

異種金属錯体 $\{X[M\text{Cr}(\text{ox})_3]\}_n$ ($X=\text{NBu}_4, \text{P}(\text{Ph})_4; \text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn}$) の磁気熱容量

分子磁性体の設計戦略として、一段階でネットワーク構造を形成して強磁性相互作用を有する系を確実に得る合成法が試みられ、その結果、図1のようにCr(Ⅲ)とM(Ⅱ)が3個のシュウ酸イオンによって架橋された錯体 $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_n$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}$) が合成されました (H. Tamaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6974 (1992))。八面体に Λ 型と Δ 型があることから、

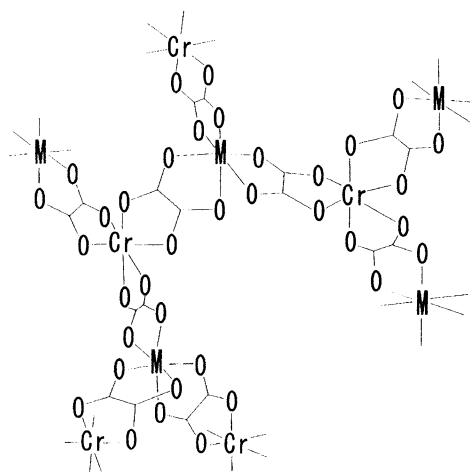


Fig.1 Schematic molecular structure of $[\text{MCr}(\text{ox})_3]^-$ ion.

そのネットワーク構造には、図2に示すように、二次元(a)と三次元(b)の2つの可能性があります。 Λ 型と Δ 型の組み合わせの場合は二次元構造となり、 Λ 型同士や Δ 型同士の場合は三次元構造となります。粉末X線構造解析からは二次元か三次元かの判別ができませんでした。

さて、これらの錯体について磁気測定がなされていて、その結果 $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{FeCr}(\text{ox})_3]\}_n$ は $T_c=12\text{K}$ で、 $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_n$ は $T_c=7\text{K}$ で強磁性相転移が起こることが報告されています。そこで我々は、磁気相転移の性質について、特に磁氣的ネットワークの構造についての知見を得ることを目的として、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き断熱型熱量計により $0.6-25\text{K}$ の温度領域で熱容量測定を行い、また、格子熱容量を正確に見積もる目的で、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わせて行いました。また、これらの結果と比較する目的で、図3のような層状の結晶構造を持つことが判っている類似錯体 $\{\text{P}(\text{Ph})_4[\text{MnCr}(\text{ox})_3]\}_n$ についても、同様の熱容量測定を行いました。

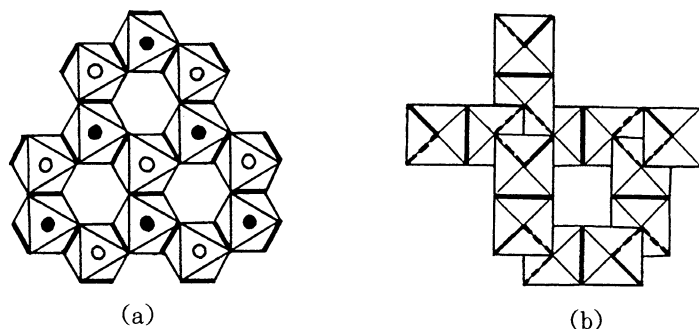


Fig.2 Possible schematic network structure of $\{X[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_n$ (a) Two-dimensional structure and (b) Three-dimensional structure.

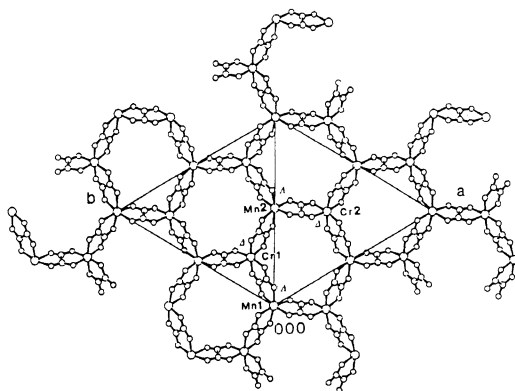


Fig.3 Network structure of $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-$ ion [after S.Decurtins *et al.*, *Inorg. Chimica Acta*, 216, 65 (1994)].

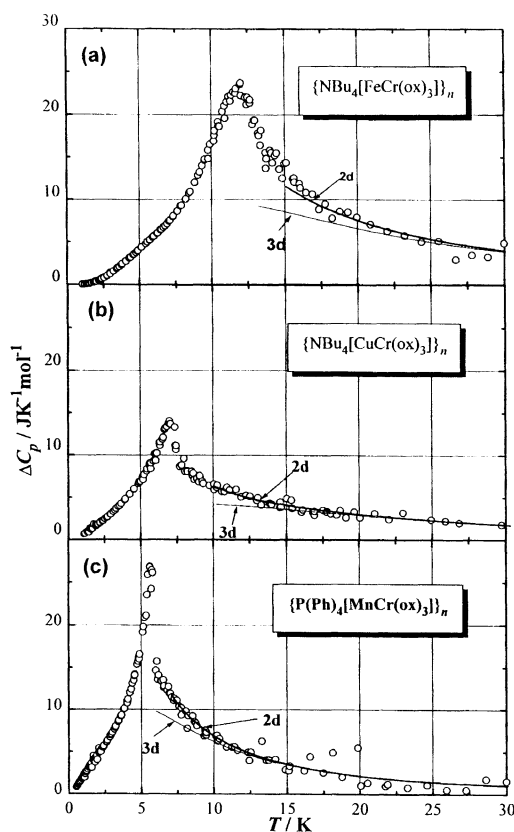


Fig.4 Excess heat capacities of $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{FeCr}(\text{ox})_3]\}_n$ (a), $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_n$ (b), $\{\text{P}(\text{Ph})_4[\text{MnCr}(\text{ox})_3]\}_n$ (c), 2D model (thick lines) and 3D model (thin lines).

実測の熱容量から格子熱容量を差し引いて得られた過剰熱容量を図4に示します。錯体 $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{FeCr}(\text{ox})_3]\}_n$, $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_n$, $\{\text{P}(\text{Ph})_4[\text{MnCr}(\text{ox})_3]\}_n$ は、それぞれ $T_c=12.0\text{K}$, 6.99K , 5.59K にピークを持ち、高温側になだらかな裾を引く相転移を示しました。転移エントロピーは、スピン多重度に基づくエントロピーと良く一致しました。磁気格子の次元についての知見を得るために、図2の(a)及び(b)に対応する格子について高温展開の計算を $K(=J/k_B T)$ の7次の項まで計算し、その結果にパーデ近似を施したものと過剰熱容量を比較しました。その結果、まず $\{\text{P}(\text{Ph})_4[\text{MnCr}(\text{ox})_3]\}_n$ は二次元磁気格子を持ち、これは層状の結晶構造に基づいていると考えられます。次に、 $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{FeCr}(\text{ox})_3]\}_n$ 及び $\{\text{N}(\text{Bu})_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_n$ についても高温展開より、二次元磁気格子を持つことが判りました。このことからこれらの錯体も層状構造を持つと考えられます。(橋口孝夫)

参考文献

T. Hashiguchi, K. Asano, Y. Miyazaki, H. Tamaki, N. Matsumoto, H. Okawa, M. Soral, The Vth International Conference on Molecule-Based Magnets '96 (Toyonaka), P5T (1996)

橋口孝夫, 宮崎裕司, 徂徠道夫, 第32回熱測定討論会(筑波), A212(1996)