

ピリミジンカルボン酸架橋ハニカム金属錯体の磁性

海津 敏裕、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 pymca bridged honeycomb structured metal complexes

(T. Kaizu, A. Okutani*, T. Kida*, M. Hagiwara*, T. Fukuda, N. Kamata, and Z. Honda)

(Saitama Univ., * AHMF, Osaka Univ.)

初めに

ピリミジン-2-カルボン酸(以下 pymca)は 2 つの金属イオンに橋架け配位結合する架橋型配位子である。金属イオンが架橋配位子で架橋された金属錯体は、架橋配位子と金属イオンの組み合わせにより様々な構造の金属イオン-有機分子ネットワークを形成し、配位高分子と総称される。このような配位高分子は磁性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、磁気格子が明確なスピン系磁性体として広く研究されている。我々は、pymca と金属イオンの反応を試みたところ、ハニカム構造配位高分子を形成することを見出し、その磁性を報告した[1]。一連の pymca ハニカム配位高分子は、ハニカム層内の交換相互作用が反強磁性的であり、低温で反強磁性を示した。そこで 2 種類の磁性イオンをハニカム層内に導入することによりフェリ磁性の発現をめざし、各種遷移金属イオン $M=(\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$ と pymca 架橋配位子との水熱反応を様々な条件で行い、反応生成物の結晶構造および磁気特性を調査した。

実験方法

テフロン耐圧容器に各種遷移金属イオン ($M_1, M_2=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 塩と 2 座架橋配位子 pymca、カウンターイオン源として NaClO_4 を入れ、 100°C から 130°C の温度で水熱反応を行い $M_{1(2-x)}M_{2(x)}(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$ ($x=0\sim 2$) の合成を行った。金属イオンの組み合わせとしては Fe-Co, Co-Ni, Ni-Cu 等を検討した。結晶構造の同定には粉末 X 線回折(XRD)装置及びリートベルト法を用い、SQUID 磁束計により磁気特性を測定・評価した。

実験結果

反応生成物の XRD より、いずれの試料もハニカム配位高分子であることを確認した。また、ハニカム面内の格子定数は x に対してほぼ線形に変化するベガード則に従うことを明らかにした。これは M_1 と M_2 がハニカム格子上の結晶学的に等価な 1 サイトにランダム配置していることを示唆する。各種試料の磁気測定を行ったところ、図 2 に示す通り帯磁率の温度依存性に 2 つの相転移点がみられた。高温側の折れ曲がり点はネール点に対応すると思われる。一方、低温側の異常は、冷却条件による帯磁率の違いがみられることからスピンのランダム凍結現象を示唆する。これは、2 種類の金属イオンがハニカム層内にランダム配置したことにより、ハニカム層内に大きさの異なる交換相互作用がランダムに働き、次近接相互作用によってスピンのフラストレーションが生じたためであると推察される。当日、磁気相図を含め、詳細を報告する。

参考文献

[1] 林 青 他、第 40 回磁気学会学術講演会 08aE-5(2016)。

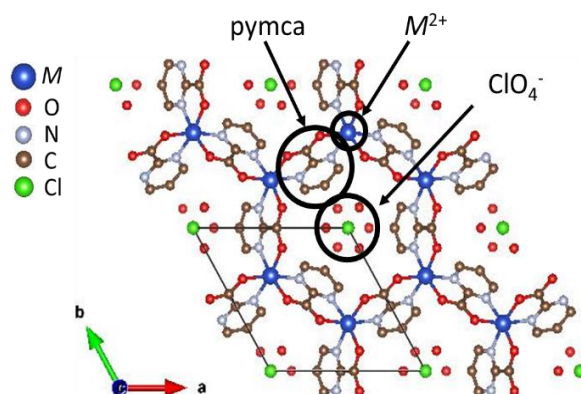


図 1 $M_2(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$ の結晶構造図

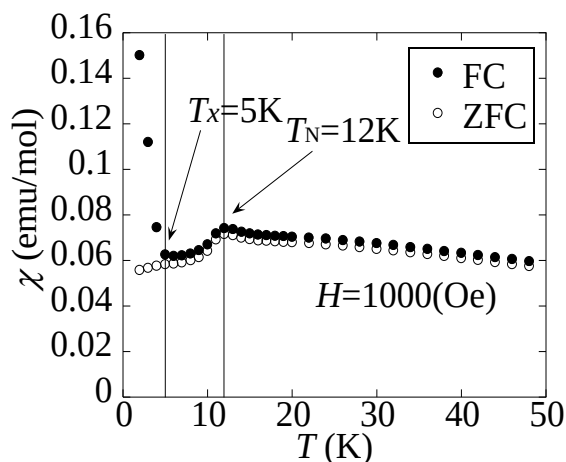


図 2 $\text{FeCo}(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$ の帯磁率の温度依存性