

【はじめに】強い量子効果が働くスピン量子系は、現在でもその基底状態が未知であることをはじめ、多くの特異的性質を持つと言われる魅力的な研究対象である。その中で近年配位高分子錯体が有力な候補のひとつとなっている。これは配位高分子錯体の持つ構造の多様性、磁性の制御そして従来の磁性体とは異なる磁性を持つ可能性といった点が大きな理由である。我々はこの配位高分子錯体を用いて特に大きな磁氣的相互作用を持つ銅錯体を対象に磁性の研究を行っている。

我々が用いた配位子は 1,2,4-トリアゾール(H-trz)である。この配位子は金属に配位する隣接した2つの N 原子による金属間の強い相互作用を発現することが期待できると共に、他の1つの N 原子による配位高分子錯体の形成が期待でき、これまでに無い構造や磁性を発現できる可能性がある。ただし trz 配位高分子錯体の単結晶の育成が困難なために、これまでに研究例は多くないのが現状である。そこで本研究ではいくつかの新規の trz 配位銅錯体の単結晶育成および結晶構造と磁性の解明を試みてきた。

【結果と考察】これまでにアニオンが Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, SeO₄²⁻である4種の trz 配位銅錯体の単結晶を得ることに成功し、骨格構造を明らかにした。組成式はそれぞれ[Cu₃(trz)₃(O)X₂]5H₃O⁺H₂O (X=Cl, Br, 0.5SO₄, 0.5SeO₄)と推定した。骨格構造はすべての錯体で共通して図1に示すように、中心の O 原子と3つのトリアゾール配位子によって架橋された二価銅イオンの正三角形が三次元的ネットワークを作っている。この結晶は図2に示すように大きな単位格子を持つ。銅イオンは正三角形構造をとり、この中でスピン間のフラストレーションが働くことが期待できる。三角格子のスピンフラストレーションは量子効果の大きな量子スピン系として知られており、基底状態等の性質の解明に多くの注目が集めている性質であり、我々の錯体がスピンフラストレーションの候補物質のひとつになる可能性がある。更にこの構造の特徴は三角形のユニットが二次元シート状ではなく三次元的つながりを持つことである。これによって従来の二次元三角格子とは銅イオンの環境が異なる新たな磁性を示す可能性がある点で興味深いといえる。

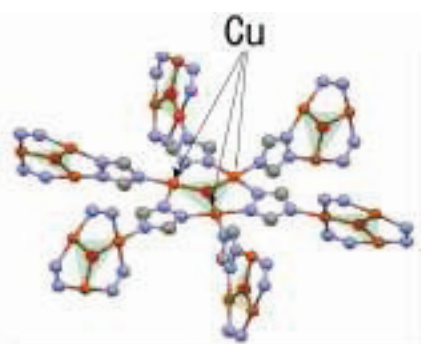


図1 三角格子ユニットと隣接分子の関係

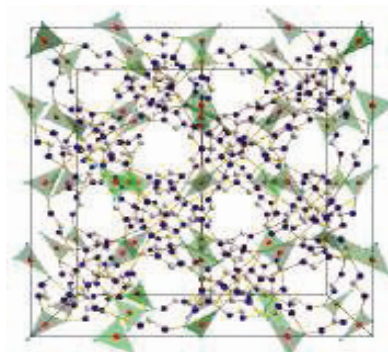


図2 三次元構造

ただしこれらの錯体では複数存在すると考えられる H₂O 分子とアニオン配位子 Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, SeO₄²⁻の位置を決定できず、正確に空間群が決められていない課題が残っている。H₂O に関しては異なる環境にある複数種の存在が予想されるが、その位置が不明である。またア

ニオン配位子は恐らくディスオーダーのために X 線構造解析が困難な状態である。我々が試みた NMR, EXAFS をはじめいくつかの測定では決定的な結果を得ることができていない。下に現在までに得られた情報として、各錯体についての磁気測定 (図 3)、室温での $X=0.5\text{SeO}_4$ 体の ^{77}Se -MAS NMR (図 4) そして $X=\text{Cl}$ 体の ^1H -MAS NMR (図 5) を示す。

図 3 では $X=0.5\text{SeO}_4$ 体で大きく磁氣的挙動が他と異なっており、アニオンの大きさが磁性に寄与している様子が見られる。更に図 4 では $X=0.5\text{SeO}_4$ の錯体中で Se 原子が少なくとも 3 つの異なる環境下に存在していることがわかる。

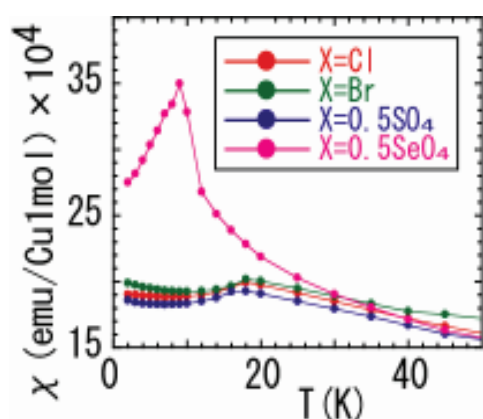


図 3 4つの錯体の磁化率の温度依存性

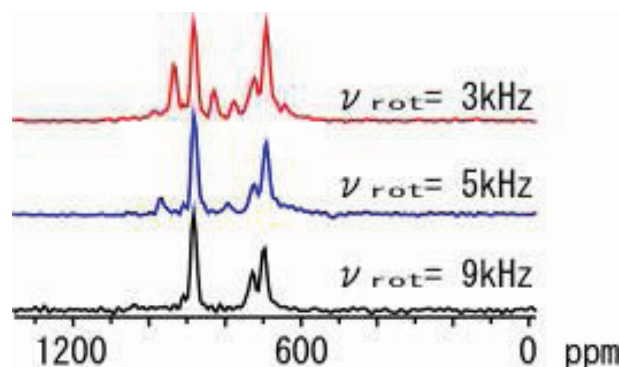


図 4 $X=0.5\text{SeO}_4$ 体の ^{77}Se -MAS NMR

一方、図 5 からは結晶中の H の状態が見られる。スペクトルは部分重水素化試料等を用いて帰属しており、trz の H , H_2O そして OH の 3 種類が見えていると考えている。 H_2O については、スペクトルの温度依存性や spinning side band を考慮すると束縛が弱く、運動性が高いと考えられる。また H_2O の位置としては Cu の axial 位、もしくはネットワーク構造に見られるすきまの 2 種類が考えられるが、運動性が高い H_2O はこのすきまに存在していると予想される。これまでに得られた情報を元に現在は X と一部の H_2O が Cu イオンに直接配位し、別の H_2O が空間に結晶水として存在していると推測している。

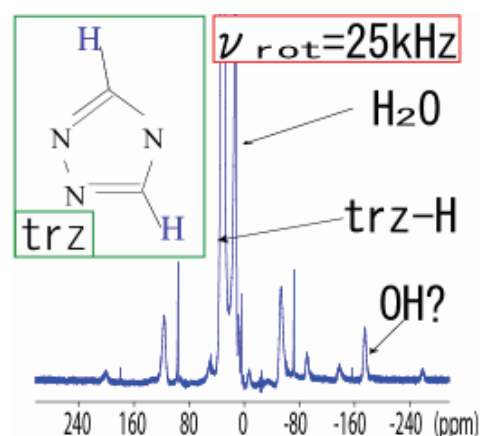


図 5 $X=\text{Cl}$ 体の ^1H -MAS NMR

【磁氣的性質について】 4つの錯体は図 3 で示したとおり磁化率に異常を示す。この異常は比熱、NMR 測定等からスピンの long-range order とは異なる転移であることが分かった。一方この転移温度以下で少なくとも 2 K までは long-range order を示す異常は見られなかった。磁化率から求められる三角形内の交換相互作用が 100K を大きく超えていることを考えると、このような磁氣的性質は特異的であり、スピンフラストレーションが現れている可能性がある。また $X=0.5\text{SeO}_4$ 体は本質的に他の 3 つの錯体とは異なる磁性を示している。この結果は三核間の相互作用が大きく関与していると思われ、フラストレーションの有無を考える上でも興味深い結果を得ることができたと考える。本発表では磁氣的性質の詳細について主に述べる予定である。