

bpp で架橋された分子性スピラダー

 $\text{Cu}_4(\text{CO}_3)_4(\text{bpp})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ の磁性

(広島大院理¹・広島大 IAMR²) ○張 笑¹, 西原 禎文^{1,2}, 中野 佑紀¹, マリュニナ クセニヤ¹, 井上 克也^{1,2}

Magnetic properties of bpp-bridged molecular spin ladder

 $\text{Cu}_4(\text{CO}_3)_4(\text{bpp})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

(¹Department of Chemistry, Hiroshima University; ²Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University) Xiao ZHANG,¹ Sadafumi NISHIHARA,^{1,2} Yuki NAKANO,¹ Kseniya MARYUNINA,¹ Katsuya INOUE^{1,2}

【序論】高温超伝導体は超伝導現象の他にも多くの特異な物性が発現するため、盛んに研究されている。それらの構造的共通点として、銅と酸素からなる Cu-O₂ の二次元シートを有している点が挙げられる。最近になって、スピンを一次元に並べて構成される一次元 Heisenberg 反強磁性鎖を一本ずつ増やして Cu-O₂ 二次元シートを作製したとき、その中間相での特異な物性出現が理論的に指摘された。これが、スピラダーと呼ばれる物質群である。スピラダーはその足の数によって物性が大きく異なり、例えば、奇数鎖のスピラダーは一次元 Heisenberg 反強磁性鎖に近い物性を有する一方、偶数鎖のスピラダーは二次元 Cu-O₂ シート類似の物性をもつことが指摘された。さらに、偶数鎖のスピラダーにキャリアドーピングを行なうことで、超伝導相が出現することも理論的に予測された^[1-3]。この様な背景から、スピラダーに多くの関心が集まり、精力的に研究されるようになった。実際、無機スピラダー物質である Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ に Ca をドーピングした系において、高圧下で超伝導転移を示すことが報告されている^[4]。本研究では、Cu²⁺ (S = 1/2) と CO₃²⁻ からなる Cu-O

系分子性スピラダー化合物 $\text{Cu}_4(\text{CO}_3)_4(\text{bpp})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane) (**1**) の合成に成功したので、その構造と物性について報告する^[5]。

【実験】化合物 **1** は、CuCO₃・Cu(OH)₂ と bpp をアンモニア水溶液に溶解させ、室温で蒸発させることで青色単結晶として得た。詳細な構造及び物性を調査するため、単結晶 X 線構

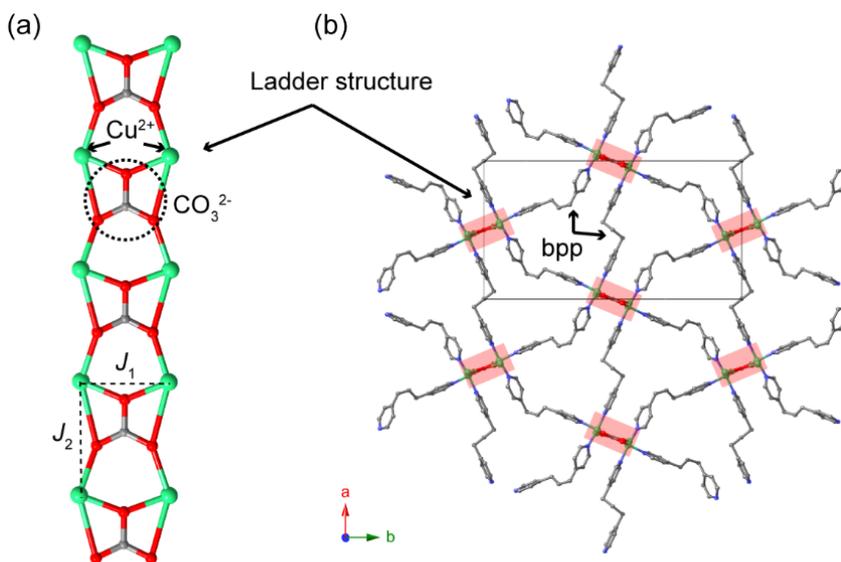


図 1 化合物 **1** の (a) ラダー構造； (b) c 軸投影図。

造解析と磁気測定を行った。また、キャリアドーピングによる超伝導相の有無を確認するため、金属カリウムおよびヨウ素を用いてラダー構造へのドーピングを行った。

【結果と考察】 図 1 左図に化合物 **1** 内のラダー構造を示す。ラダー構造は、二つの Cu^{2+} と一つの CO_3^{2-} が交互に配列することで構成されており、ラダーラングとレッグが Cu-O-Cu によって形成されている (図 1a)。また、図 1b に示したように、ラダー間には架橋配位子 **bpp** が存在しているため、隣接しているラダー間が十分離れていることが明らかになった。このことから、化合物 **1** 内のラダー構造は磁氣的に孤立していることが期待された。

この化合物の磁化率温度依存性 (χ_m - T) を図 2 に示す。磁化率曲線は、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、200 K 付近でピークを示した後、指数関数的に減少した。このことから、化合物 **1** 塩内では反強磁性的な磁気交換相互作用が支配的であることが明らかになった。この χ_m - T 曲線を Isolated Spin Ladder Model を用いて再現したところ良い一致を示し、その時、ラダーのラング方向に相当する磁気交換相互作用 (J_1/k_B) は -366 K、ラダーのレッグ方向に相当する磁気交換相互作用 (J_2/k_B) は -11.5 K と見積もられた。この結果、化合物 **1** は磁氣的に孤立した (ラダー間に磁気交換相互作用の無い) スピンラダーであることが示唆された。

次いで、我々は得られた化合物 **1** へのキャリアドーピングを試みた。具体的には、電極を貼った試料を真空封入し、電気抵抗を測定しながら試料を金属カリウム蒸気にさらした。また、常圧でヨウ素蒸気にさらす実験も行った。

当日は、化合物 **1** の構造と磁性について詳細に発表するほか、キャリアドーピングの結果について報告する。

【参考文献】

1. E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino, *Phys. Rev. B* 1992, **45**, 5744.
2. T. M. Rice, S. Gopalan, M. Sigrist, *Europhys. Lett.* 1993, **23**, 445.
3. E. Dagotto, T. M. Rice, *Science* 1996, **271**, 618.
4. M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996, **65**, 2764.
5. X. Zhang, S. Nishihara, Y. Nakano, K. Y. Maryunina, K. Inoue. *Chem. Lett.*, accepted.

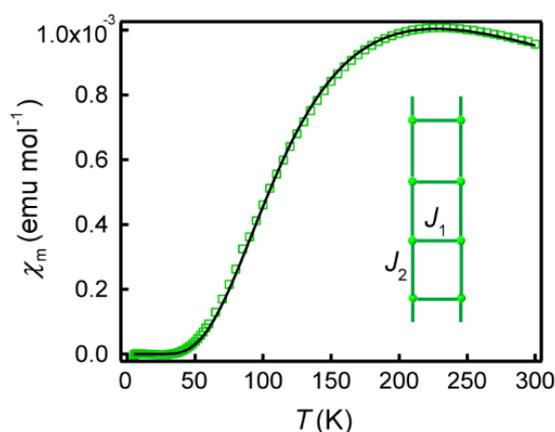


図 2 化合物 **1** の磁化率の温度依存性曲線およびフィッティング曲線, 挿入図: スピンラダーの模式図.