

伝導性スピントロニクス材料[Fe₂(bpypz)₂(TCNQ)₂](TCNQ)₂の磁気挙動と熱容量

温度変化などの外場によって金属錯体のスピン状態が変化する現象は、スピントロニクス材料 (SCO) と呼ばれており、特に Fe(II) 錯体において起こりやすい現象です。Fe(II) イオンの電子配置は d^6 であり、八面体配位の環境下では、配位子場の強弱によって $S=0$ となる低スピン状態と、 $S=2$ の高スピン状態を取りえます。また配位子場の強さが中間程度の場合、温度変化によって高スピン状態 $S=2$ と低スピン状態 $S=0$ を行き来させることができます。これが Fe(II) における SCO です。近年、SCO と種々の物性を組み合わせた多機能性物質の合成は、物質科学における一つのトレンドとなっており、特に、伝導電子のスピンと磁性金属イオンのスピンがカップルした系は、電子のスピンを生かした“スピントロニクス”において魅力的な材料です。

最近、福岡大学の石川らは Fig. 1 に示すような新規配位高分子 [Fe₂(bpypz)₂(TCNQ)₂](TCNQ)₂ (**1**) の合成に成功しました。**1** は Fig. 1a に示すように、二核錯体 Fe₂(bpypz)₂ が TCNQ によって連結された構造を有しており、*b* 軸方向へ Fe₂(bpypz)₂ と TCNQ からなる一次元鎖を形成しています。また、TCNQ 分子の積層により、*c* 軸方向への一次元 π カラムが形成されていることから、電気伝導性を示します。本項では、**1** の磁化率測定および熱容量測定による SCO 現象の観測と、低温域における磁気熱容量の解析について報告いたします。

Fig. 2a に示すように、**1** は 339 K において、低スピン ($S=0$) から高スピン ($S=2$) への SCO に伴う急峻な $\chi_M T$ 値の上昇を示しました。また熱容量測定においても、339 K においてモル熱容量 (C_p) の鋭いピークが観測されました。この急激な転移は、強い協同性を示唆しており、**1** の SCO を担う Fe₂(bpypz)₂ ユニット同士が TCNQ で強固に連結されていることと合致します。 C_p 測定より、転移エンタルピーおよび転移エントロピーはそれぞれ $\Delta_{\text{trs}}H = 36.56(10) \text{ kJ mol}^{-1}$ および $\Delta_{\text{trs}}S = 107.4(3) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と見積もることができました。 $\Delta_{\text{trs}}S$ は、SCO に伴うスピン多重度の変化から予想される値 ($2 \times R \ln 5 = 26.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と比較して大きな値であることから、SCO に伴う金属-配位子間結合の軟化が $\Delta_{\text{trs}}S$ に大いに寄与していると予想されます。

結晶構造より、**1** の電荷中性を保つためには TCNQ 4 分子あたり $-2e$ の電荷をもつ必要があることから、**1** の内部には 2 mol の $S=1/2$ のスピンが存在していると考えられますが、低スピン状態における $\chi_M T$ 値もこれを支持しています。40 K 以下における熱容量測定 (Fig. 3a) より、磁場に依存した C_p が観測されたこともスピンの存在を示唆していますが、磁気熱容量 (C_{mag}) より求めたエントロピーは $4.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となっており、2 mol の $S=1/2$ から予想される値 ($2 \times R \ln 2 = 11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) より小さくなりました。また、0 から 2 T までの磁場域では C_{mag} vs T プロットが変化しないのに対し、5 T および 9 T ではピーク位置が変化していることがわかります (Fig. 3b)。この挙動を再現できるようなモデルとして、我々は一次元ハイゼンベルグ系に注目しています。このモデルにおいて、 C_{mag} の磁場依存性を再現できる式は無いため、 $S=1/2$ のスピンを 12 個または 13 個連結した有限の Chain や Ring 系について、 C_{mag} のフィッティングを行いました。実験値との一致は未だ不十分ですが、 C_{mag} vs T プロットのピーク位置が 0 – 2 T で変化しない挙動を再現でき、スピン間の相互作用はいずれも -2 cm^{-1} 程度であることが示唆されました (Fig. 3c)。

今回、有限個の $S=1/2$ のスピンからなる一次元鎖やリングを仮定することで、 C_{mag} の挙動をある程度再現することに成功しましたが、不可解な点もあります。それは、結晶構造や磁化率から想

定される TCNQ のスピン量と、磁気熱容量から予想されるエントロピー値が一致しないことです。 C_{mag} が現れる領域は 20 K 以下の低温なので、この温度域では TCNQ の一部のスピンが消失しており、エントロピー値が小さくなったと考えられます。スピン消失の原因として、スピン間での強い反強磁性相互作用などがあげられます。今後、これらの影響を考慮したモデルにおいて、解析を行う予定です。本成果は、福岡大学川田知研究室との共同研究によるものです。

(堀井洋司, 宮崎裕司)

発表

堀井洋司, 宮崎裕司, 石川立太, 川田 知, 中野元裕, 第54回熱測定討論会(横浜), P19 (2018).

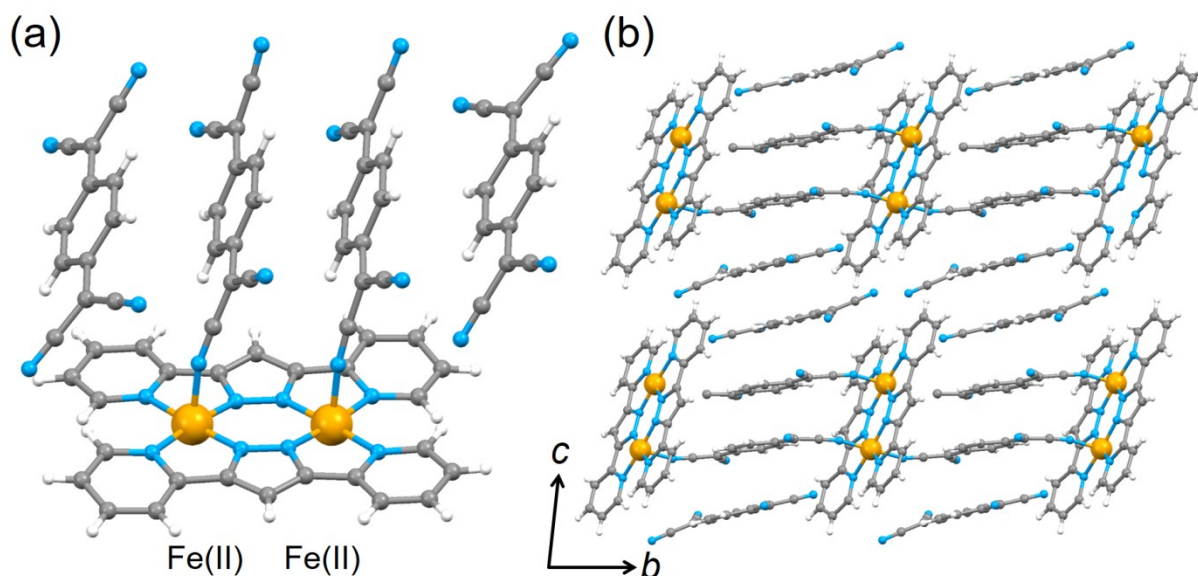


Fig. 1. (a) Crystal structure and (b) crystal packing of 1. TCNQ molecules construct 1D columns along *c*-axis.

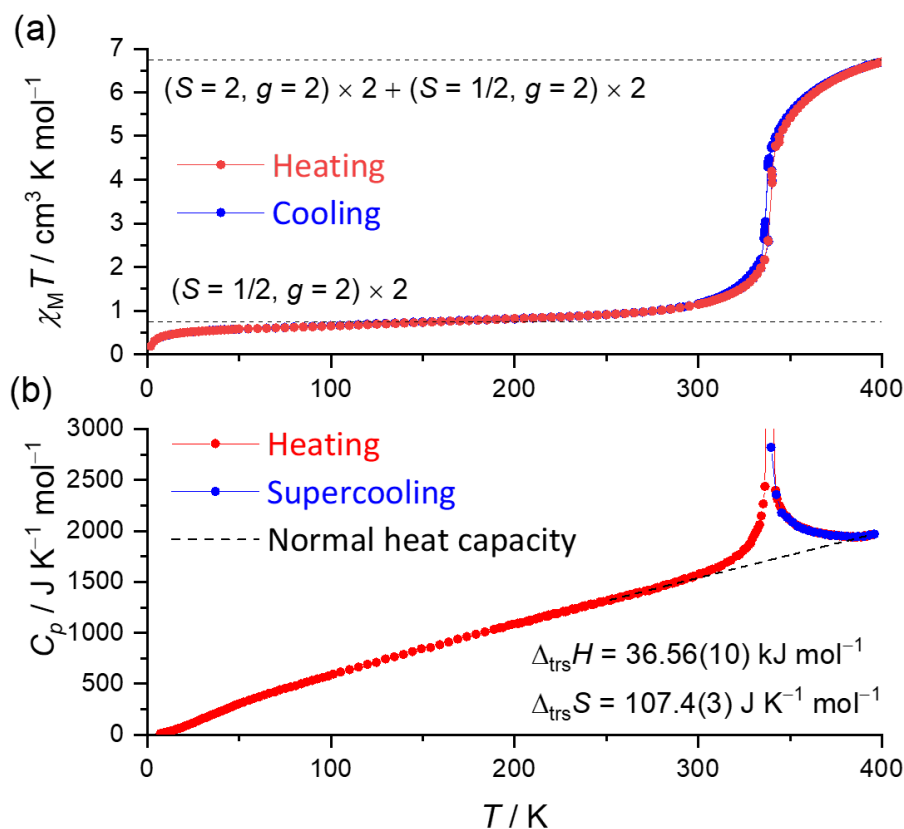


Fig. 2. (a) DC magnetic susceptibility and (b) heat capacity of **1**. Dashed lines in (a) represent the theoretical $\chi_M T$ values for 2 mole of $S = 2$ and $S = 1/2$ spins (6.75), and 2 mole of $S = 1/2$ spins (0.75).

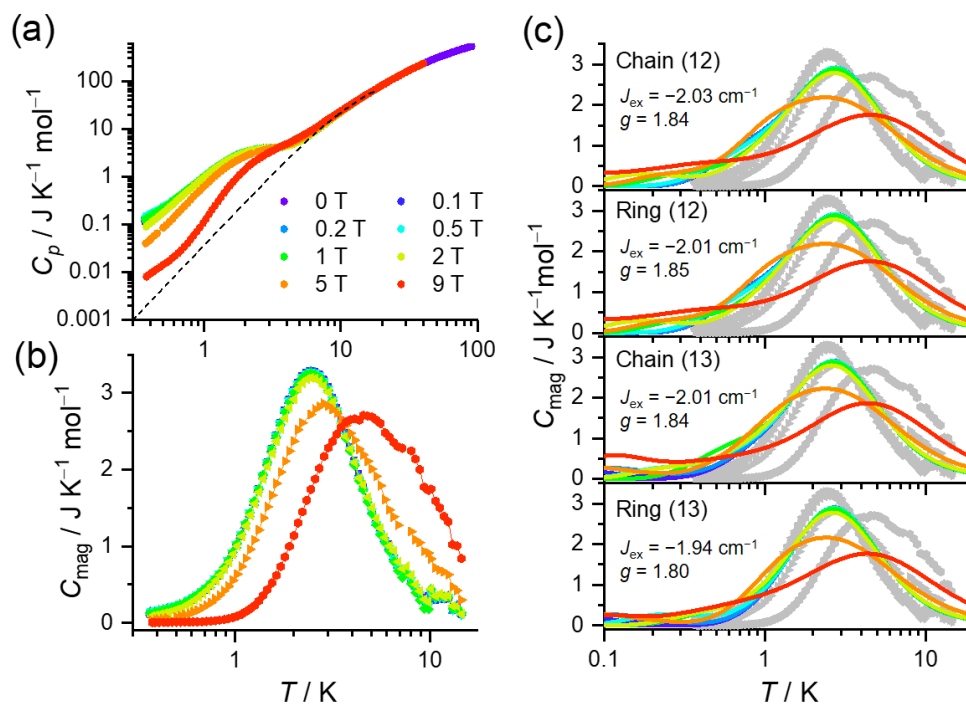


Fig. 3. (a) DC magnetic field dependences of heat capacities and (b) their magnetic contributions in **1**. (c) Simulated curves of magnetic heat capacities. The simulated curves are normalized by the numbers of spins.