

2次元集積型金属錯体 [NEt₄][Mn(salen)]₂[Fe(CN)₆] の磁気熱容量

近年、「集積型金属錯体」という新しい化合物が話題になっています。有機物の特長である分子設計の自在性と、無機物による磁性を組み合わせた新しい集積型金属錯体が次々に創られています。その中でも熊本大学の松本尚英教授らによって合成されたMn-salenと[Fe(CN)₆]³⁻を組み合わせた系列の錯体はバラエティに富んでおり、大変興味深い性質を持ちます。Fig. 1にsalen配位子の構造を示します。この配位子のうちR、Xの部分の置換基を変えることによって錯体全体の構造の次元性や磁性が様々に変化していきます。このことから、この系列の錯体は多様な磁性を創り出す可能性のある材料として注目されます。

今回取り上げた錯体[NEt₄][Mn(salen)]₂[Fe(CN)₆]中の配位子salenはこの系列の錯体中でも最も単純な構造であり、Fig. 1の置換基Rを-CH₂-CH₂-, XをH-とした構造を持っています。またX線結晶構造解析の結果からこの錯体中で[Mn(salen)]₂²⁺と[Fe(CN)₆]³⁻は2次元シート状構造をとっていることが分かっています。このシートとシートの間[NEt₄]⁺が挟まることによって錯体全体が構成されています。磁気測定から錯体中ではMn-Fe間に反強磁性的相互作用が働いており、7.7Kで相転移を起こしてフェリ磁性体となることが報告されています。

私たちはこの錯体の低温での熱容量を測定することによって、その磁気的性質を調べました。

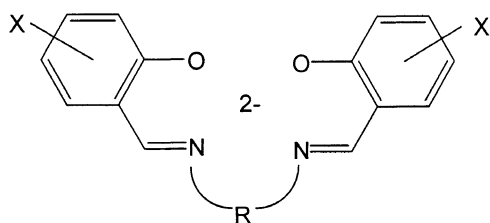


Fig. 1. Structure of salen ligands. R and X indicate substituent groups.

熱容量測定は極低温領域では³He/⁴He希釈冷凍機付き断熱型熱量計、低温～室温領域では微少試料用断熱型熱量計を用いました。測定結果をFig. 2に示します。7.29Kに磁気相転移による熱容量ピークが観測されました。相転移の高温側には、2次元磁性体に特有な短距離秩序による熱容量異常が観測されました。相転移の低温側、0.78Kにも新たな熱容量ピークが現れました。これについては後に述べるとして、磁気的な性質について考えていくことにします。

得られた熱容量を格子振動の寄与によるものと磁性の寄与によるものに分けるため格子熱容量を見積もり、Fig. 2中に実線で示しました。実測の熱容量から格子熱容量を差し引いた過剰熱容量をFig. 3に示しました。この過剰熱容量から計算される磁気相転移のエントロピーは29.8 J K⁻¹ mol⁻¹となりました。錯体中の金属の持つスピン状態(Mn(III):高スピン型でスピン量子数2、鉄(III):低スピン型でスピン量子数1/2)から予想される相転移のエントロピーがR ln 50 (=32.5 J K⁻¹ mol⁻¹)ですから、

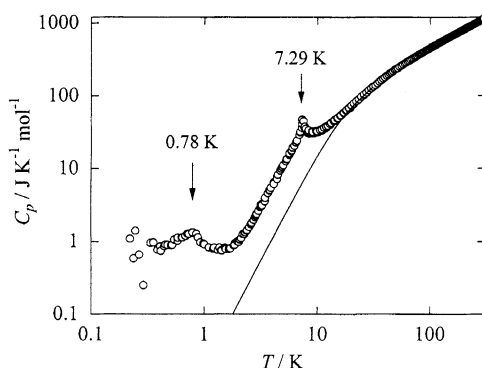


Fig. 2. Molar heat capacity of [NEt₄][Mn(salen)]₂[Fe(CN)₆]. Solid curve shows the calculated lattice heat capacity. The heat capacity peak at 7.29K is due to the magnetic phase transition. Another small peak at 0.78K is probably due to magnetic thermal anomaly of the crystal imperfection.

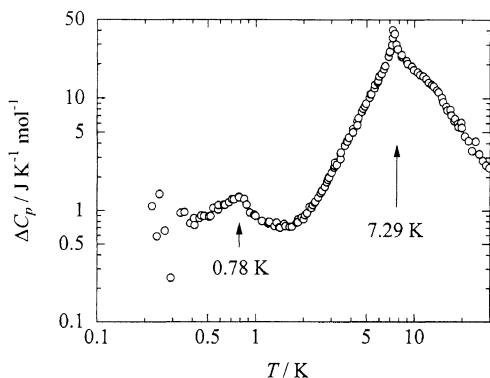


Fig. 3. Excess heat capacity of $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ around the magnetic phase transition. A heat capacity tail due to the short-range ordering characteristic of two-dimensional magnets appears above the transition temperature.

まずまず近い値が得られました。

ところで、集積型金属錯体には他の物質には見られない特徴があります。まず一つ目として、先程少し触れた相転移の低温側に現れた小さな熱異常です。今まで本研究室で行ってきた研究で転移の低温側にこのような熱異常が見られたことはなく、同系列および他の集積型金属錯体にのみ、同様な熱異常が現れています。しかしこれだけの極低温(0.78K)で熱異常を示すのはスピン以外には考えられないので、この熱異常分も磁気相転移のエントロピーに含めました。

集積型金属錯体における二つ目の特徴は試料の成形による熱容量のずれです。今回、微少試料用断熱型熱量計、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き

断熱型熱量計、微少試料用断熱型熱量計の順で、3回の測定を行いました。これらの測定では約6 K～20 Kの範囲で熱容量の測定値にずれが見られました。大きいところでは10%以上も熱容量の値がずれました。これも先程と同様、同系列の集積型金属錯体に特徴的な現象です。

この原因として考えられるのが圧力効果と呼ばれる現象です。微少試料用断熱型熱量計では粉末試料をそのまま用いましたが $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き断熱型熱量計では、装置の特性上10気圧程度の圧力をかけて錠剤状にした試料を用いて測定を行いました。3回目の測定は錠剤を破碎したものを用いました。各シリーズの測定の間に試料に化学的な不純物が混入したということはまず考えられません。そのため加圧することによって試料の構造にひずみが生じ、熱容量の値に差を生み出したのではないかと考えられます。また、0.78 Kに現れた熱異常についても、構造にひずみが起きることによって、その部分が低温側に熱異常をもたらしたとも考えられます。

集積型金属錯体は非常に魅力的で、その機能性・多様性は将来に向けて大きな期待を持たれています。しかし極低温の磁気熱容量や圧力効果による熱容量のずれなど、集積型金属錯体の物性評価に関して注意を払うべきであることも今回の研究で明らかになりました。

(榊原 武)

発表

榊原 武, 宮崎裕司, 松本尚英, 徂徠道夫, 錯体化学討論会(札幌), 2G6-G08 (1999)。

Magnetic Heat Capacity of the Two-Dimensional Metal-Assembled Complex $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Heat capacity of the two-dimensional metal-assembled complex $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ were measured in the 0.3–300 K temperature range to investigate its magnetic properties. A magnetic phase transition was observed at 7.29 K, below which this complex shows ferrimagnetism. A heat capacity tail due to the short-range order characteristic of two-dimensional magnets was observed above the transition temperature. Another small heat capacity peak was unexpectedly found at 0.78 K. The magnetic transition entropy was estimated to be $29.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. This value is close to $R \ln 50$ ($=32.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) expected for the high spin state of Mn (III) and the low spin state of Fe (III) in this complex.

(by T. Sakakibara)