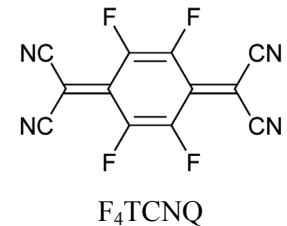


1D02 F₄TCNQ と遷移金属イオンから成る錯体の帯磁率の圧力依存性

(東工大院理工) ○太田明、榎敏明

[序] TCNQ と磁性遷移金属イオンから成る錯体が、磁性と導電性の共存、相関する系として注目されている。錯体中で TCNQ のシアノ基は金属イオンに配位し、ポリマー構造を形成している。TCNQ に変えて、強い電子受容体である F₄TCNQ を用いることにより、高価数の金属イオンとの錯体形成や電子状態の変調が期待できる。既に発表者らは昨春季化学年会において、Fe^{III} および Cu^{II} イオンとの F₄TCNQ の錯体形成とその磁性について報告した[1]。今回、Mn^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{II} の各錯体の磁性を比較検討し、Fe^{II} および Co^{II} 錯体については静水圧下での磁性を研究したので報告する。

[結果と考察] 錯体は M(SbF₆)₂(CH₃CN)_x (M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}) および Fe^{III}Cl₃ と [(C₄H₉)₄N]F₄TCNQ を、CH₃CN 溶液中で複分解することで粉末として得られた [2]。元素分析の結果、錯体は M(F₄TCNQ)₂(CH₃CN)_x (M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}) および



Fe^{III}(F₄TCNQ)₃(H₂O)_x の組成を持つと推定された。各錯体は低温領域で零磁場冷却(ZFC) と磁場中冷却(FC)の帯磁率(χ)が異なり、磁気秩序の存在を示した(図1)。各錯体は高温側で大きな負のワイス温度を示した(表1)。2 Kでの磁化過程においてFe^{II}, Fe^{III}, Co^{II} 錯体でヒステリシスが観測されたが、Mn^{II} 錯体では観測されなかった(図2)。これは Mn^{II} イオンの磁気異方性が小さいことが原因だと考えられる。

Fe^{II} 錯体はわずかの加圧により残留磁化とその消失温度が共に倍増した(図3)。さらに加圧すると残留磁化は 8 kbar でほぼ消失した。残留磁化が増加した

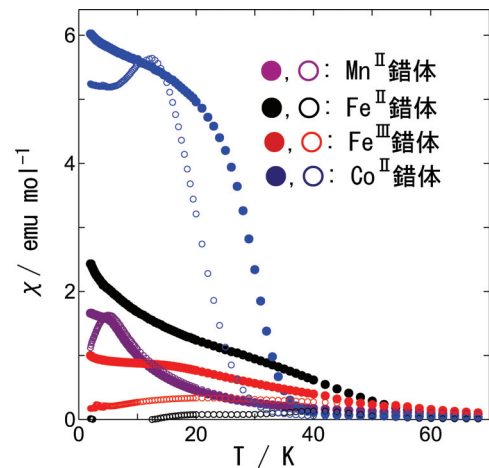


図1 帯磁率の温度変化。●: FC、○: ZFC

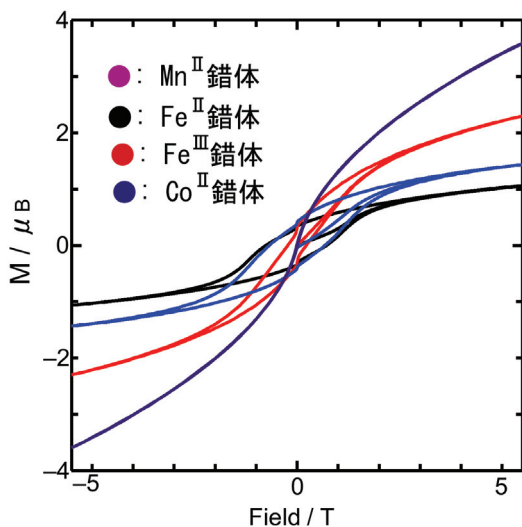


図2 常圧、2 K での磁化過程

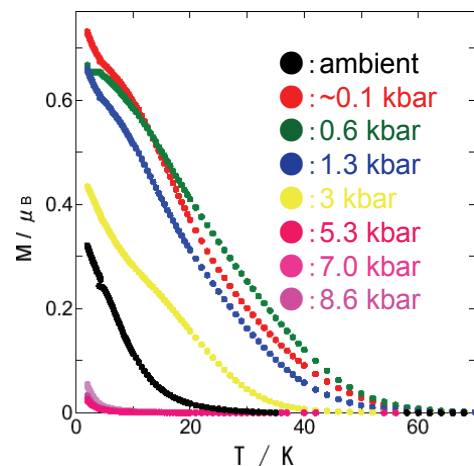


図3 Fe^{II} 錯体、残留磁化の圧力依存性

1.3 kbar で χ は高温側で常圧の倍以上で、2 K、5.5 T での磁化は常圧の 1.8 倍となった。組成および既知の $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{TCNQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ の結晶構造[3]、負のワイス温度から、 Fe^{II} 錯体における二種類の磁気構造(A および B)が推定できる(図 4)。A、B どちらでも金属イオンと F_4TCNQ の相互作用は負($J_{\pi d} < 0$)だが、 F_4TCNQ 同士の相互作用が A では負 ($J_{\pi\pi} < 0$)、B では正 ($J_{\pi\pi} > 0$) である。秩序状態では A が弱強磁性的フェリ磁性体で B がフェリ磁性体となる。キュリー定数と 2 K、5.5 T での磁化から常圧高温では磁気構造は A であり、低温で磁気秩序の形成に伴い B となる。1.3 kbar 程度の低圧力下では、高温で B であり、低温で A となる。これは加圧および磁気秩序の形成に伴い F_4TCNQ 間の π - π 積層様式が変化することに由来すると考えられる。さらに加圧することにより、 F_4TCNQ のシアノ基と Fe^{II} イオンとの結合が強まり、配位子場分裂の増大により Fe^{II} イオンが低スピン状態へとクロスオーバーすることにより、高压領域で残留磁化が消失しているものと考えられる。

Co^{II} 錯体はわずかの加圧で残留磁化が三分の一程度に減少する一方で、その消失温度は倍増した(図 5)。さらに加圧すると残留磁化がわずかに増加したが、その消失温度はほとんど変化しなかった。7.2 kbar、2 K、5.5 T で磁化は常圧の半分に減少した。これは加圧により A の磁気構造を保ったままで、 Co^{II} イオンが低スピン状態へと転移したためと考えられる。残留磁化の減少も同様の機構で説明できるが、その消失温度の上昇は加圧により各交換相互作用が増大したことに対応している。

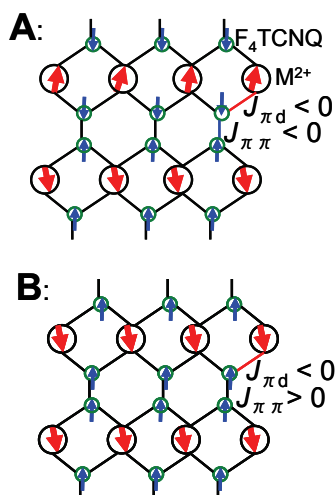


図 4 磁気構造モデル

表 1 常圧でのキュリー定数(C : emu K mol^{-1})とワイス温度(θ /K)、金属イオンのスピン(S)

錯体	C	θ	S
Mn^{II}	5.4	-16	5/2
Fe^{III}	4.3	-49	5/2
Fe^{II}	2.1	-37	2
Co^{II}	2.9	-26	3/2

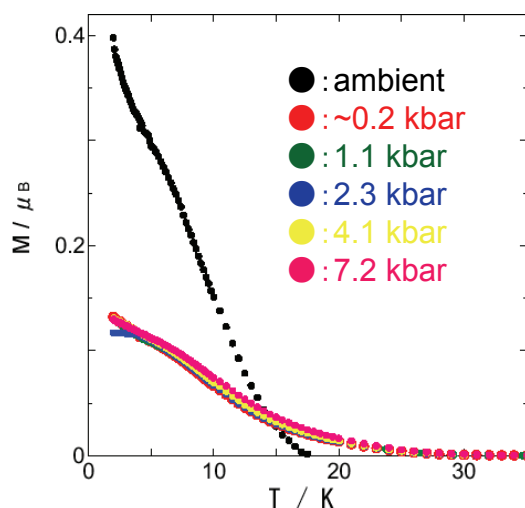


図 5 Co^{II} 錯体、残留磁化の圧力依存性

[1] 太田明、榎敏明、第 86 春季年会、講演番号 3E1-18

[2] E. B. Vickers, I. D. Giles, J. S. Miller, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1667.

[3] H. Zhao, R. A. Heintz, X. Ouyang, K. R. Dunbar, C. F. Campana, R. D. Rogers, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 736.