

研究紹介 2

1次元集積型金属錯体 $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mn}(\text{acacen})][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の磁気相転移

無機化合物と有機化合物の中間的存在である金属錯体をさらに高次に集積させて作られる、いわゆる「集積型金属錯体」は、無機化合物や有機化合物のみでは発現しないような特異な空間構造・電子構造を生み出す可能性が期待されるため、近年盛んに研究されています。

昨年の本レポートの研究紹介 2, 3 で既に紹介したように、熊本大学の松本尚英教授らによって合成された Mn-salen 誘導体錯体と $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 錯体との組み合わせによってできる集積型金属錯体は、salen 配位子に置換基を導入することによって、多彩な結晶構造や磁性を作り出すことができる点で非常に興味もたれています。本レポートでは salen 誘導体と同じ 4 座配位子である acacen を配位子にもつ $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mn}(\text{acacen})][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体について紹介します。

この錯体は Fig. 1 に示す Mn-acacen 錯体と $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 錯体から成る集積型金属錯体です。X 線結晶構造解析から、この錯体は昨年紹介した 2 つの錯体とは異なり、1 次元鎖構造をとっていることがわかっています。磁気測定も行われており、Mn-Fe 間に強磁性的相互作用が存在し、1.9 K 付近に強磁性相転移があると思われるような磁化の温度依存性が観測されています。私たちは極低温領域から室温領域まで熱容量測定を行うことにより、この錯体の磁气的性質を詳細に調べました。

acacen 錯体のモル熱容量の実測値を Fig. 2 に示します。1.53 K に磁気相転移と思われる熱容量のピークが観測されました。また相転移の高温側には低次元磁性体特有のブロードな熱

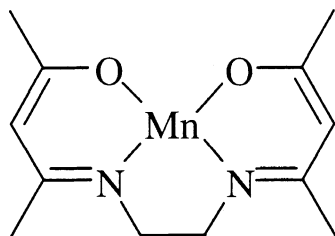


Fig. 1. Structure of $[\text{Mn}(\text{acacen})]^{2+}$ complex.

異常が明瞭に見られました。この熱異常は 2 次元構造をもっている salen および 3-MeOsalen 錯体よりも顕著に表れています。これは acacen 錯体がよりスピンの揺らぎの大きい 1 次元構造をもつことに起因します。さらに salen および 3-MeOsalen 錯体と同様に、この錯体でも 0.5 K 以下の極低温で格子欠陥や結晶の不完全性によると考えられる小さな熱異常が観測されました。

全体の熱容量から磁気熱容量を取り出すために、Fig. 2 の実線で示した格子熱容量を決定しました。実測の熱容量から格子熱容量を差し引いて磁気熱容量を求め、Fig. 3 に示しました。この磁気熱容量から、磁気相転移によって獲得されるエンタルピー・エントロピー変化を見積もったところ、それぞれ $\Delta H = 104 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 14.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。得られた転移エントロピーの値は高スピン状態の Mn (III) (スピン量子数 $S = 2$) と低スピン状態の Fe (III) ($S = 1/2$) のスピン系で予想される値 $R \ln 10$ ($= 19.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) よりも小さ

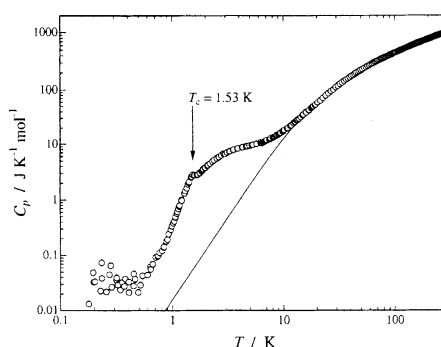


Fig. 2. Molar heat capacities of $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mn}(\text{acacen})][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ complex. Solid curve indicates the calculated lattice heat capacity. The heat capacity peak at $T_c = 1.53 \text{ K}$ is due to the magnetic phase transition. The heat capacity hump due to the short-range order characteristic of one-dimensional magnets is found above the transition temperature. The small thermal anomaly below 0.5 K is probably attributed to the defects and/or imperfections in the crystal lattice.

く、むしろ $R\ln 6 (= 14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ に近い値となりました。

転移温度以下での磁気秩序状態に関する情報を得るために、スピン波理論を転移温度以下の磁気熱容量に適用しました。その結果 Fig. 3 中の実線で示されるように、転移温度以下の磁気熱容量が温度の3乗に比例している、すなわち転移温度以下では3次元反強磁性体であることを示唆しています。このことは磁気測定の結果と矛盾します。磁気測定が転移温度より低温まで行われていないので、おそらく熱容量測定の結果の方が正しいでしょう。

次に予想値よりも小さい転移エントロピーの原因について考えてみます。二つの可能性が考えられます。一つは1次元鎖内の2種類の Mn-Fe 間の強磁性相互作用が等価ではなく、 $S = 5/2$ のスピンから成る1次元鎖とみなせるように一方の相互作用が強い場合です。この場合転移エントロピーの値は $R\ln 6$ に近くなります。しかし X 線結晶構造解析の結果によれば、Mn-Fe 間の結合は等価です。もう一つの可能性は Mn(III) が低スピン状態 ($S = 1$) になっている場合です。この場合も転移エントロピーの値は $R\ln 6$ になります。しかし磁気測定結果からは Mn(III) が低スピン状態になっているようには見えません。結局今のところ、どちらの原因がより妥当なのかわかりません。

このように acacen 錯体に関しては、熱容量

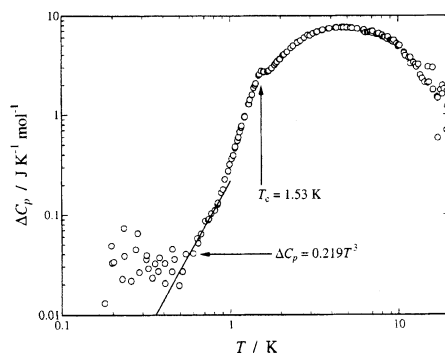


Fig. 3. Magnetic heat capacities of $[\text{NEt}_4]_2 [\text{Mn}(\text{acacen})] [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ complex. Solid line shows the heat capacity derived from the spin wave theory for three-dimensional antiferromagnets.

測定結果と他の実験結果との間に幾らか不一致が生じています。今後この問題を解決していかなければなりません。

(宮崎裕司)

発表

Y. Miyazaki, Q. Wang, Q. Yu, T. Matsumoto, N. Matsumoto, and M. Sorai, CATS-99 (Tsukuba, Japan), 1A1600 (1999).

宮崎裕司, 王 琦, 俞 慶森, 松本徹也, 松本尚英, 徂徠道夫, 分子構造総合討論会 (大阪), 3pA05 (1999).

Magnetic Phase Transition of the One-Dimensional Metal-Assembled Complex $[\text{NEt}_4]_2 [\text{Mn}(\text{acacen})] [\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Heat capacities of one-dimensional metal-assembled complex $[\text{NEt}_4]_2 [\text{Mn}(\text{acacen})] [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ were measured from 0.1 to 301 K by adiabatic calorimetry. A magnetic phase transition was observed at $T_c = 1.53 \text{ K}$, above which a heat capacity hump due to the short-range order characteristic of one-dimensional magnets was found. The transition enthalpy and entropy were determined to be $\Delta H = 104 \text{ J mol}^{-1}$ and $\Delta S = 14.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively. The value of the transition entropy is smaller than $R\ln 10 (= 19.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$, which is expected for the spin system composed of Mn(III) in the high spin state and Fe(III) in the low spin state, rather close to $R\ln 6 (= 14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$. This may suggest that the complex has one-dimensional chains consisting of the strong alternation of Mn(III)-Fe(III) pairs or Mn(III) ions are in a low spin state $S = 1$. From temperature dependence of the magnetic heat capacities below the transition temperature, the complex can be regarded as three-dimensional antiferromagnet below the transition temperature.

(by Y. Miyazaki)