

異種金属錯体 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 5$) の磁氣的性質

「磁石」と言えば、普通は金属や金属酸化物の塊を連想することでしょう。確かに現在私たちが暮らしている温度範囲では、磁石は金属・金属酸化物しかありません。しかし低温になると事情は少し違ってきます。ある種の有機化合物は磁石になってしまうのです。最近世界中でできるだけ高い温度で磁石つまり強磁性体になるような有機化合物の設計・合成が盛んに行われています。今回紹介する異種金属錯体 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{obbz} = \text{oxamido-bis(benzoato)}$) はそのような方針に基づいて Kahn らによって合成された有機分子磁性体です (K. Nakatani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5739 (1989))。彼らの磁気測定によれば、 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は 2.3K 以下で反強磁性体に、 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ は 14K 以下でフェリ磁性体になることがわかっています。これらの物質の正確な結晶構造はわかりませんが、粉末 X 線構造解析・XANES・EXAFS の結果から、Mn (II) と Cu (II) が 2 種類の架橋配位子 (oxamido, carboxylato) で交互に反強磁性的につながって一次元鎖を形成していると考えられています。私たちはこれら 2 つの物質の低温熱容量測定を行い、熱力学的立場からこれらの物質の磁氣的性質について調べました。

$\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の磁気熱容量を図 1 に示します。2.17K に磁気相転移によるピークと、その高温側に低次元磁性体特有の短距離秩序に基づく幅広い山状の裾が観測されました。磁気相転移によって獲得されたエントロピー変化は $12.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、期待される理論値 $R \ln 5$ ($=13.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と良く一致しました。また高温側の熱異常は、図 1 に実線で示したように、スピン $S=2$ の一次元強磁性 Heisenberg モデルでうまく説明できました。このことから $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ では $S=5/2$ の Mn (II) と $S=1/2$ の Cu (II) が強い反強磁性的超交換相互作用によってあたかも $S=2$ のスピンのようになり、低温になるにつれてそれが一次元

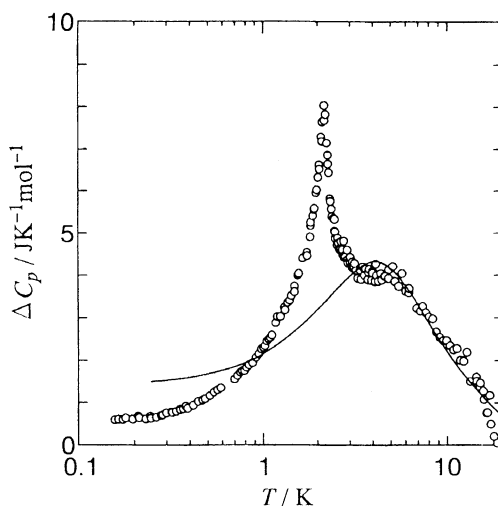


Fig.1 Magnetic heat capacities of $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Solid curve indicates $S=2$ ferromagnetic Heisenberg model heat capacity.

鎖内で強磁性的に秩序化していき、2.17K で鎖間の反強磁性的相互作用によって三次元的な長距離秩序すなわち反強磁性相転移を生じることがわかります。また図には示していませんが、この物質では 268.42K に大きな一次相転移が観測されました。脱水して作った $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ではこの相転移は見られなかったことから、これは水和水の秩序-無秩序相転移であろうと予測されます。

図 2 は $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁気熱容量です。自発磁化の消失する 14K 付近に相転移に基づく熱容量ピークは見られず、17K 近傍を頂点とするなだらかな山状のピークが観測されました。熱異常により獲得されたエントロピー変化は $13.8 \pm 0.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、予期される理論値 $R \ln 5$ と良い一致を示しました。このように明確な相転移が観測されなかった理由として、①アモルファス磁性体、②単なる短距離秩序化、③超常磁性体、④粒度効果が考えられます。粉末 X 線回折実験を行ったところ、結晶の回折パ

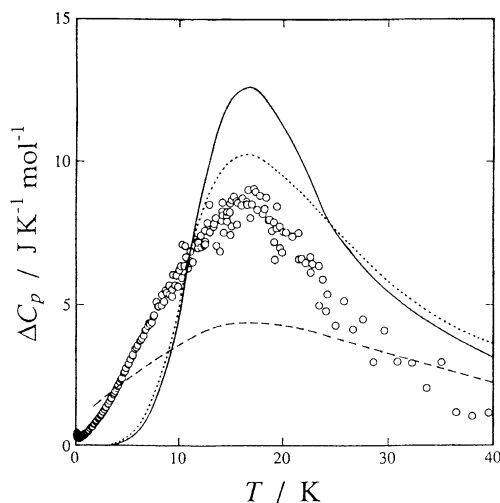


Fig.2 Magnetic heat capacities of MnCu(obbz)·H₂O. Solid, dashed, and dotted curves indicate $S=2$ ferromagnetic Ising model, $S=2$ ferromagnetic Heisenberg model, and 1:4 Schottky model heat capacities, respectively.

ターンが得られましたのでアモルファス磁性体ではないと言えます。次に図2に示したように、17K付近の熱異常を $S=2$ の一次元強磁性 Ising モデル、 $S=2$ の一次元強磁性 Heisenberg モデル、1:4の準位を仮定した Schottky モデルの熱容量と比較しましたが、いずれも熱異常をうまく表現できません。したがって測定温度以下で相転移が起こっている可能性は非常に低いと思われます。次の超常磁性体であるかどうかを調べるために SQUID 法による磁化測定を行いました。その結果を図3に示します。14K以下で自発磁化とヒステリシスが生じています。さらに熱異常の温度より高い20Kでも磁化曲線の曲がりが見られます。また交流磁化率の測定で磁気緩和も観測されたことから、この物質は

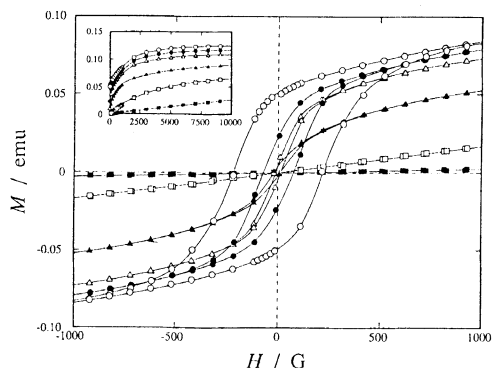


Fig.3 Magnetic field dependence of Magnetizations of MnCu(obbz)·H₂O at several temperatures. ○:1.9K, ●:5K, △:8K, ▲:14K, □:20K, ■:30K.

超常磁性的振る舞いを示すことがわかりました。以上のことから17Kの熱異常は超常磁性的挙動を示すような粒度分布によるフェリ磁性相転移のブロードニングであると結論できます。

以上 MnCu(obbz)·5H₂O と MnCu(obbz)·H₂O の2種類の分子磁性体の磁気的性質について述べてきました。これらの物質は脱水しただけで磁気的環境が劇的に変化して、5水和物は反強磁性体、1水和物はフェリ磁性体になるように、非常に興味をそそられる研究対象です。しかし両者の正確な結晶構造、5水和物の高温の相転移の機構、1水和物のみが超常磁性的になるなど、まだ謎に包まれた部分が幾つか残されています。まだまだ興味が尽きません。

(浅野香, 宮崎裕司)

参考文献

浅野 香, 井上和弘, 中野元裕, 宮崎裕司, 森 和亮, 中谷圭太郎, O. Kahn, 徂徠道夫, 第44回錯体化学討論会(横浜), 2C04 (1994).