

TTF 系分子が直接配位した錯体における強いスピン間相互作用と弱強磁性の発現

(分子研) ○西條純一・西信之

Strong spin-spin interaction and weakferromagnetism mediated by the mixed-valence ethynyl-TTF type ligand (Inst. for Molecular Science) ○NISHIJO, Junichi; NISHI, Nobuyuki

Abstract: A chromium-acetylide-TTF type new magnetic complex was synthesized. Its radical cation salts of $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$ and $[\text{ReO}_4]^-$ anions show a strong exchange interaction of $2J = -30 \text{ K}$ and weakferromagnetism.

Keywords: Molecule Based Magnet; weakferromagnetism; TTF

導電性分子として知られる TTF 系分子が遷移金属に直接配位した錯体は、磁性と伝導が強い相関を持つ系を構築できる可能性を持つ興味深い物質である。我々は今回、TTF 骨格を配位子とする新規錯体 $[\text{Cr}(\text{III})\text{Cyclam}(\text{C}\equiv\text{CMeEDT})_2]^+$ ($[1]^+$, 図 1a) の合成に成功すると共に、四面体アニオン $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$ または $[\text{ReO}_4]^-$ の存在下 PhCl-MeCN 混合溶媒中で電解酸化を行うことにより新規磁性結晶 $[1][\text{anion}]_2(\text{PhCl})_2(\text{Me}_3\text{CN})$ を得た。結晶中では配位子の TTF 骨格は隣接分子との間で二量体を形成し、1 電荷と $S = 1/2$ のスピンを共有する混合原子価状態をとっている。この二量体はエチニル基により $S = 3/2$ の $\text{Cr}(\text{III})\text{Cyclam}$ ユニットの配位しており、 $[1/2-3/2]$ のフェリ鎖を構築する。磁化率の温度依存性からは鎖内相互作用が $2J = -30 \text{ K}$ と非常に強いことが明らかとなり、エチニル基が π -d 電子間に相互作用をもたらすうえで有用であることが示された。低温では弱い鎖間相互作用により弱強磁性へと転移し、アニオンが大きいほど転移温度は低く残留磁化が大きい (図 1c)。これは弱強磁性が 1 イオン異方性に由来し、アニオンが大きくなるほど鎖間が広がりスピンを反平行に向けようとする鎖間相互作用が弱くなるというモデルで説明される。

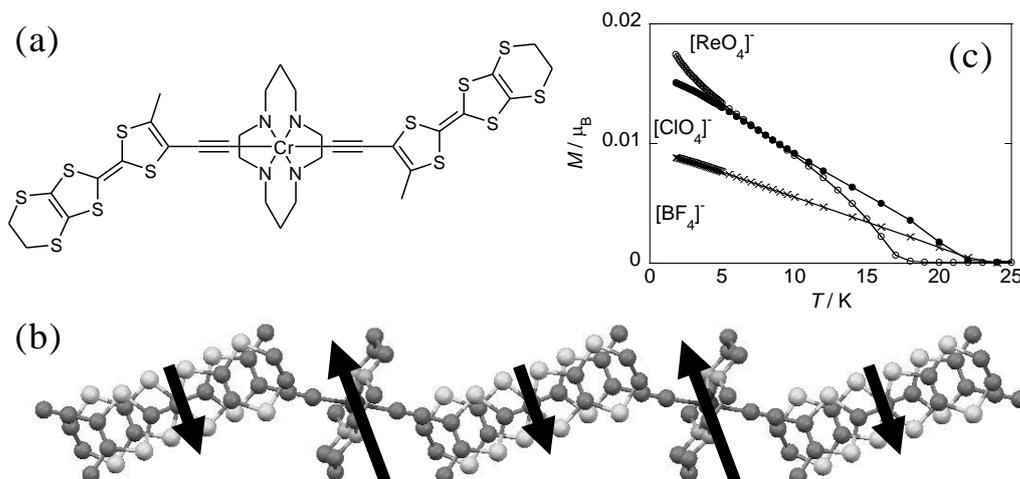


図 1. (a) 新規錯体 $[1]^+$ の分子構造. (b) 結晶中において $[1]^{2+}$ が構築する 1 次元鎖フェリ鎖構造. 矢印はスピンを表す. (c) 3 種の塩の残留磁化の温度依存性.