

## 1次元集積型金属錯体 [Mn(cyclam)] [Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O のメタ磁性的挙動

無機化合物の元素の多様性と有機化合物の優れた分子性・設計性の両方を兼ね備える金属錯体をさらに高次に集積されて作られる、いわゆる「集積型金属錯体」は、通常金属錯体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ています。その中で [A(L)]<sub>n</sub> [B(CN)<sub>6</sub>]<sub>m</sub> · nH<sub>2</sub>O (A, B: 遷移金属イオン, L: 有機配位子) の型の集積型金属錯体は、多様なネットワーク構造や磁気的性質を有する可能性が高いため、最近注目されている集積型金属錯体の一つです。

今回取り上げた集積型金属錯体 [Mn(cyclam)] [Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O (cyclam = 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane) は、Fig. 1 に示されるように、高スピンの Mn(III) (スピン量子数  $S = 2$ ) と低スピンの Fe(III) ( $S = 1/2$ ) が交互に並んだ鎖状構造をもっています。既に磁気測定が行われていて、磁気相転移温度  $T_c = 6.8$  K 以下で弱強磁性を示すことがわかっています。

私たちはこの錯体の磁気的性質をさらに詳しく調べる目的で、零磁場および磁場中での熱容量測定と磁化測定を行いました。なお磁場中

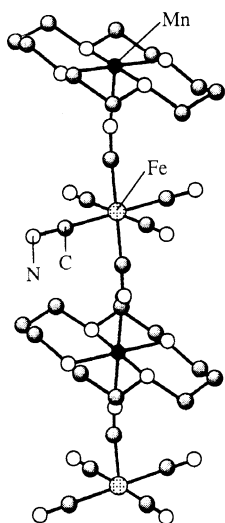


Fig. 1. Chain structure of [Mn(cyclam)] [Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O.

での熱容量測定は最近 Quantum Design 社製の緩和型熱量計 PPMS6000 を購入したことによって可能になりました。

Fig. 2 (a) に断熱法による零磁場下での熱容量を示します。6.2 K に磁気相転移によるピークが観測されました。全体の熱容量から磁気熱容量を取り出すため、図中の実線で示される格子熱容量を決め、全体の熱容量から差し引きました。Fig. 2 (b) がその磁気熱容量です。転移温度より高温側に低次元磁性体に特有な短距離秩序による裾がはっきりと見受けられます。この磁気熱容量から見積もられた磁気エントロピーは  $2.32R$  ( $R$  は気体定数) となりました。この値はスピン多重度から予想される磁気エントロピー  $R \ln(5 \times 2) = 2.30R$  と良く一致しました。また転移温度より低温の磁気熱容量は温度の 1 乗に比例しています。スピン波理論によれば、転移温度以下では 1 次元反強磁性体が 2 次元強磁性体ということになります。しかし実際は 3 次元反強磁性体であることが磁気測定から明ら

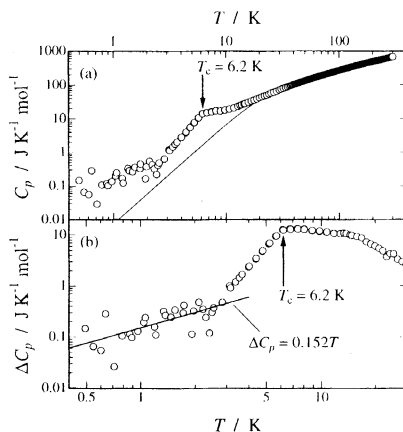


Fig. 2. (a) Molar heat capacities and (b) magnetic heat capacities of [Mn(cyclam)] [Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O. Thin solid curve indicates the calculated lattice heat capacity. Magnetic phase transition occurs at  $T_c = 6.2$  K. The heat capacity tail due to the short-range order characteristic of low-dimensional magnets is found around 14 K. Thick solid line shows the magnetic heat capacity proportional to  $T$ .

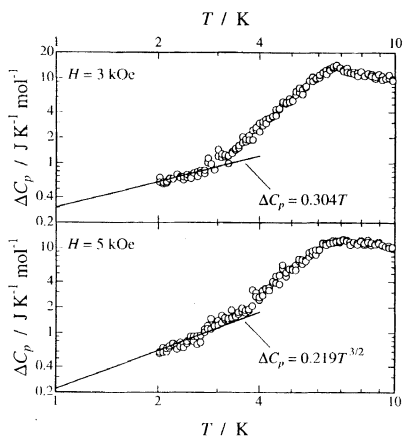


Fig. 3. Magnetic heat capacities of [Mn(cyclam)][Fe(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O under 3 kOe (upper) and 5 kOe (lower). Upper and lower solid lines indicate the magnetic heat capacities proportional to  $T$  and  $T^{3/2}$ , respectively.

かなので、この矛盾はおそらくこのような複雑な磁性体には単純なスピン波理論は適用できないことを意味しているのでしょう。

興味深いことに、Fig. 3 に示したように、磁場中での熱容量の転移温度以下での温度依存性がある磁場で変化する現象が観測されました。3 kOe での磁気熱容量では温度の 1 乗に比例しているのが、5 kOe での磁気熱容量では温度の 3/2 乗に比例しています。この 3/2 乗はスピン波理論では 3 次元強磁性体を意味します。この興味深い現象は磁化測定からさらに明らかになりました。Fig. 4 は異なる磁場下での磁化の温度変化をプロットした図です。低磁場では 3 次元反強磁性の秩序化を反映する 6 K 付近を極大とする山状の温度変化が見られますが、磁場を上げていくにつれて、この山はだんだんだらかになり、4.5 kOe 以上では消失しています。これは反強磁性基底状態から強磁性基底状

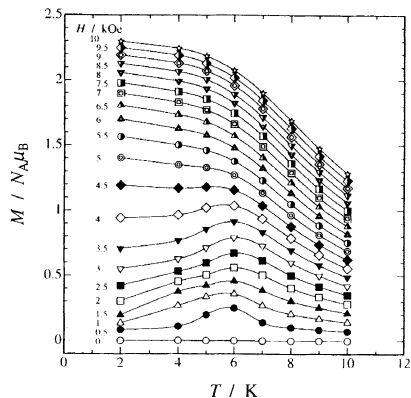


Fig. 4. Magnetizations of [Mn(cyclam)][Fe(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O against temperature under magnetic fields. Below 4.5 kOe, a broad hump centered around 6 K appears, which arises from the antiferromagnetic ordering, but above 4.5 kOe, this anomaly disappears. This reveals a field-induced metamagnetic transition at 4.5 kOe.

態への磁場誘起転移、すなわちメタ磁性の可能性を示唆しています。

今回のようにメタ磁性的な挙動を熱測定と磁気測定の両方からとらえた研究は極めて希だと思われる。このように磁場中での熱容量測定がかなり有効な測定手段であることが今回の研究でも明らかになりました。今後同系列の他の集積型金属錯体の研究も行っていきたいと思えます。なおこの研究は生命工学工業技術研究所の飯島誠一郎博士との共同研究です。

(Ashis Bhattacharjee, 宮崎裕司)

#### 発表

Ashis Bhattacharjee, 宮崎裕司, 中澤康浩, Subratanath Koner, 飯島誠一郎, 徂徠道夫, 第 50 回錯体化学討論会 (草津), 2P3-G02 (2000) .

## Metamagnetic Behavior of the One-Dimensional Metal-Assembled Complex [Mn(cyclam)][Fe(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O

Heat capacity and magnetization measurements of the metal-assembled complex [Mn(cyclam)][Fe(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O were performed. A magnetic phase transition was observed at 6.2 K. A magnetic thermal anomaly characteristic of low-dimensional magnets was also found around 14 K. The magnetic entropy was determined to be 2.32R, which agrees well with the theoretical value  $R\ln(5 \times 2) = 2.30R$ . Magnetic field dependence of heat capacity and magnetization reveals a field-induced metamagnetic transition.

(by A. Bhattacharjee & Y. Miyazaki)