Co}: S = 0, \text{Fe}: S = 1/2, \text{Cr}: S = 3/2$)。fresh 体では、全ての化合物において 85 K 程度の温度で強磁性 (F) 相が発現し、挿入された $[\text{MCp}^*_2]^+$ により数 K 程度の転移温度の変化が見られた。一方 dry 体では、化合物ごとに磁気秩序状態に顕著な変化が観測された。(Figure 1b)。1' ($M = \text{Co}: S = 0$) では 75 K において磁化にカuspを伴う反強磁性 (AF) 相転移が観測され、3' ($M = \text{Cr}: S = 3/2$) では 70 K において磁化の急激な立ち上がりに伴う強磁性相転移が観測された。また、2' ($M = \text{Fe}: S = 1/2$) では 69 K において磁化にカuspを伴う AF 相転移を起こした後、44 K において F 相へと変化する逐次相転移が観測された。1', 2', 3' は同構造であることから、観測された磁気秩序状態の変化は、層間スピンにより導入される磁氣的相互作用に起因すると考えられる。

$[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ ($S = 1$) と $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ ($S = 1/2$) 間には反強磁性的な交換相互作用が働き、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]_2\text{TCNQ}^{\bullet-}$ のアニオン二次元層は磁気モーメント (M_L) を持ったフェリ磁性的なスピン配列をとると考えられている。その為、fresh 体、dry 体で観測された F 相、AF 相は M_L が平行/反平行のいずれの配列になるかで決まる。ここで挿入された $[\text{MCp}^*_2]^+$ の磁気モーメントと M_L の間に磁氣的相互作用 (E_1) が発生すると、この相互作用は M_L を平行に揃えようとする為、層間の相互作用 (E_2) が反強磁性的で両者の大きさが拮抗する場合、磁氣的フラストレーションが発生する。層間の $[\text{MCp}^*_2]^+$ がスピンを持たない 1, 1' ($M = \text{Co}: S = 0$) に注目すると、fresh 体では層間の相互作用が強磁性的であるのに対し、dry 体では反強磁性的になっており、dry 体のみで磁氣的フラストレーションの効果が期待される。実際に dry 体では、 $[\text{MCp}^*_2]^+$ のスピン値が大きくなるにつれて基底状態が AF 相から F 相へと変わる様子が観測されており、磁気フラストレーションの効果が示唆されている。特に AF 相と F 相の競合が見られた 2' では、圧力印加により $[\text{MCp}^*_2]^+$ と $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]_2\text{TCNQ}^{\bullet-}$ 二次元層間の距離を縮めて、 E_2 に対する E_1 の影響を増加させたところ、圧力印加に伴い AF 相が消滅して F 相が安定化される様子が観測された (Figure 1c)。以上のように、磁性を持つ層状構造に常磁性種を挿入することで、分子系において磁氣的相互作用同士を競合させたフラストレート状態を誘起し、磁気基底状態を顕著に変化させることに成功した。

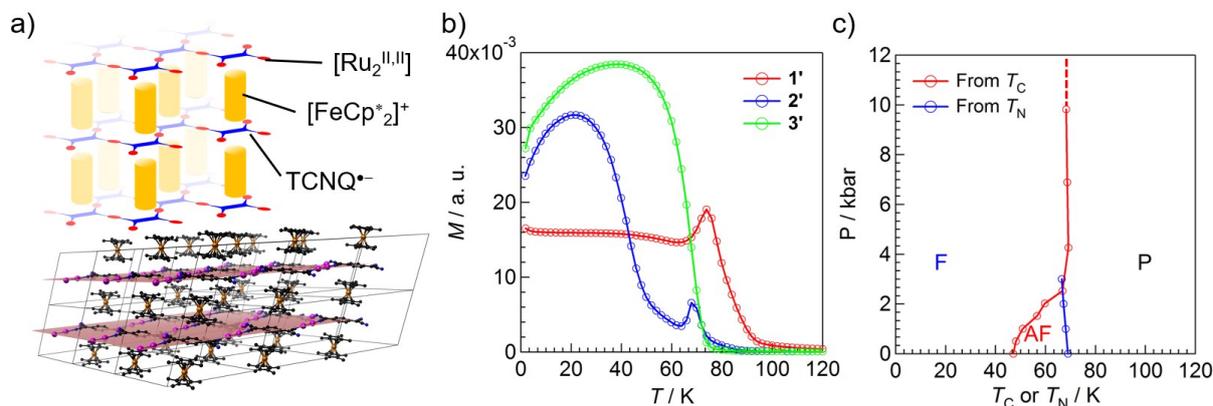


Figure 1. a) the illustration of π -PLF b) Magnetization of dry phase compounds c) the P - T phase diagram.

【参考文献】

- [1] H. Miyasaka, Acc. Chem. Res. 2013, 46, 248-257.
- [2] J. S. Miller et al., J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 769-781.
- [3] H. Fukunaga and H. Miyasaka, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 569-573.