

層状構造 銅及びコバルト桂皮酸錯体の磁性

市村奏絵、藤原隆司、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 layered copper and cobalt cinnamate complexes
K. Ichimura, T. Fujihara, T. Kida*, M. Hagiwara*, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

遷移金属イオンに分子やイオンが架橋配位することで形成される多核金属錯体は、遷移金属イオン間に架橋配位子を通して超交換相互作用が働くため、秩序磁性を示す可能性がある。しかしながら、一般的に分子やイオンを介した超交換相互作用は反強磁性的であるため、多核金属錯体の多くは自発磁化を持たない。例外として金属間の OH⁻や NO₃⁻イオン中の酸素を介した 90°結合は強磁性相互作用を媒介することが知られており、そのような架橋配位結合を錯体中に形成させることで強磁性体やフェリ磁性体を得ることが出来ると考えられる。前述の OH⁻や NO₃⁻イオンによる 90°結合は錯体内では不安定構造であるため、カルボン酸などの架橋配位子をスペーサーとすることで構造を安定化させる必要がある。そこで本研究では強磁性やフェリ磁性を示す多核金属錯体を探索・合成することを目的として、カルボン酸の一種である桂皮酸(cinna)及びその誘導体をスペーサーに選定し、硝酸銅、硝酸コバルトと各種条件下で反応させた結果、目的の多核金属錯体を得た。錯体合成にはソルボサーマル法を用い、X線回折(XRD)法により結晶構造を推定した。また各種試料の磁性を、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いて調査した。

実験方法

各種有機溶媒中に硝酸銅または硝酸コバルトと桂皮酸を加え攪拌した後、ステンレス製耐圧容器に入れ電気炉で加熱した。有機溶媒の種類、原料比、溶液濃度、加熱温度・時間を検討し、固形物が析出した場合、粉末及び単結晶 XRD 法により構造推定を行った。また、磁気測定には Quantum Design 社 MPMS-XL SQUID 磁束計を用いた。

実験結果

溶媒にエタノールを用い、金属硝酸塩 : cinna = 1 : 1 で 100 °C加熱を行った場合、層状構造を示唆する XRD パターンを示す多核金属錯体 $M_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}$)を得た(化学式は熱重量分析法により同定)。各錯体の磁気測定を行ったところ、 $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ はキュリー点 $T_c = 15 \text{ K}$ の強磁性、 $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ は $T_c = 50 \text{ K}$ のフェリ磁性を示した(Fig.1)。また、温度 2 K で磁化曲線を測定したところ、 $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ はほとんど保磁力を示さないのに対し、 $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ は $\pm 70 \text{ kOe}$ の磁場掃引で 24 kOe 以上の大きな保磁力を示した(マイナーループのため正確な保磁力は不明)。これらの錯体の結晶構造は桂皮酸で隔てられた金属-硝酸イオン層を有していると考えられ、層内の NO₃ イオンを介した金属間の強磁性的相互作用により上記の磁性が発現したものと考えられる。

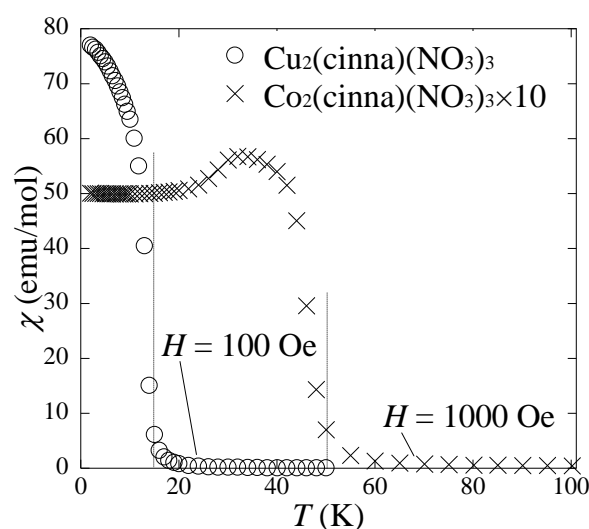


Fig.1 Magnetic susceptibility χ vs. temperature T curves for $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$.