

3P019 ゲスト分子を含んだ多孔質錯体ジシアナミド鉄(II)ピリミジンの磁気相転移の圧力依存性

(電通大量子物質) 石田尚行, 油座謙次, 野上 隆

【序】 ジシアナミドアニオン ($\text{N}(\text{CN})_2$) とピリミジン (pm) の両方で遷移金属イオンを架橋した三次元錯体 $[\text{M}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{pm})]\cdot(\text{guest})$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) は pillared-layer 構造と呼ぶことのできる格子を形成し (Fig. 1)、その隙間にゲスト分子を取り込む。これらは磁気転移をおこし、その転移温度以下では基本的には基底反強磁性体であるが、 $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ の場合には、弱強磁性挙動を見せる¹⁾。これらの磁気相転移温度、自発磁化、およびメタ磁性転移磁場はゲスト分子に大きく依存する。たとえば、1 ($\text{M} = \text{Fe}$, guest = ethanol) は $T_N = 3.3 \text{ K}$, θ (cant 角) = 16° (c 軸方向; 2 Kにおいて) に対して、2 ($\text{M} = \text{Fe}$, guest = pm) が $T_N = 5.6 \text{ K}$, $\theta = 1.3^\circ$ (c 軸方向; 2 Kにおいて) である²⁾。この磁気相転移温度の差 2.2 K というのは、液体ヘリウム温度領域ではかなり大きい。この変化の原因が、ゲスト分子が格子の歪みを引き起こすことであるならば、この物質の磁性は加圧効果によっても鋭敏に変化する可能性がある。

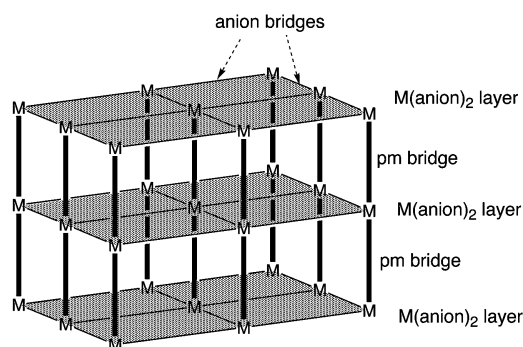


Fig. 1. Schematic drawing of the crystal structure of $[\text{M}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{pm})]$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$).

【実験】 $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{pm})]\cdot(\text{ethanol})$ (1) は既報¹⁾の方法により合成した。1 ~ 2 mg の無配向多結晶試料を測定に用いた。Quantum Design 社製 SQUID に挿入できるクランプ方式静水圧型圧力セルとしてエレクトロラボ社製のものを用いた。圧力媒体はダフニーオイルを用いた。圧力校正には Sn の超伝導転移温度を利用した。

磁気転移の磁場中冷却磁化 (FCM) の測定には、磁場 5 Oe を用いた。圧力校正のための Sn 超伝導の測定も同様に測定した。磁化曲線は所定の温度で最高 7 T まで掃引した。ブランク測定は行わなかった。試料質量は測定された磁化の値から逆算した。

【結果と考察】 まず、圧力セルを用いて加圧しない状態での 1 の磁気測定を行い、これまでに得られていたバルクの測定結果を再現することを確認した。FCM 測定を Fig. 2 に、磁化曲線を Fig. 3 に示す (図中の)。常圧下における磁気転移温度は、別の交流磁化率測定から明らかにされており、3.3 K である。これは、FCM のカーブにおいては上がったあと水平に転ずる点に相当する。磁化曲線では、約 $3000 \text{ erg Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の自発磁化を有することおよび、2 T 付近で spin-flop によるキャント反強磁性体からキャント強磁性体へのメタ磁性転移が認められる。

次に 0.3 GPa の圧力をかけて同様の測定を行った。その結果は、Figs. 2, 3 に重ね書きしてある（図中の□）。FCM の測定から、磁気相転移が低温側に抑制されていることがわかった。3.5 K にみられる小さなジャンプは Sn 超伝導シグナルのかぶりによるノイズである。2 K における磁化曲線は、Brillouin 関数的な常磁性挙動となった。すなわち、磁気相転移が起こるとしたら 2 K よりも下であることがわかった。圧力を解除して再度測定してみると、はじめのデータを完全に再現した（図中の○）。

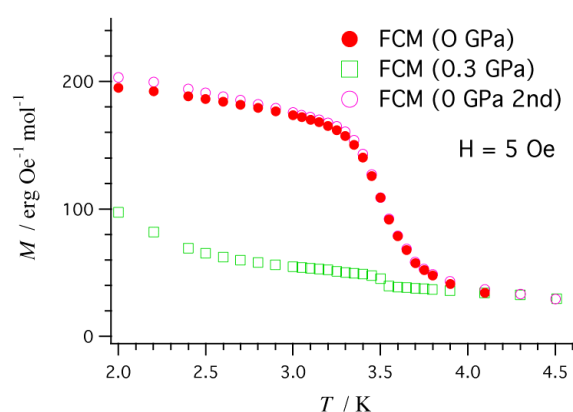


Fig. 2. Field-cooled magnetizations of $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2\text{-(pm)}](\text{EtOH})$ (**1**) measured at $H = 5$ Oe.

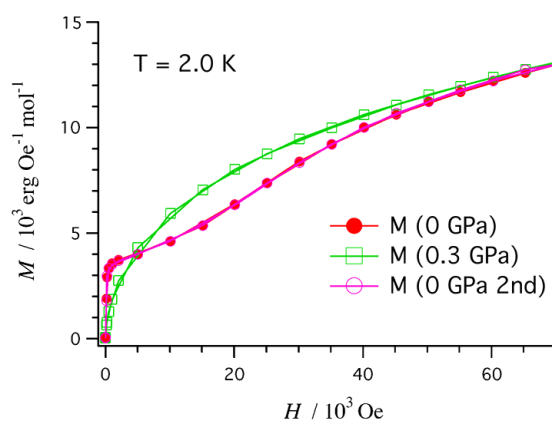


Fig. 3. M - H curves of **1** measured at 2.0 K.

比較的弱い圧力で、磁気転移が 3.3 K から 2 K 以下の温度へ大きくシフトしたことは、この物質が “柔らかい” 構造を有しており、結晶格子の変形に伴って磁性を変える物質であると考えることと矛盾はない。本系のようにこの程度の圧力下で劇的に磁性を変化させる物質は珍しいと思われる。転移温度が低下することの理由については現在検討中である。ゲスト分子を変えた一連の物質群に関する単結晶磁化率測定から、この物質群の磁性がシングルイオンに由来する磁気異方性に大きくかかわっている可能性が指摘されている²⁾。1 と 2 の圧力下の挙動の比較や、単結晶を用いた圧力下磁化率測定を行えば議論が進展する可能性がある。

【文献】

- 1) T. Kusaka, T. Ishida, D. Hashizume, F. Iwasaki, and T. Nogami, *Chem. Lett.*, **2000**, 1146.
- 2) N. Takagami, T. Ishida, and T. Nogami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1125 (2004).