BL-9A/2019G117

ドデシル鎖を含む VO^{2+}ポルフィリナト錯体における相安定性にスピン-格子緩和の変化

Solid polymorphism and dynamic magnetic properties of a dodecylated vanadyl–porphyrinato complex: spin–lattice relaxations modulated by phase stabilisation

吉田健文 [1,*], 堀井洋司 [2]
[1] 和歌山大学システム工学研究科ナノマテリアルクラスタ, 〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930
[2] 香川大学創造工学部, 〒761-0396 香川県高松市林町 2217-20
Takefumi YOSHIDA[1,*] and Yoji Horii[2]
[1] Cluster of Nanomaterials, Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University. 930 Sakaedani, Wakayama, 640-8510, Japan.
[2] Faculty of Engineering and Design, Kagawa University. 2217-20 Hayashicho, Takamatsu Kagawa 761-0396, Japan

1 はじめに

金属錯体における動的磁気挙動は、固体多形に依存するフォノンモードと密接に関連している。しかし、固体相とスピン–格子緩和との相関関係明らかになっていない。本研究では、ドデシル鎖を有する VO^{2+}ポルフィリナト錯体を対象とし、その磁性挙動について検討を行った。

2 実験

VO^{2+}ポルフィリナト錯体における準安定相、ガラス相、安定相の 3 つの固体相を対象とし、それぞれの相における磁化緩和挙動の変化を調べた。これにより、相安定性がスピン–格子磁化緩和時間に与える影響を明らかにした。準安定相および安定相については、単結晶 X 線結晶構造解析により、VON_4型の五配位ピラミッド構造を有することが確認された。一方で、ガラス相における配位構造は不明であった。

そのため、PF：BL9A にてバナジウム K 端の X 線吸収分光（XAFS）測定を行い、ガラス相の局所構造を明らかにした。試料は BN に分散させたペレット状で測定した。

3 結果および考察

図 1 に準安定相およびガラス相の XAFS スペクトルを示す。XANES 領域において吸収端のシフトが観測されなかったことから、各相間でバナジウムの酸化数に変化がないことが示唆された。さらに、EXAFS 解析により、ガラス相においても結晶相と類似した VON_4の五配位ピラミッド構造が維持されていることが示唆された。磁化緩和測定の結果、スピン–格子緩和時間はガラス相、準安定相、安定相の順に長くなる傾向が見られ、相安定性が緩和時間に強く影響していることが示された。

4 まとめ

本研究では、3 種の固体相（準安定相、ガラス相、安定相）を有する VO^{2+}ポルフィリナト錯体を用い、相安定性とスピン–格子磁化緩和時間との関係を明らかにした。特に、構造が類似しているにもかかわらず緩和時間に差異が生じることから、相状態に由来するフォノン環境の違いが緩和時間に与える影響が示唆された。

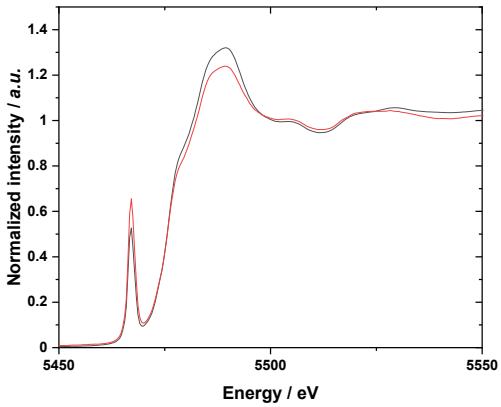

図 1 ：準安定結晶相（黒）とガラス相（赤）の X 線吸収分光スペクトル

参考文献・成果

[1] Y. Horii, M. Makino, T. Yamamoto, S. Tatsumi, H. Suzuki, M. Noguchi, T. Yoshida, T. Kajiwara, Zhao-Yang Li and Masahiro Yamashita *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, *9*, 6271.

* tyoshyd@wakayama-u.ac.jp