

シュウ酸類架橋ハニカム配位高分子の磁性

林青、児玉貴文、奥谷顕*、木田孝則*、萩原政幸*、福田武司、鎌田憲彦、本多善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties of oxalate like ligands bridged honeycomb coordination polymers

Q. Lin, T. Kodama, A. Okutani*, T. Kida*, M. Hagiwara*, T. Fukuda, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., * AHMF, Osaka Univ.)

初めに

配位高分子は金属イオンが有機配位子によって架橋され、秩序をもつ構造を形成した金属錯体である。また、金属間に架橋配位子を介して超交換相互作用が働くため、多様な構造の磁性体の構築が可能であると共にその磁性が理解しやすいことがその特徴として挙げられる。我々はこれまでにシュウ酸(略称ox)と類似した分子構造のピリジン-2-カルボン酸(略称pymca)と遷移金属との組み合わせにより新たな配位高分子磁性体を探索・合成してきた。その結果、その一部が2次元ハニカム構造を形成することを明らかにした。ハニカム格子上的スピンは再隣接原子数が3と少ないため磁気秩序の有無に興味を持たれる。また、ハニカム層間の機能性(分子吸着性など)も期待される。そこで本講演ではpymca架橋配位高分子 $M_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)を中心に複数のハニカム磁性体の結晶構造と磁性について報告する。

実験方法

水熱法を用い、2座架橋配位子pymcaまたはoxと遷移金属イオン($\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$)の複数の組み合わせにより配位高分子の合成を行った。水熱反応から得られた配位高分子単結晶及び粉末試料をX線回折(XRD)装置で測定し、単結晶構造解析法、リートベルト法で結晶構造解析を行った。更に超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計により各種ハニカム配位高分子の磁性を調べ、相転移の有無を調べるためマイクロカロリーメーターによる比熱測定を行った。

実験結果

遷移金属とpymca、oxの水熱反応を行った結果、化学式 $M_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)及び $(\text{H}_2\text{dab})M_2(\text{ox})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Ni}, \text{Cu}$)の一連の配位高分子を得た。 $M_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ は三方晶であり、2価遷移金属イオンがpymcaにより架橋され、*ab*面内にハニカム構造を形成していた。また、ハニカム孔内には ClO_4 イオンが存在していた(図1)。

これらの配位高分子の磁気測定の結果、pymca及びoxを介したハニカム格子内の交換相互作用はいずれも反強磁性的であった。 $M_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ 及び $(\text{H}_2\text{dab})[M_2(\text{ox})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Ni}, \text{Cu}$)のキュリー定数は各金属イオンのスピンに基づく値とよく一致し、2次元ハニカムハイゼンベルグ反強磁性体モデルとよく一致した。 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の帯磁率 χ 温度 T 曲線とスピン1/2ハニカム格子反強磁性体モデルの比較を図2に示す。比熱測定の結果、 $M_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}$)は相転移を示したが、 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ は $T=0.5\text{ K}$ まで相転移の兆候を示さなかった。

更にこれらの配位高分子のガス吸着能を調べたところ、いずれも酸素吸着性を示し、吸着された酸素分子の磁性が観測された。

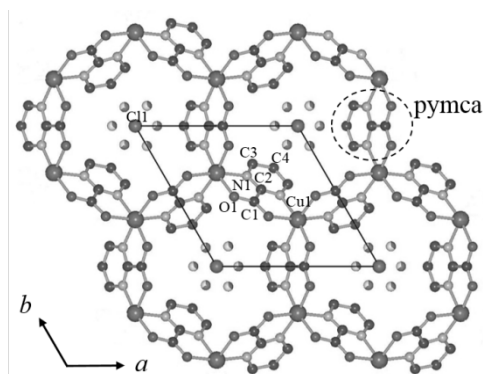


図1. $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の結晶構造

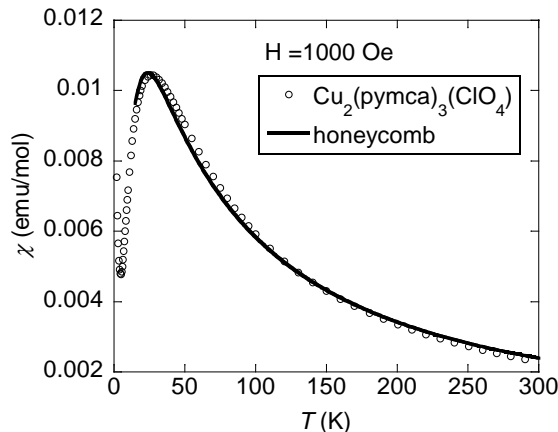


図2. $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の χ - T 曲線とハニカムモデルとの比較