

研究課題名 金属錯体ナノ物質の強磁場物性

研究代表者名
九州大学・先導物質化学研究所・佐藤治

1. はじめに

ナノ磁性材料研究における最近の重要な課題の一つは光、熱、圧力などの外部刺激で磁気特性を制御できる新物質の開発である。我々は外場（温度、光、ゲスト分子）により金属-金属間電荷移動(MMCT)が誘起される鉄コバルト一次元鎖錯体 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、温度や光照射によりスピン転移を示す鉄四核錯体、光応答性コバルト複核原子価異性錯体等を合成することに成功している。本研究では、一次元鎖錯体 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の磁気特性をさらに詳しく検討するために、研究室所蔵の磁気特性装置では測定出来ない5テスラ以上の強磁場領域の磁化測定、ESR測定を低温から室温までの温度領域で精密に測定することを目的とした。また、誘電特性を光制御できる新材料の開発を目指し、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ を合成した。本研究ではこの物質の誘電率の光応答の測定を行った。

2. 研究経過

佐藤研究室で、鉄コバルト一次元鎖錯体 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の合成と $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成を行った。また、 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の印加磁場5000Gでの磁気特性、ゲスト分子応答性を測定した。さらに、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ の誘電率の温度依存性の測定を行った。これらの物質を野尻研究室に送付し、 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ については強磁場物性、ESRの測定、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ については誘電率の測定と、光照射後の誘電率の測定を行った。研究内容や研究結果については、2011年6月20-21日、2011年11月4-5日、2012年2月/2-3日にそれぞれ、東京、静岡、東京で直接会いディスカッションを行った。また、随時、電子メールで情報のやり取りを行った。さらに、2012年2月2日に東北大学金属材料研究所で、1年間の研究成果について最終的なディスカッションを行った。

3. 研究成果

$[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は $\text{Li}[\text{FeTp}(\text{CN})_3]$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1,2-Bis(4-pyridyl) ethaneを水中で反応させることで得た。単結晶X線構造解析の結果 monoclinic で $P2_1/c$ の空間群に属することが分かった。結晶構造は中性の $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})$ 層と層間に存在する結晶水からなっている。 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は223 K から 123 K へ冷却すると分子内電子移動が誘起され部分的に $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II-HS}}$ が $\text{Fe}^{\text{II-LS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III-LS}}$ に変化した(図1)。 χT の値から約2/3の $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ が $\text{Co}^{\text{III-LS}}$ に変化したことがわかった。したがって、この変化は $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\}\cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_{4/3}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_{2/3}\text{Co}^{\text{III}}_{2/3}\text{Co}^{\text{II}}_{1/3}(\text{bpe})\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と表現できる。 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の光応答性を調べたところ、5Kで12時間の光照射により χT 値の著しい増加が観測された。光照射後加熱すると約100Kで光照射前の値に重なった。

水和物と無水物のパルス強磁場測定を行った。水和物は25 Tで約 $2.5 \mu_B$ であった。水和物の電子状態は $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_{4/3}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_{2/3}\text{Co}^{\text{III}}_{2/3}\text{Co}^{\text{II}}_{1/3}(\text{bpe})\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であるので、 $M_{\text{Fe}} = 1.3 \mu_B$ 、 $M_{\text{Co}} = 1.5 \mu_B$ 、 $M_{\text{total}} = 2.8 \mu_B$ となる。このことは実験値が理論値とほぼ一致していることを示している。一方、無水物は25 Tで約 $6 \mu_B$ であった。無水物の電子状態は $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpe})\}$ と表され、 $M_{\text{Fe}} = 2 \mu_B$ 、 $M_{\text{Co}} = 4.5 \mu_B$ 、 $M_{\text{total}} = 6.5 \mu_B$ であるので、水和物と同様に実験値が理論値とほぼ一致していることが分かる。また、少なくとも30 Tまで磁化の伸びは無く、30 Tまで結晶場の準位交差は無いことが分かった。水和物に光照射を行ったところ高温相と類似のESR信号が現れることが分かった。

さらに、光照射による $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ の誘電率の変化の観測を試みた。その結果、光照射を行うとCapのわずかな増大が観測された。光照射を止めてもCapの値が元の値に戻らないので、この変化は温度上昇によるものではないことが示唆されるが、さらなる多くの検討が必要である。

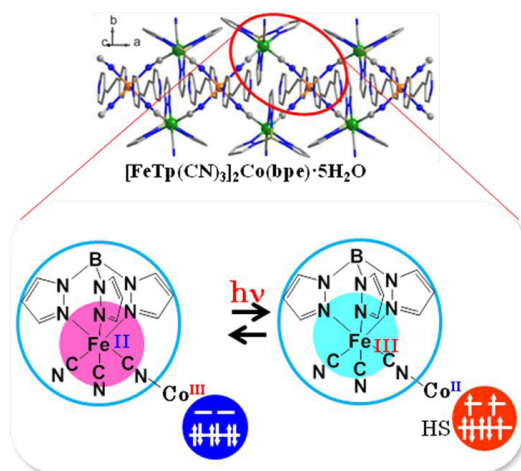
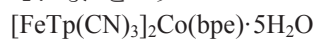


図1. $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の構造と電子状態

4. まとめ

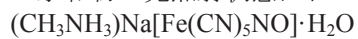


低温で鉄、コバルトの磁気状態を強磁場磁化、ESR で検証した。

30 T まで結晶場の準位交差は観測されなかった。

鉄、コバルト間の相互座用を反映した周波数—磁場ダイヤグラムを得た。

水和物の光照射状態において、高温相と類似の ESR 信号を観測した。



光による誘電率の変化の観測を試みた。