

Cu(II)-CO₃ スピンラダー錯体の物性評価

(広島大院理¹・広島大 IAMR²) 中野 佑紀¹・張 笑¹・西原 禎文^{1,2}・秋田 素子¹・井上 克也^{1,2}

Physical Properties of Cu(II)-CO₃ Spin Ladder Complexes

(Department of Chemistry, Hiroshima University¹; Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University²) Yuki Nakano¹, Zhang Xiao¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Motoko Akita¹, Katsuya Inoue^{1,2}

【序】

スピン $S = 1/2$ を等間隔に配列させた一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖の物性は、既に理論的、実験的に解明されている。一方、この一次元反強磁性鎖を複数本並べた梯子型格子モデルのことをスピンラダーと呼び、近年興味深い物性が報告されている。特に偶数鎖の反強磁性スピンラダーについては、その物性が高温超伝導体の母体と類似していることから、キャリアドーピングによる超伝導相の発現が理論的に指摘されている。

このようなスピンラダー物質において、ラダーレグ方向の磁気交換相互作用 J とラダーラング方向の磁気交換相互作用 J' の比は非常に重要である(図 1.(a))。この系において、二種の磁気交換相互作用の比(J'/J) が 1 に近く、かつラダー間の相互作用が少ないほど理想的なスピンラダーであるとされるが、このような例は現在までにほとんど報告されていない。

そこで我々は、理想的なスピンラダー構造作製を目指して Cu(II)-CO₃ からなるスピンラダー化合物に着目した。本研究では図 1.(b)に示す 2 種類の Cu(II)-CO₃ 系スピンラダー化合物 A; Cu(CO₃)_{0.5}(ClO₄) と B; Cu₄(bpp)₅(CO₃)₄(H₂O)_x の作製に成功したので、その構造と物性について報告する。

【実験】

化合物 A は Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O をアンモニア水溶液(20%)に溶解させ、蒸発させることで青色結晶を得た。同様に化合物 B も CuCO₃ · Cu(OH)₂ と 1,3-bis(4-pyridyl)propane (以下 bpp と示す)をアンモニア水溶液(20%)に溶解させ、蒸発させることで、青色結晶を得た。これらの単結晶 X 線構造解析の結果

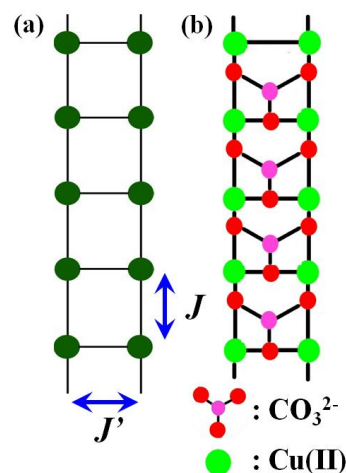


図 1.

(a) スピンラダーモデル
(b) Cu(II)-CO₃ ラダーモデル

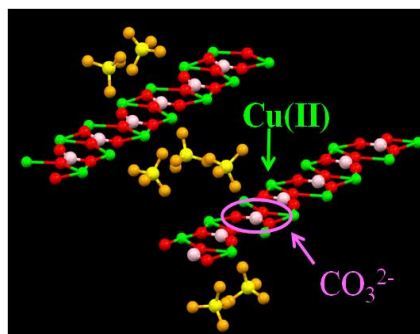


図 2. 化合物 A の結晶構造

を図 2,3 に示す。

化合物 A の空間群は Cmc_21 であり、結晶内で 2 つの $Cu(II)$ と 1 つの CO_3^{2-} が交互に配列したラダー構造を形成していた。また、ラダー間には ClO_4^- が存在した(図 2)。化合物 B も同様に $Cu(II)$ と CO_3^{2-} が交互に配列したラダー構造を形成しており、その空間群は $P2_12_12$ であった。また、ラダー間は bpp によって架橋されていた(図 3)。

【結果と考察】

次に磁気的性質の解明のため化合物 A, B において、SQUID 磁束計による磁化率の温度依存測定を行った。その結果を以下の図 4, 5 に示す。化合物 A の磁化率挙動は、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、3.5 K 付近から急激な減少を示した。このことから、化合物 A は反強磁性的な相互作用を有することが明らかになった。さらにこの曲線を一次元 Alternating chain モデルで再現したところ、よい一致を示し、その時 $J_1/k_B = -8.5$ K, $J_2/k_B = -5.1$ K と見積もられた。

一方、化合物 B の磁化率挙動も同様に、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、200 K 付近から指数関数的に減少していた。このことから、この化合物は反強磁性的な磁気挙動を示すことが明らかになった。この曲線をスピラダーの理論式で再現をしたところ、ラダーラング方向の相互作用が $J/k_B = -327$ K, ラダーレグ方向の相互作用が $J/k_B = -19$ K と見積もられた。また、このときに用いたキュリー定数の値は、ESR 測定の結果より算出した ($g = 2.015$)。この結果、化合物 B はラダー間の相互作用が極めて小さいスピラダーであることが明らかになった。

当日は、高压条件下における磁化率測定の結果とあわせて報告する。

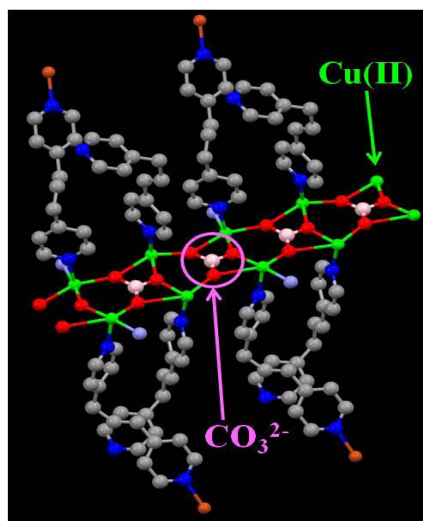


図 3. 化合物 B の結晶構造

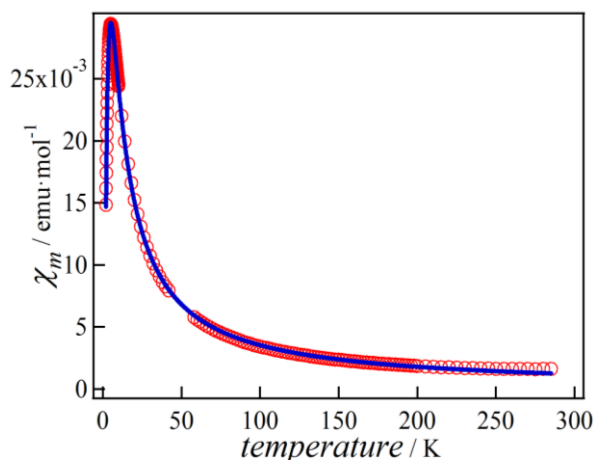


図 4. 化合物 A の磁化率測定結果。

実線はフィッティング曲線。

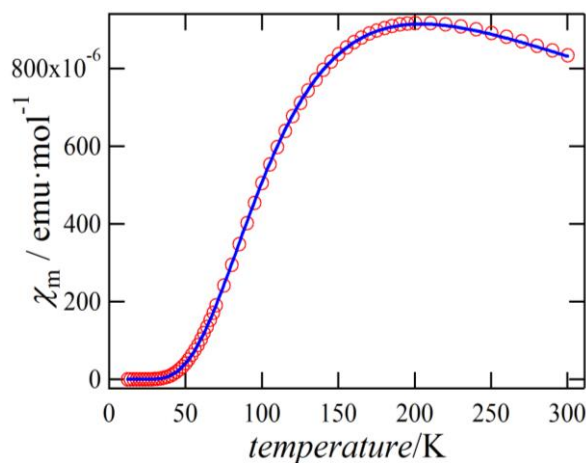


図 5. 化合物 B の磁化率測定結果。

実線はフィッティング曲線。