

[Mo<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]および[W<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]を含む

## 層状強磁性体におけるディスオーダー構造と誘電性

(北大院理) ○渡邊亮 丸田悟朗 武田定

[Mo<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]イオンを構成要素とする  $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$  は  $T_c=38\text{K}$  の強磁性体であることが知られている。[1] この錯体は Fig.1(a)に示すように[Mo<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]イオンとCu<sup>II</sup>イオンが互い違いに結合して層状構造をつくり、この層と層の間にはカウンターカチオンである非磁性の tetrenH<sub>5</sub>イオンと水分子がディスオーダーして存在している。

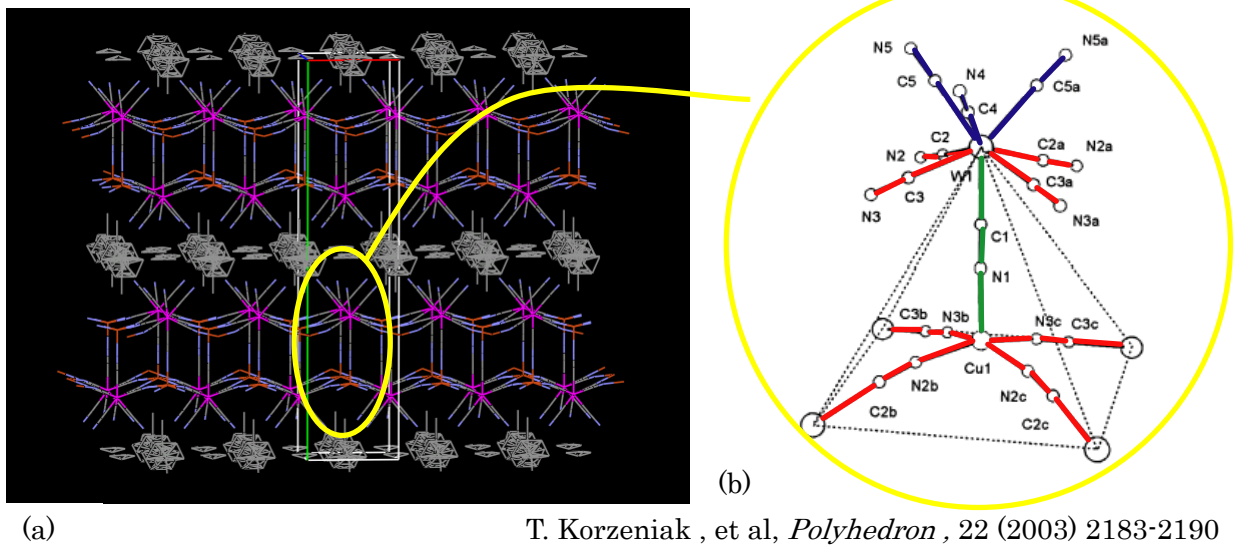
T. Korzeniak, et al, *Polyhedron*, 22 (2003) 2183-2190Fig.1  $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{Mo}^{\text{V}}(^{13}\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$  の構造

Fig.1(b)に示すように Mo<sup>V</sup>と結合している 8 本の CN イオンは大きく分けて、Cu<sup>II</sup>と axial に結合している CN(緑)、equatorial に結合している CN(赤)、Cu<sup>II</sup>とは直接結合していない CN(青)の 3 種類に分類できる。Fig.1(a)に示す層内の磁氣的相互作用を調べるために CN イオンをほぼ 100%<sup>13</sup>C でエンリッチしたこの錯体について、固体 <sup>13</sup>C-NMR 測定を行った結果、Fig.2 のスペクトルが得られた。約 8000ppm の範囲にわたってスペクトルが見られ、5 本のピークを見分けることができた。これらのピークの積分強度を比較した結果、peak3 が equatorial の CN イオン、peak4,5 が Cu<sup>II</sup>に直接結合していない CN イオンであると帰属した。axial の CN は peak1 と思われるが、この近傍には分解生成物の信号も現れるため現在のところ確定していない。

このスペクトルのシフトを温度の逆数に対してプロットすると Fig.3 のようになった。プロットが直線にならないのは、Mo<sup>V</sup>とCu<sup>II</sup>の強磁性的な相互作用が顕著に現れているからである。ここで共にスピンをもっている Mo<sup>V</sup>とCu<sup>II</sup>の局所的な磁氣的相互作用をこの NMR 測定から求めるために、磁化率に使われるキュリーワイスの式をこの NMR シフトに適用してワイス温度を求めると、 $\theta = +82\text{K}$  が求まった。この値は Fig.4(a)に示す磁化率の高温から求められるワイス温度とほぼ一致する。Fig.4(b)には 6.0K における磁化曲線を示す。[Mo<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]イオンと Cu<sup>II</sup>イオンが作る二次元層内での容易軸の方向は現在のところ明らかではないが、強磁性転移すると tetrenH<sub>5</sub><sup>5+</sup>と H<sub>2</sub>O が作る非磁性層には大きな内部磁場が加わると考えられる。一方、tetrenH<sub>5</sub><sup>5+</sup>

は Fig.5 に示すように 5 つの H<sup>+</sup> をもちその酸性度はかなり強い。この結晶の tetrenH<sub>5</sub><sup>5+</sup> と 9H<sub>2</sub>O が作る層の中でディスオーダーが見えているため、この二次元層内でのプロトン移動などによる大きな誘電応答が期待される。またこの誘電性が、強磁性転移の直上直下で内部磁場の大きな変化により影響を受ける可能性があり興味深い。

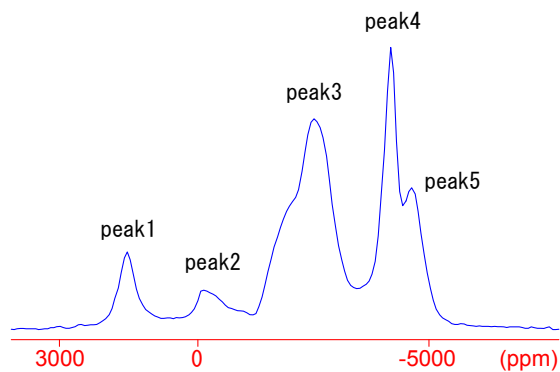


Fig.2  $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{Mo}^{\text{V}}(^{13}\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$  の 293K における固体 <sup>13</sup>C-NMR スペクトル

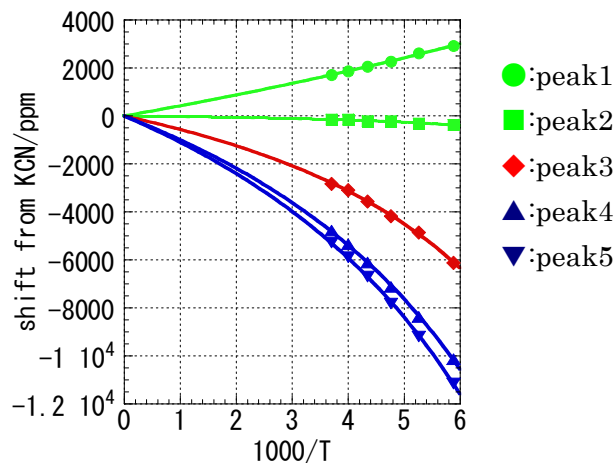


Fig.3  $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{Mo}^{\text{V}}(^{13}\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$  の shift の温度変化

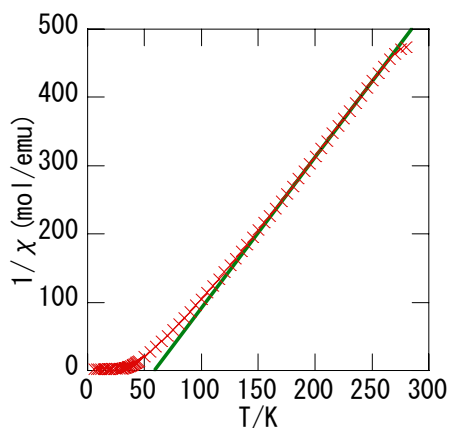
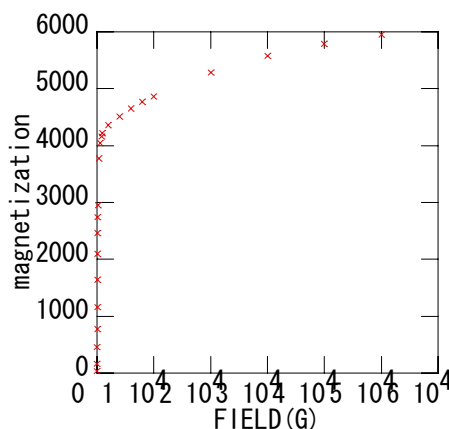


Fig.4(a)  $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{Mo}^{\text{V}}(^{13}\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$  の磁化率の温度依存性



(b)  $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{Mo}^{\text{V}}(^{13}\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$  の 6K における磁化曲線

そこで本研究では、 $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$  より安定な同形をの化合物を作る  $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$  を含み、やはりカチオンがディスオーダーしている  $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$  やその重水素化合物について固体 <sup>1</sup>H-NMR や <sup>2</sup>H-NMR の測定や誘電率測定を行い、H<sub>2</sub>O と H<sup>+</sup> の動きによる誘電性と強磁性との関係を調べる。

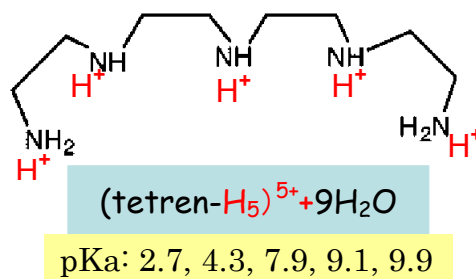


Fig.5 tetrenH<sub>5</sub><sup>5+</sup> の構造及び pKa