

異種金属錯体 $\{\text{NBu}_4 [\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_n$ の強磁性相転移

分子強磁性体を作る手段として、異種金属でフェリ磁性1次元鎖を作り、それを3次元的に積み重ねる方法があります。しかし、その方法では、鎖間に強磁性相互作用が働く系を確実に得るのは困難で、強磁性体は偶然の産物でした。そこで、1次元鎖を作らずに3次元ネットワークを作ろうという試みが数々なされ、今回、九州大学理学部で成功しました。その錯体が $\{\text{NBu}_4 [\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_n$ ($\text{NBu}_4^+ = \text{Tetra (n-butyl) ammonium ion}$, $\text{ox}^{2-} = \text{oxalate ion}$) です。(H.Tamaki *et al.*, *J. Am. Chem. soc.* **114**, 6974 (1992))。

構造は図1のように推定されています。Cr(Ⅲ)とCu(Ⅱ)は3個のシュウ酸イオンによって架橋されており、配位原子である酸素原子を頂点とする8面体の中央に位置しています。この図を立体的に見ることによって、この錯体の構造について考えてみましょう。

御存知のとおり、8面体には Δ 型と λ 型があります。この Δ 型と λ 型を組み合わせると、すべての8面体が同一平面上に並ぶ2次元構造ができます(図2(a))。また、全部 Δ 型もしくは λ 型ですと、3次元構造となります(図2

(b))。よく見ますと、8面体は2個ずつ同じ高さにあり分子全体としてらせんを描いています。しかし、このらせんは単純ではなく、特定の軸回りというわけではありません。どちらの構造にしても大きな空洞が存在し、Tetra (n-butyl) ammonium ionが入っていると考えられます。粉末X線回析がなされていますが、現在のところどちらの構造なのかよくわかっていません。このように全く異なる2種類の構造が考えられますが、ここで最隣接に注目してみましょう。まず、2次元構造では、ある1個の8面体と最隣接3個の計4個は同じ平面上にあることはすぐわかります。3次元構造の場合はどうでしょうか。どれでもというわけにはいきませんが、適当な4個をとれば同じ平面上にあることがわかります。つまり局所的には同じですが、第2隣接の違いによりこのように全く異なる構造になるという興味深い系だといえます。

さて、この錯体について磁気測定がなされていますが、それは7Kで強磁性相転移がおこることを示しています。そこで我々は、この磁気相転移の性質について知見を得ること、また、構造について熱的側面からアプローチすることを目的として $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍型断熱熱量計により1K~25Kで熱容量を測定しました。

実測の熱容量から格子振動の熱容量への寄与を差しひいて得られた過剰熱容量を図3に示します。6.99Kにピークが観測され、これを相転移温度と決定しました。Cr(Ⅲ)とCu(Ⅱ)はスピン多重度がそれぞれ4, 2なので、予想されるエントロピーは $R \ln(4 \times 2) = 17.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となります。しかし、実測値から求めた転移エントロピーは $\Delta S = 14.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、かなり小さい値となりました。その理由として、正常熱容量の見積もりは温度の奇数べき多項式を用いていますが、温度的に難しい領域であるために、今回用いたベースラインも最適なものとは言えません。現在ベースラインを検討するために25K以上の領域で熱容量を測定中です。

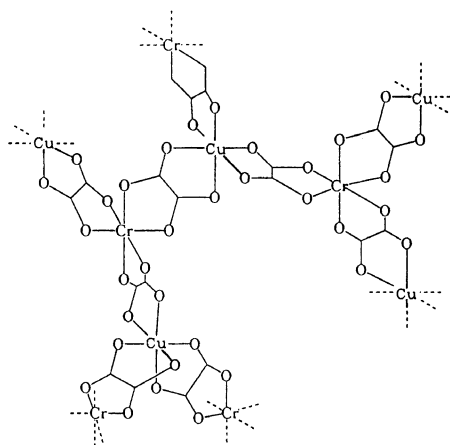


Fig.1 Molecular structure of $\{\text{NBu}_4 [\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_n$.

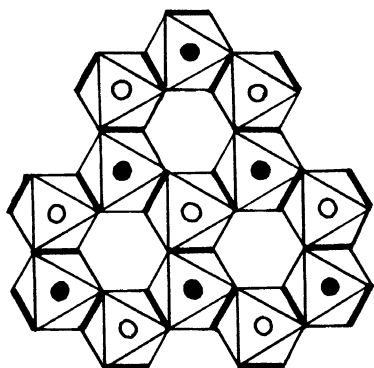
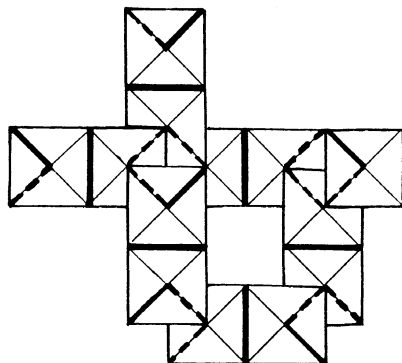


Fig.2 (a) Two-dimensional structure.
Open circles and solid circles
represent Cu^{2+} and Cr^{3+} , respectively.
Bold line shows $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.



(b) Three-dimensional structure.
Dashed line means octahedra share the
edge at the backside.

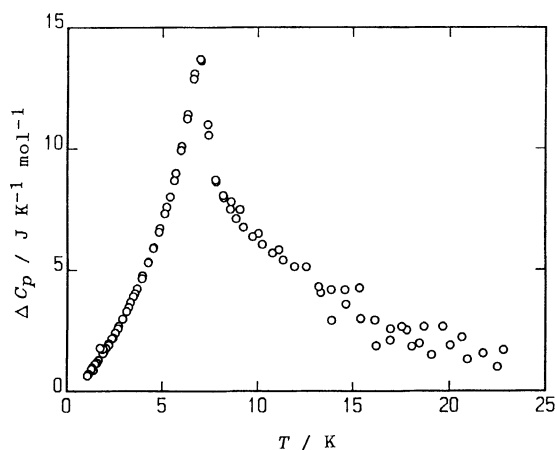


Fig.3 Magnetic heat capacity of
 $\{\text{NBu}_4 [\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_n$

また、転移の高温側は長くすそを引いています。このすそは短距離秩序が残っていることを意味し、結晶格子の低次元性に依るものと思われます。このことをさらにはっきりさせるためにはエントロピーについて考えるのが便利です。0 Kから温度無限大までに稼ぐエントロピーを S_∞ として、 $(S_\infty - S_c)/S_\infty$ という量を計算します。転移点以下のエントロピーは長距離秩序への寄与を、転移点以上のエントロピーは短距離秩序への寄与を意味しますので、この量は長距離秩序と短距離秩序の比を表します。この錯体についてこの値を計算すると0.86になりました。温度を無限大にするとエントロピーは $R \ln 8$ となるはずですので、 S_∞ に理論値を用い、 S_c はベースラインに大きく依存しない量なので実測から

求めたものを使うと、さらに短距離秩序が増えるという結果になります。この系があてはまるモデルはまだ知られていませんが、目安として3次元ハイゼンベルグ、イジングモデルと比較しますと、ハイゼンベルグでは約0.6、イジングでは0.2~0.3ですので、3次元系よりはゆらぎが大きく、2次元性が出ているといえます。もちろん、これだけで2次元だと確証できませんし、3次元の可能性を否定する要因にもなりません。今後の議論が楽しみです。

参考文献

浅野 香, 大前徳宏, 玉木尋子, 松本尚英, 大川尚士, 徂徠道夫, 第42回錯体化学討論会(奈良), 3B05 (1992).