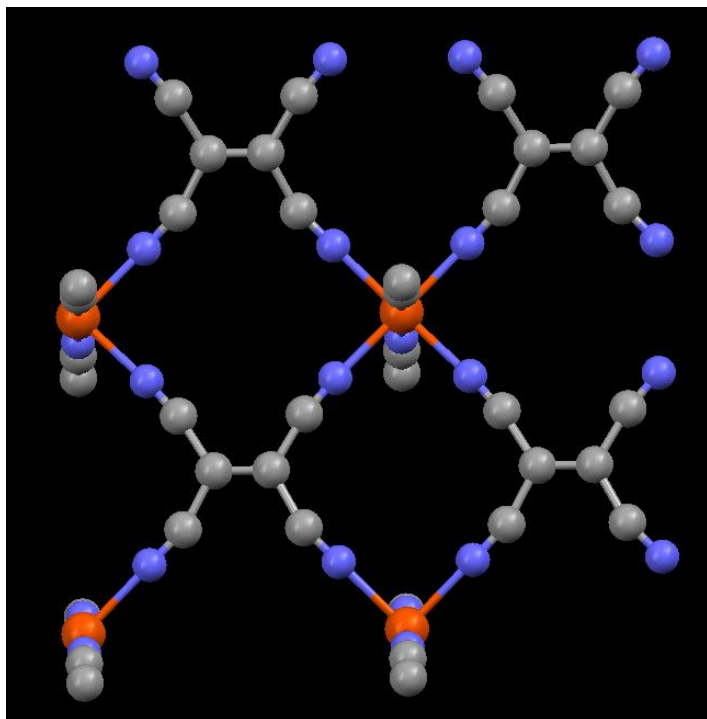


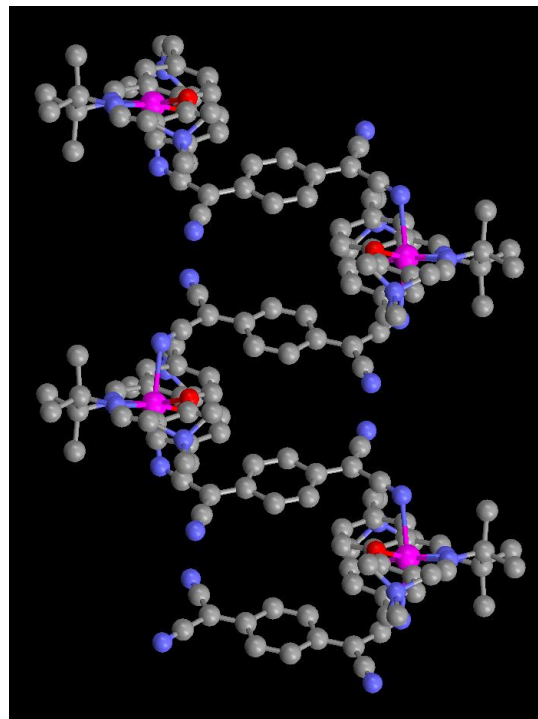
アセチリド錯体を構成要素とする 分子性磁性体の構築と その構造及び磁気特性の評価

分子研 ○西條 純一, 西 信之

遷移金属ニトリル錯体：数多くの興味深い磁性体を生む



K.I. Pokhodnya *et al.*, JACS (2006)

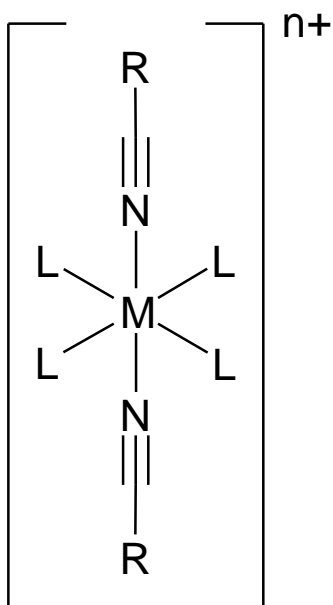


H. Miyasaka *et al.*, Chem. Eur. J. (2006)

- 強い磁気相互作用
- 各種の光学特性
- 構造変化と磁性の相間

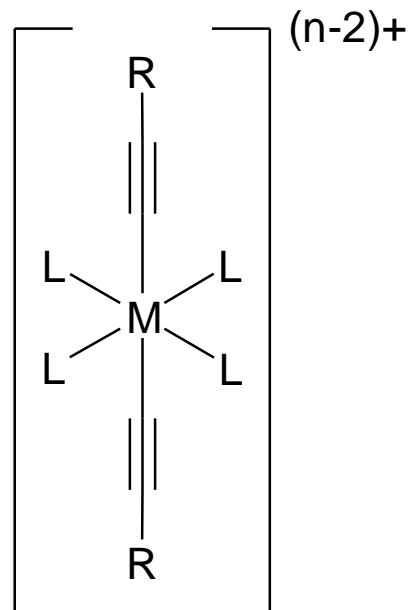
しかしその一方で……

ニトリル錯体

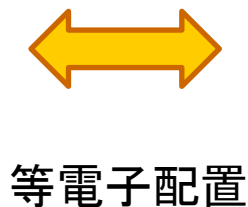


- ・数多くの磁性体
- ・優れた光学特性

アセチリド錯体



- ・極少数の研究例のみ
- ・磁性の発現例はない



遷移金属アセチリド錯体は、分子性磁性体の空白地

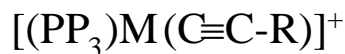
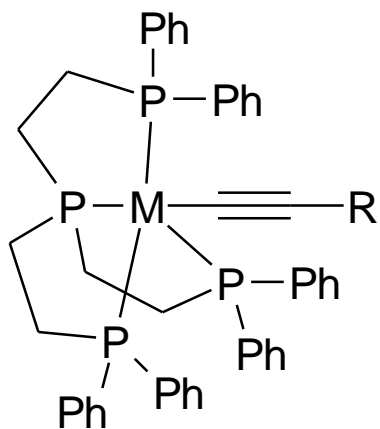
遷移金属アセチリド錯体は
なぜ使われなかったのか？



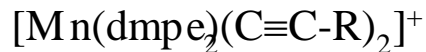
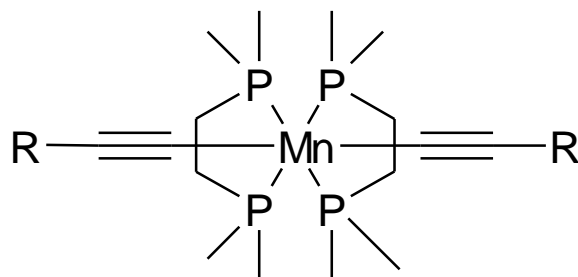
不安定だから

- ・酸素や水により分解
- ・熱, 光で分解

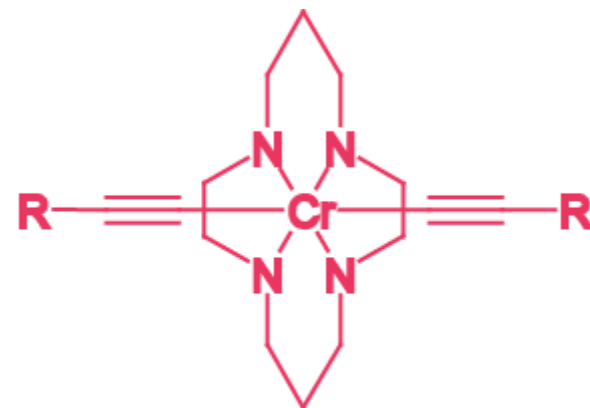
ところが近年，安定なアセチリド錯体が実現



$$S = 1/2$$



$$S = 1$$



$$S = 3/2$$

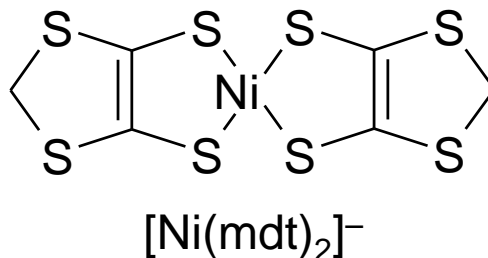


いずれも合成後は大気中，水，室内光などに対し安定
しかし，これらを用いた磁性体の開発は行われていない

アセチリド錯体で磁性体が構築できることを示す

組み合わせる錯体としては、ジチオレン錯体を使用 (分子間相互作用を構築しやすい)

今回は、いくつか試した中から[Ni(mdt)₂]⁻ 錯体との組み合わせを報告する



結晶の作成: [CrCyclam(C≡C-R)₂]OTf 40 mg / 1,2-dichloroethane 25 ml
(Bu₄N)[Ni(mdt)₂] 40 mg / PhCl 25 ml を混合し1日放置

得られた結晶: **[CrCyclam(C≡C-3-Thiophene)₂][Ni(mdt)₂]**

0.2 × 0.2 × 0.005 mm³程度

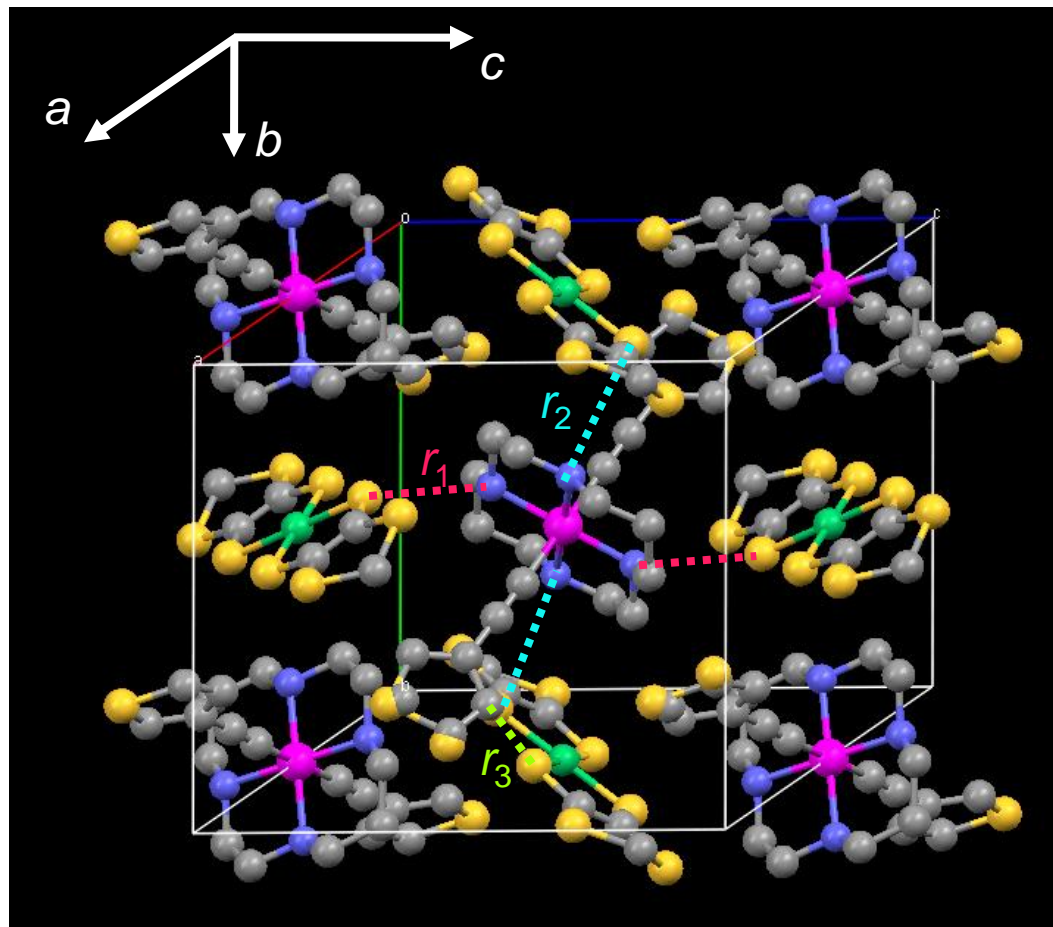
[CrCyclam(C≡C-Ph)₂][Ni(mdt)₂](H₂O) (水分子は溶媒由来)

0.4 × 0.05 × 0.005 mm³程度

磁気測定は、多数の結晶を無配向でアルミのカプセルに封入して測定

1. [CrCyclam(C≡C-3-Thiophene)₂][Ni(mdt)₂]

[CrCyclam(C≡C-3-Thiophene)₂][Ni(mdt)₂]の構造



$r_1(\text{NH-S}): 3.575 \text{ \AA}$

c軸方向へのフェリ鎖

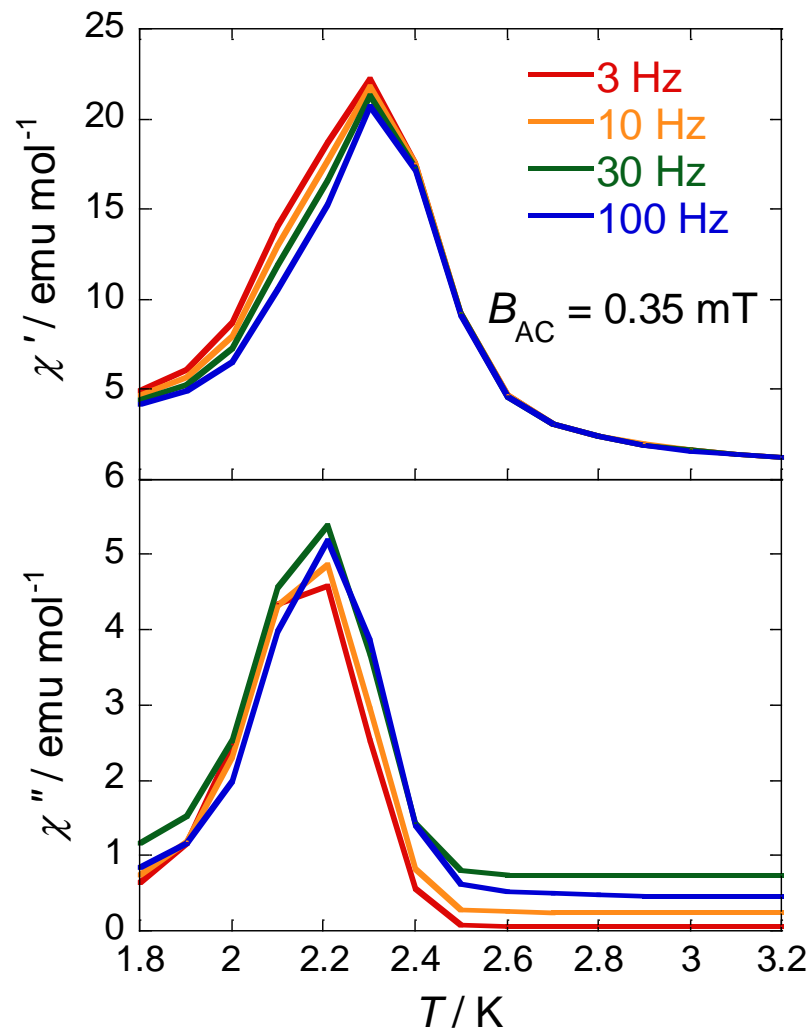
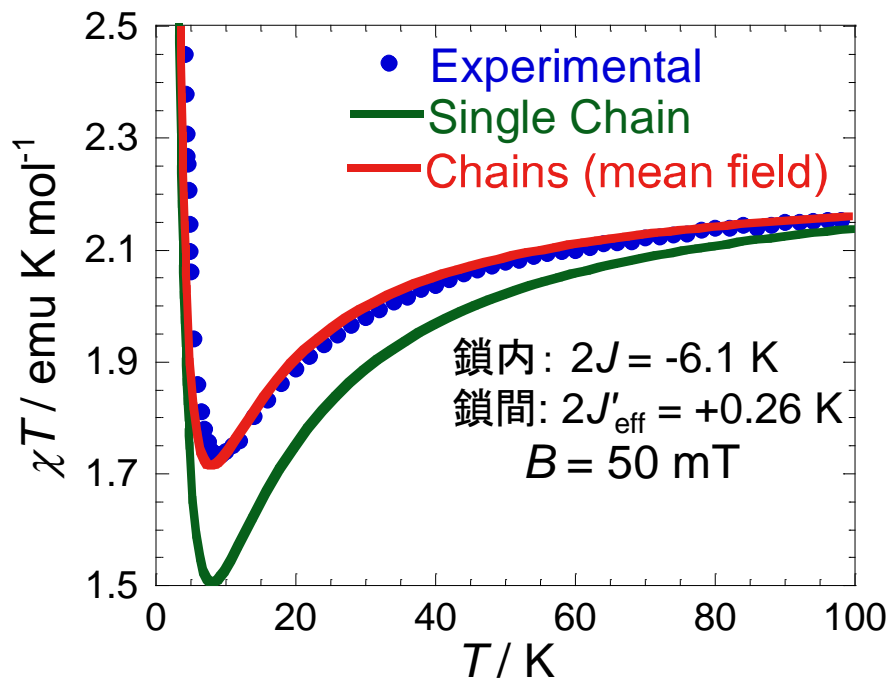
$r_2(\text{NH-S}): 3.764 \text{ \AA}$

$r_3(\text{S-C}): 3.459 \text{ \AA}$

鎖間相互作用

※ $P2_1/c$, thiophene環にdisorder

磁気測定

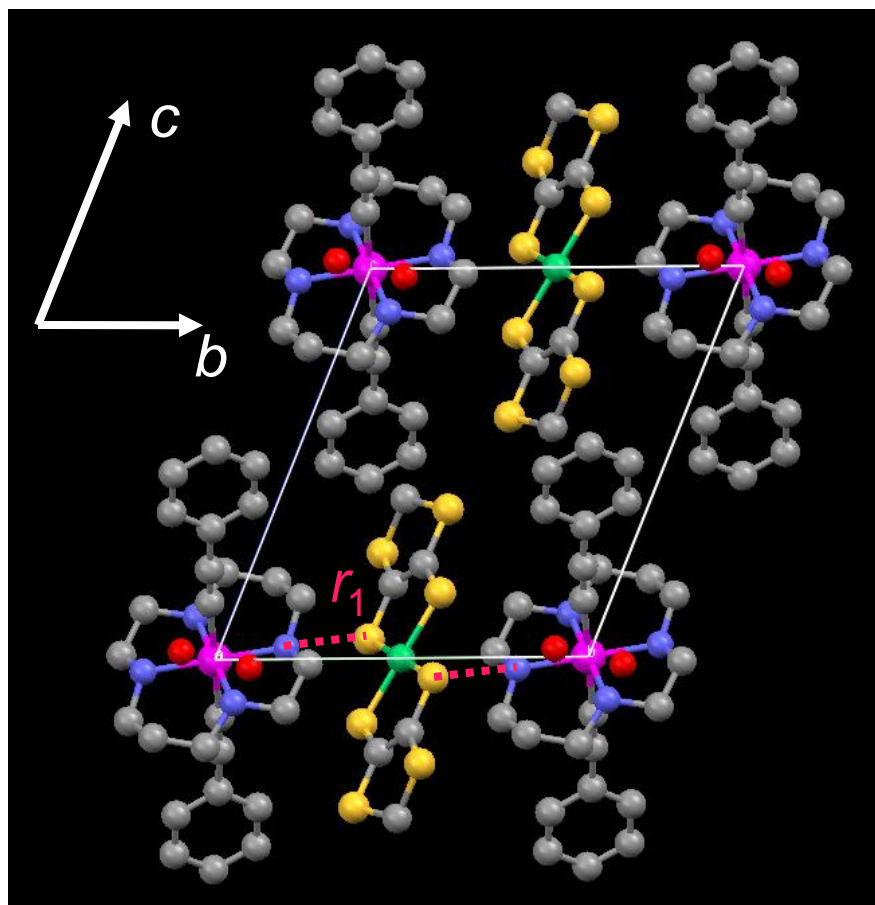


"遷移金属アセチリドを用いた初の磁性体"

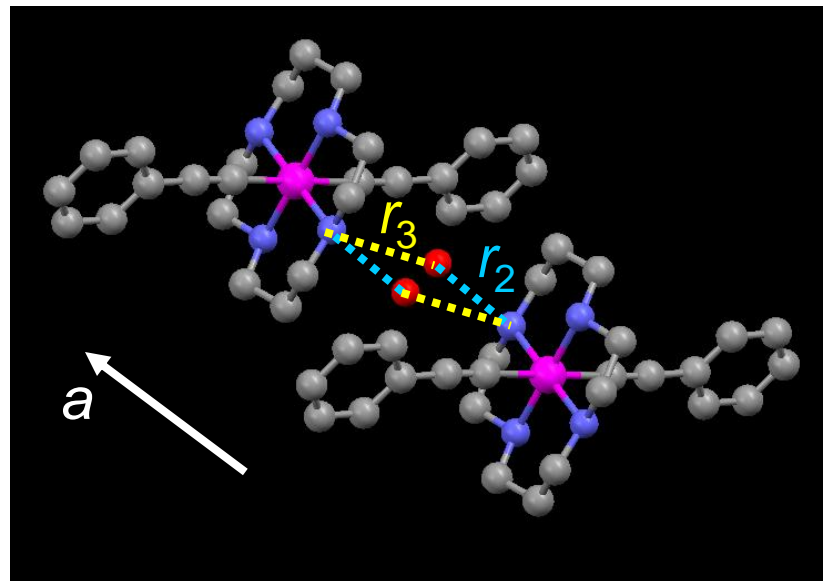
新たな物質群への道を開く

2. [CrCyclam(C≡C-Ph)₂][Ni(mdt)₂](H₂O)

[CrCyclam(C≡C-Ph)₂][Ni(mdt)₂](H₂O)の構造



フェリ鎖のスタッキング

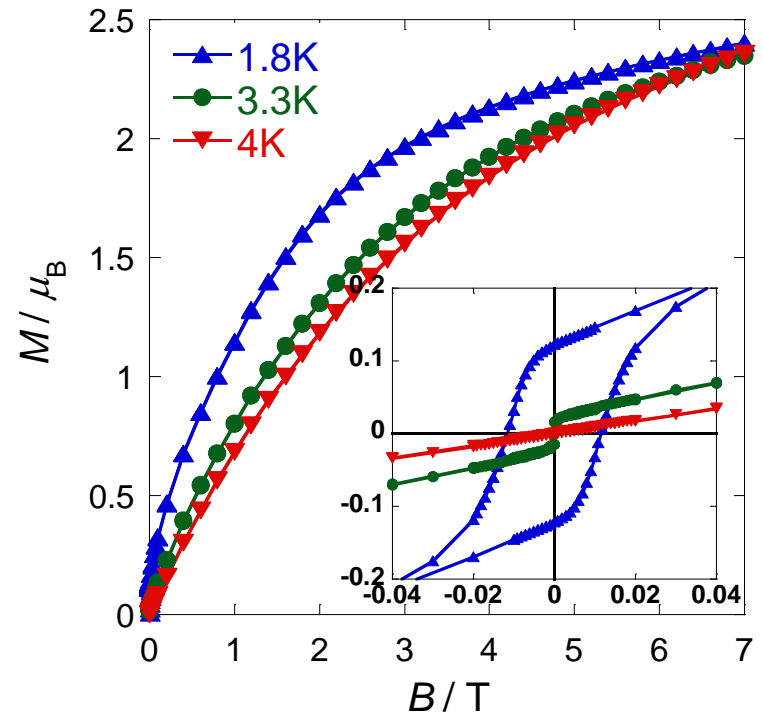
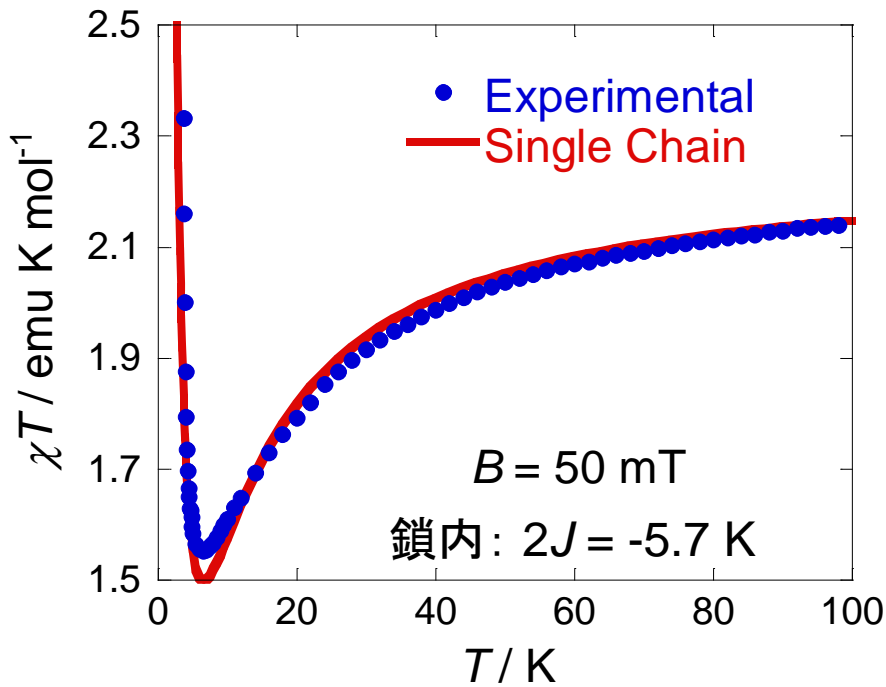


水分子を介した鎖間相互作用
水分子の位置のdisorder

$r_1(\text{NH-S}): 3.790 \text{ \AA}$

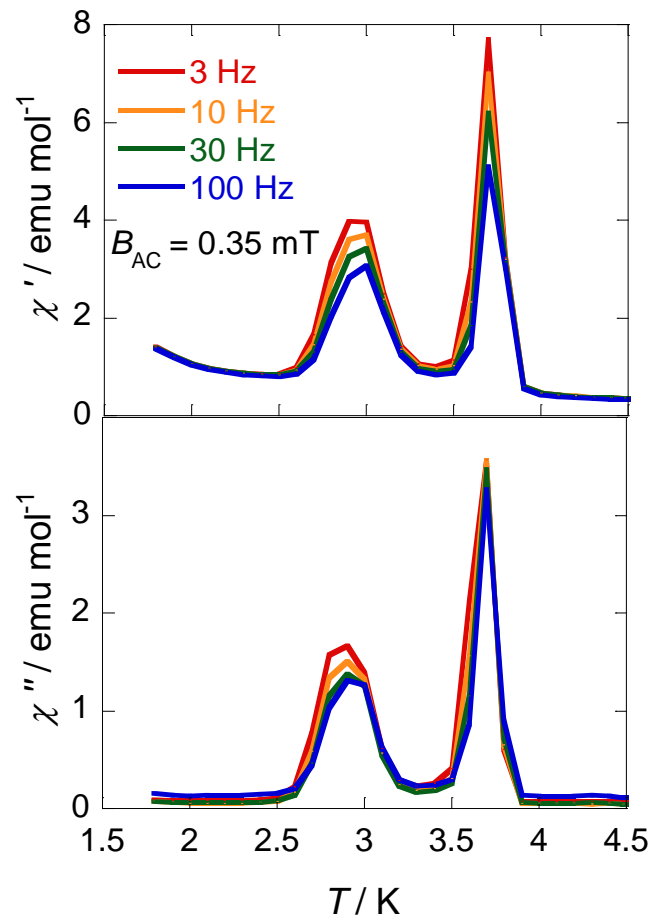
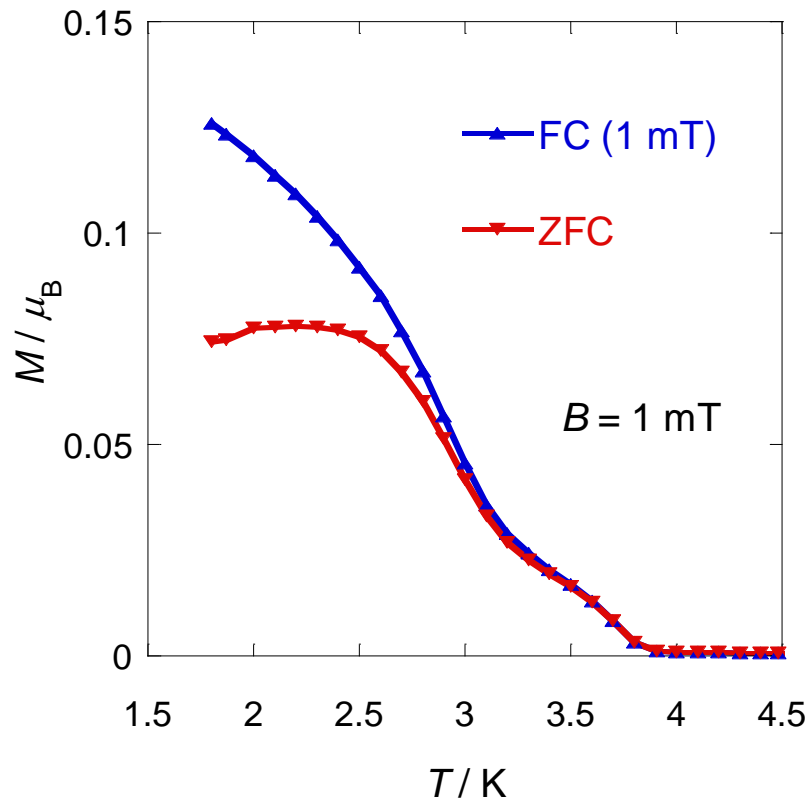
(*b*-*a*) 軸方向に伸びるフェリ鎖

磁気測定



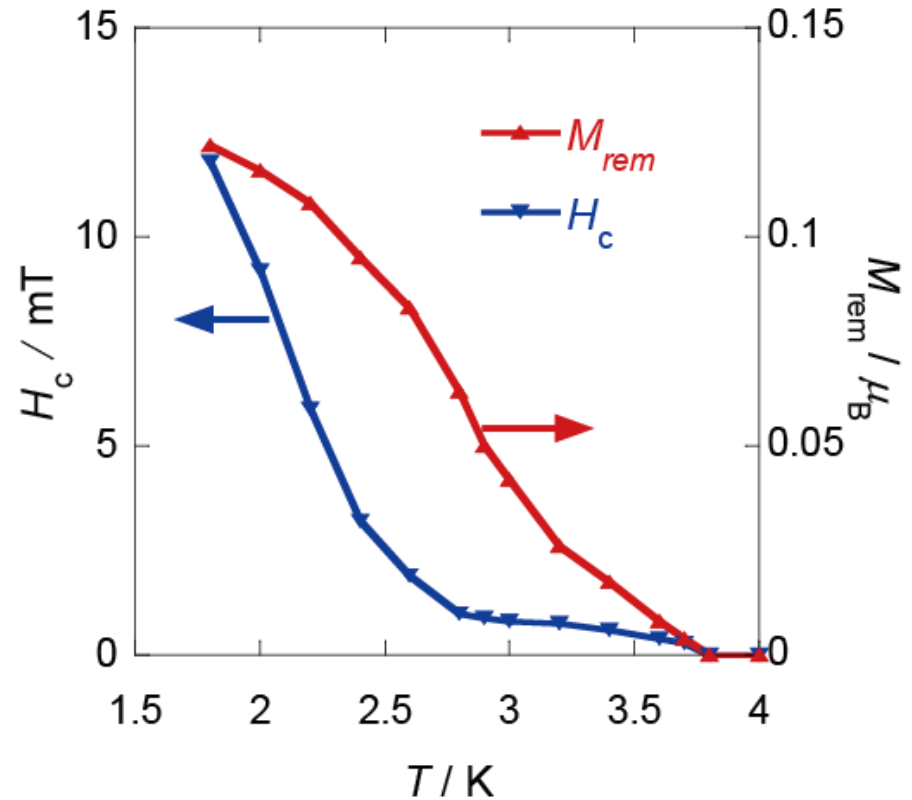
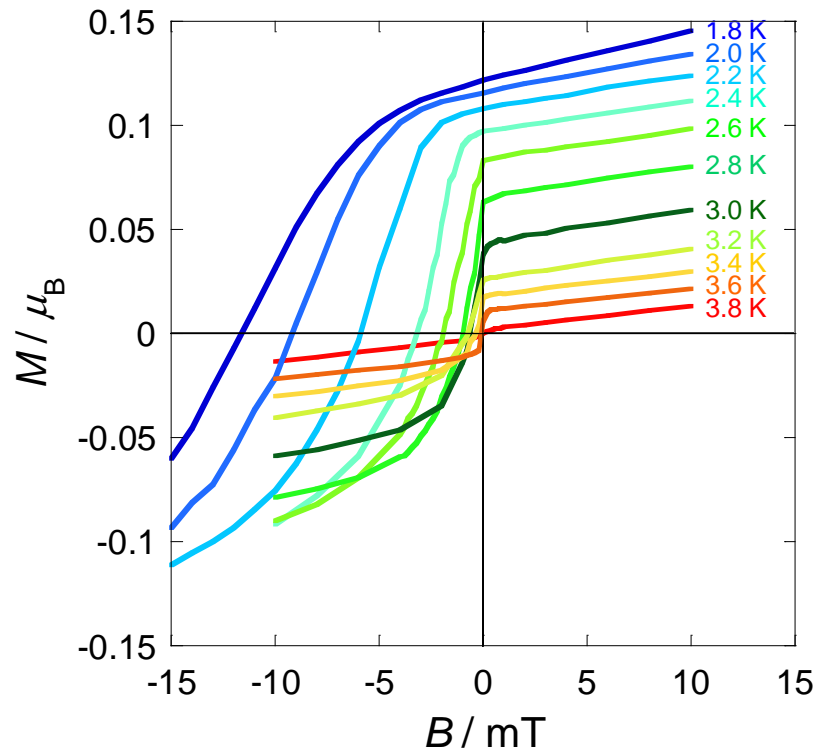
- ・鎖間相互作用の弱いフェリ鎖
 - ・低温で小さな自発磁化 ($0.01 \mu_B @ 3.3 \text{ K}$, $0.12 \mu_B @ 1.8 \text{ K}$)
- **弱強磁性体**

FC-ZFC, 交流磁化率



- ・3.7 K前後で転移
- ・2.9 K前後でもう一段階の変化

磁化過程の温度依存性



- $3.7 > T > 2.8 \text{ K}$: 残留磁化増大, 保磁力はほぼ一定
- $2.8 \text{ K} > T$: 第二の転移以下で保磁力が顕著に増大
(転移の詳細の解明は今後の課題)

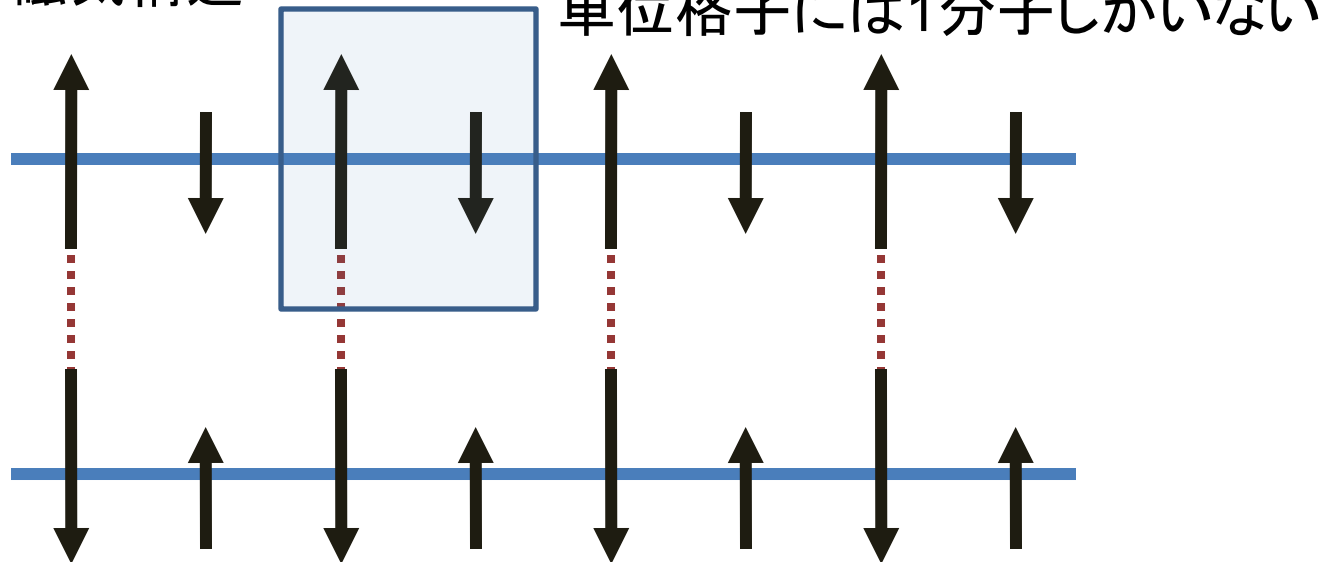
弱強磁性の起源

通常、弱強磁性の起源としては

- ・Dzyaloshinsky–Moriya相互作用
- ・相互作用のフラストレーション
- ・スピンの配向における異方性

などが考えられる。

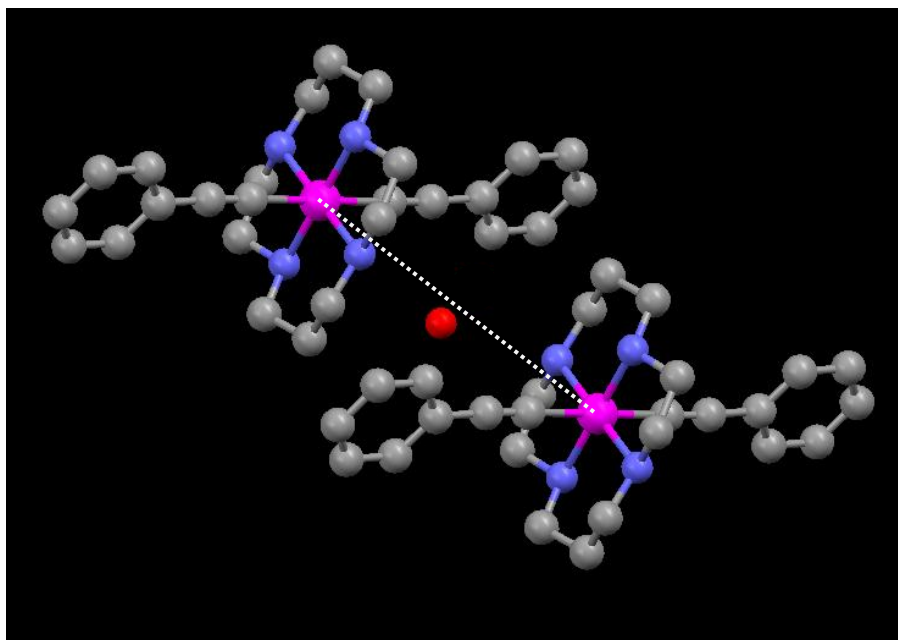
本物質の磁気構造



単純な磁気構造 → フラストレーションはない

Dzyaloshinsky–Moriya相互作用は存在するか？

- ・反転対称が存在すると相互作用は生じない



- ・結晶全体では $P-1$ であり隣接するカチオン間に反転対称
- ・局所的には水分子が一方のサイトのみを占有(対称性が破れる)

Dzyaloshinsky–Moriya相互作用が許容に

→ **弱強磁性の発現**

まとめ

遷移金属アセチリド錯体を用いた磁性体を構築

今後の新たな物質群の開発へ繋がる

- ・[CrCyclam(C≡C-3-Thiophene)₂][Ni(mdt)₂]
アセチリド系初のフェリ磁性体 ($T_c = 2.3$ K)
- ・[CrCyclam(C≡C-Ph)₂][Ni(mdt)₂](H₂O)
アセチリド系初の弱強磁性体 ($T_N = 3.7$ K)
保磁力のほとんど無い弱強磁性体
2.9 Kでもう一度転移
保磁力の急激な上昇
転移の詳細は現時点では不明
弱強磁性の起源は局所的な対称性の破れか？

今後の課題

- ・ $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2](\text{H}_2\text{O})$ における二段階の転移の解明
- ・ アセチリド錯体としての特徴を生かした物質の開発
アセチリド部位を使った光学特性
アセチリド部位での分子間磁気相互作用

