

細孔構造スクアリン酸金属錯体の磁性

宮古雅大、野本尚之、藤原隆司、澤田祐也*、木田孝則*、萩原政幸*、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 porous squarate metal complexes

M. Miyako, N. Nomoto, T. Fujihara, Y. Sawada*, T. Kida*, M. Hagiwara*, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

複数の金属に配位結合する分子やイオン（架橋配位子）を含む多核金属錯体は金属上に磁気モーメントが局在し、架橋配位子を介して超交換相互作用が働くため、スピンの良い候補物質となることが知られている。一般に超交換相互作用は反強磁性的であるが、OH 配位子が金属間を約 90° で架橋することで、強磁性的になることが知られている。一般に OH 分子は架橋配位子になりにくい、カルボン酸をスペーサーに用いることで架橋配位子となることが知られている。そこで、スペーサー配位子にスクアリン酸(sqa)を選定し、各遷移金属水酸化物との水熱反応により OH 架橋多角金属錯体の物質探索を行った。その結果、sqa と Cu, Co の組み合わせにおいて $M_3(OH)_2$ 鎖が sqa により架橋され、細孔構造を形成した多核金属錯体の微小結晶を得た(Fig. 1)。 $M_3(OH)_2$ 鎖が強磁性、又はフェリ磁性を示す場合、単一鎖磁石となる可能性がある。そこでこれらの金属錯体の結晶構造を単結晶 X 線構造解析法により調査し、磁気測定の結果から鎖内のスピン配列を考察した。

実験方法

各種遷移金属塩水溶液に NaOH 水溶液を加え、十分に攪拌を行った。その後、テフロン容器に sqa とともに移送し、電気炉を用い水熱反応により結晶を育成した。その際、加熱温度と加熱時間を検討した。各試料の構造解析には粉末 X 線回折及び単結晶 X 線解析法を用い、各種試料の磁気測定を超伝導量子干渉素子磁束計及びパルス磁化測定システムにより行った。

実験結果

Co(OH)₂ と sqa の 200℃における水熱反応の結果、細孔構造多核錯体 $[Co_3(OH)_2(C_4O_4)_2] \cdot 3H_2O$ ①の赤紫色微小結晶、Cu(OH)₂ と sqa の 140℃における水熱反応の結果、類似構造の $[Cu_3(OH)_2(C_4O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ②の緑色微小結晶が得られた。磁気測定の結果、①は温度 2 K でかぎ型の磁化曲線を示し、磁化率が 8 K 以下で急激に増加した。一方、②は磁化曲線の傾きが緩やかであり、反強磁性的であった(Fig. 2)。①は $M_3(OH)_2$ 鎖に沿った M-O-M 結合角が 90° に近く、予想通り強磁性的な超交換相互作用が働いていると思われる。一方、②は Cu²⁺イオンのヤーン・テラー効果により、一部の Cu-O 距離が増加したことにより、 $M_3(OH)_2$ 鎖内の超交換相互作用が反強磁性的になったと考えられる。当日詳細を報告する。

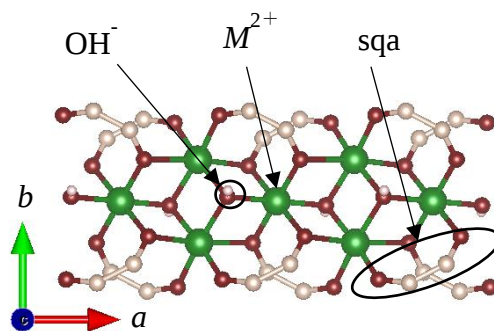


Fig. 1. $M_3(OH)_2$ chain of $[M_3(OH)_2(C_4O_4)_2] \cdot nH_2O$.

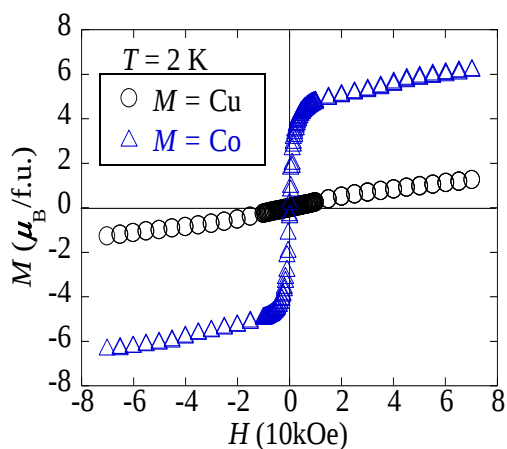


Fig. 2. Magnetization M vs. magnetic field H curves for $[M_3(OH)_2(C_4O_4)_2] \cdot nH_2O$.