

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

分子磁性体を作る手段として、フェリ磁性 1 次元鎖を 3 次元的に束ねる方法がこれまで広く採用されてきました。しかし、この方法では、鎖間を結合する磁氣的相互作用の制御が難しく、鎖間相互作用がしばしば反強磁性的になってしまいます。そこで、偶然的要素に左右される“一次元鎖を束ねる”というプロセスを無くして“一段階で直接” 3 次元ネットワークを作って、強磁性的相互作用を有する系を得ようという目的で、九州大理学部において標題の錯体 $\{\text{NBu}_4 [\text{FeCr}(\text{ox})_3]\}_n$ ($\text{NBu}_4^+ = \text{Tetra}(n\text{-butyl}) \text{ ammonium ion}$, $\text{ox}^{2-} = \text{oxalate ion}$) が合成されました (H. Tamaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6974 (1992))。本錯体では図 1 に示すような、3 個のシュウ酸イオンによって架橋された Cr (III) イオンと Fe (II) イオンによって磁氣的なネットワークが形成されていると推測されています (スピン量子数: $S_{\text{Cr}} = 3/2$, $S_{\text{Fe}} = 2$)。

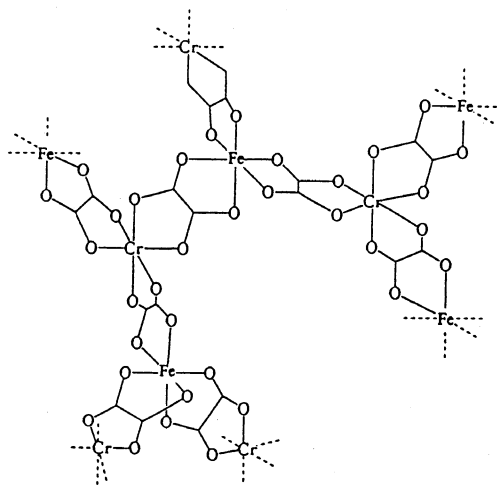


Fig.1 Molecular structure of $\{\text{NBu}_4 [\text{FeCr}(\text{ox})_3]\}_n$.

本錯体は磁化率測定等により $T_c = 12 \text{ K}$ で磁気相転移を起こすことが明らかになっています。

熱力学的観点から相転移の性質を更に詳しく調べる目的で、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き断熱型熱量計により $1 - 25 \text{ K}$ の温度領域で熱容量測定を行いました。また格子熱容量を正確に見積もるために、断熱型マイクロ熱量計により $7 - 300 \text{ K}$ の温度領域での熱容量測定も併せて行いました。

実測のモル熱容量から、アインシュタイン・デバイ近似を用いて見積もった格子熱容量を差し引くことにより、図 2 のように高温側に裾を引く過剰熱容量を得ました。12.0 K に相転移に基づく熱異常が観測されましたが、磁化率測定の結果とよく一致しました。転移エントロピーは $\Delta S = 24.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、スピン多重度に基づく転移エントロピー $R \ln(4 \times 5) = 24.91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とほぼ一致しました。

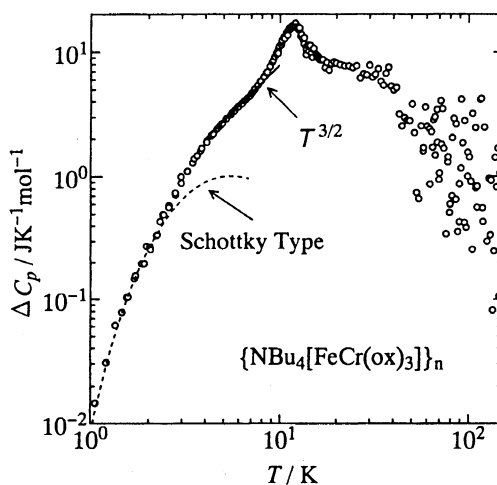


Fig.2 Excess heat capacity of $\{\text{NBu}_4 [\text{FeCr}(\text{ox})_3]\}_n$.

また、本錯体の構造については、図 3 に示すように 3 次元ネットワーク構造と 2 次元構造の両方が考えられますが、過剰熱容量が高温側に裾を引くのは短距離秩序に基づくものであり、磁気格子の低次元性を示唆しています。最近、

類似化合物の $\{P(Ph)_4[MnCr(ox)_3]\}_n$ について単結晶構造解析が行われましたが、その結果この類似化合物は2次元構造であることが報告されています (S. Decurtins *et al.*, *Inorg. Chimica Acta*, 216, 65 (1994))。これらのことから、本錯体においても結晶構造は2次元性が強いことが類推されますが、その場合、磁気

的相互作用の経路を考えると、磁気格子も2次元的になると考えて良いでしょう。ただし、転移点以下においては、熱容量は図2の実線で示したように T の $3/2$ 乗に比例しており、これはスピン波理論によると3次元強磁性体であり、転移点近傍で2次元-3次元のクロスオーバーが起こると考えられます。なお、図2において波線で示す部分、すなわち T の $3/2$ 乗に比例する部分より低温側において、熱容量の傾きが大きくなっている部分があります。これは $Fe(II)$ イオンの結晶場異方性に基づくゼロ磁場分裂により、エネルギーにギャップが出来たためにショットキー的な急な立ち上がりになったと考えられます。

(橋口孝夫)

参考文献

橋口孝夫, 浅野 香, 宮崎裕司, 玉木尋子, 松本尚英, 大川尚士, 徂徠道夫, 第30回記念熱測定討論会 (豊中), P 24 (1994).

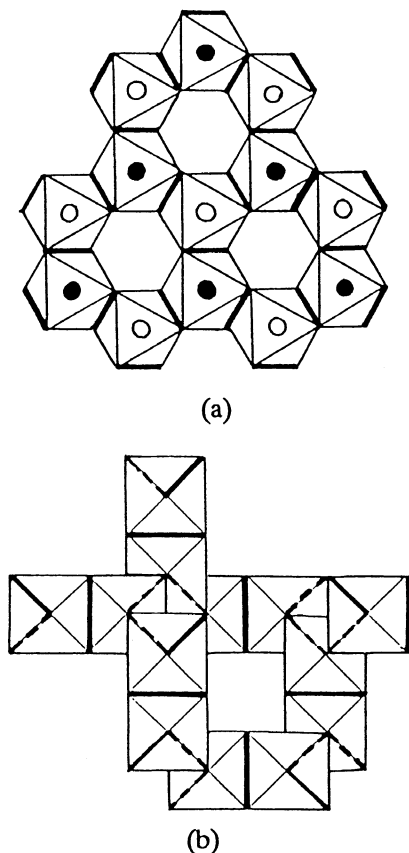


Fig.3 Possible schematic network structure of $\{NBu_4[FeCr(ox)_3]\}_n$: (a)two-dimensional structure and (b)three-dimensional structure.