



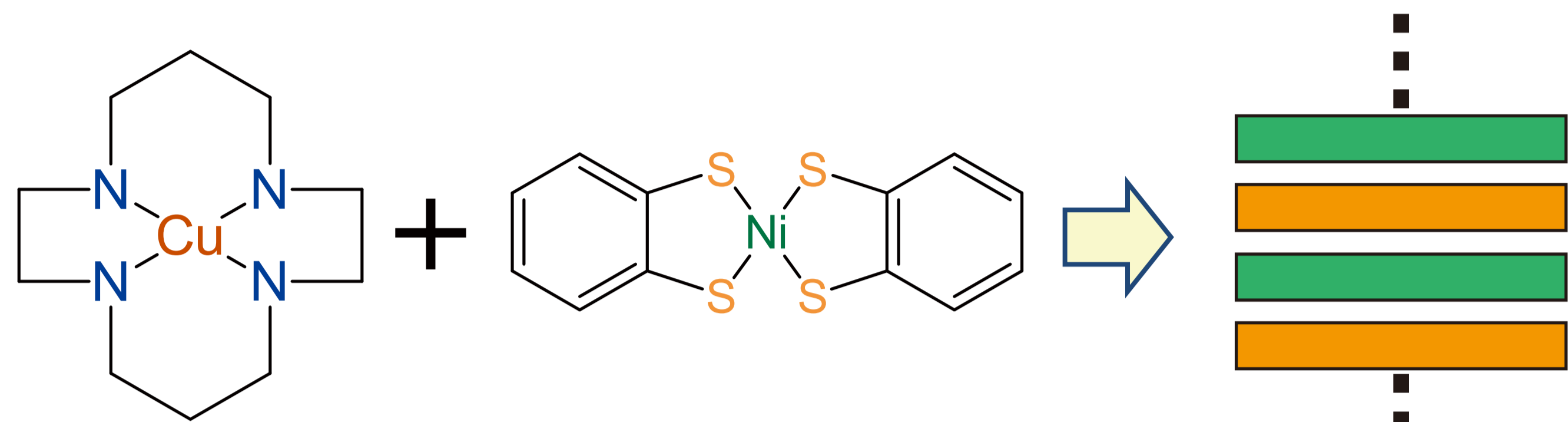
[CuCyclam][Ni(bdt)₂]₂ の構造と磁性

明星大学 ○西條 純一, 岩間 一也

1. Introduction

分子性磁性体において、どうにかしてスピン間での強い相互作用を実現する、というのは重要なテーマの一つである。今回我々は、強い分子間相互作用を目指すにあたり、[CuCyclam]⁺ という磁性カチオンに着目した。

[CuCyclam]⁺ は $S = 1/2$ のスピンを持つほぼ平板状の分子である。同様に平板状の磁性アニオンを組み合わせると、両者が積層することにより非常に近い分子間距離が実現し、スピン間に強い相互作用が働くことが期待される。



[CuCyclam]⁺ (左) と [Ni(bdt)₂]⁻ (中央) が積層することで強い相互作用が実現する。

磁性アニオンとしては、 $S = 1/2$ のスピンを持つアニオンである [Ni(bdt)₂]⁻ を選択した。この分子は (1) 積層しやすい平板状の分子構造、(2) 合成の容易さ、(3) 結晶性の高さの 3 つを持ち合わせており、今回の実験に適している。

2. Experimental

結晶作成

1. [CuCyclam(MeCN)₂][Ni(bdt)₂]₂

20 mg の [CuCyclam](OTf)₂ および Bu₄N[Ni(bdt)₂] をそれぞれ 25 ml のエタノール：アセトニトリル 3：1 溶液に溶かし混合する。溶液を数日放置すると、ブロック状の黒色結晶として得られる。

2. [CuCyclam][Ni(bdt)₂]₂

20 mg の [CuCyclam](OTf)₂ および Bu₄N[Ni(bdt)₂] をそれぞれ 50 ml のエタノール：メタノール 1：1 溶液に溶かし濾過。両者を 24 時間ほどかけ何も溶かしていない混合溶媒 50 ml へと非常にゆっくり滴下・混合すると、薄片状の結晶として得られる。

単結晶構造解析

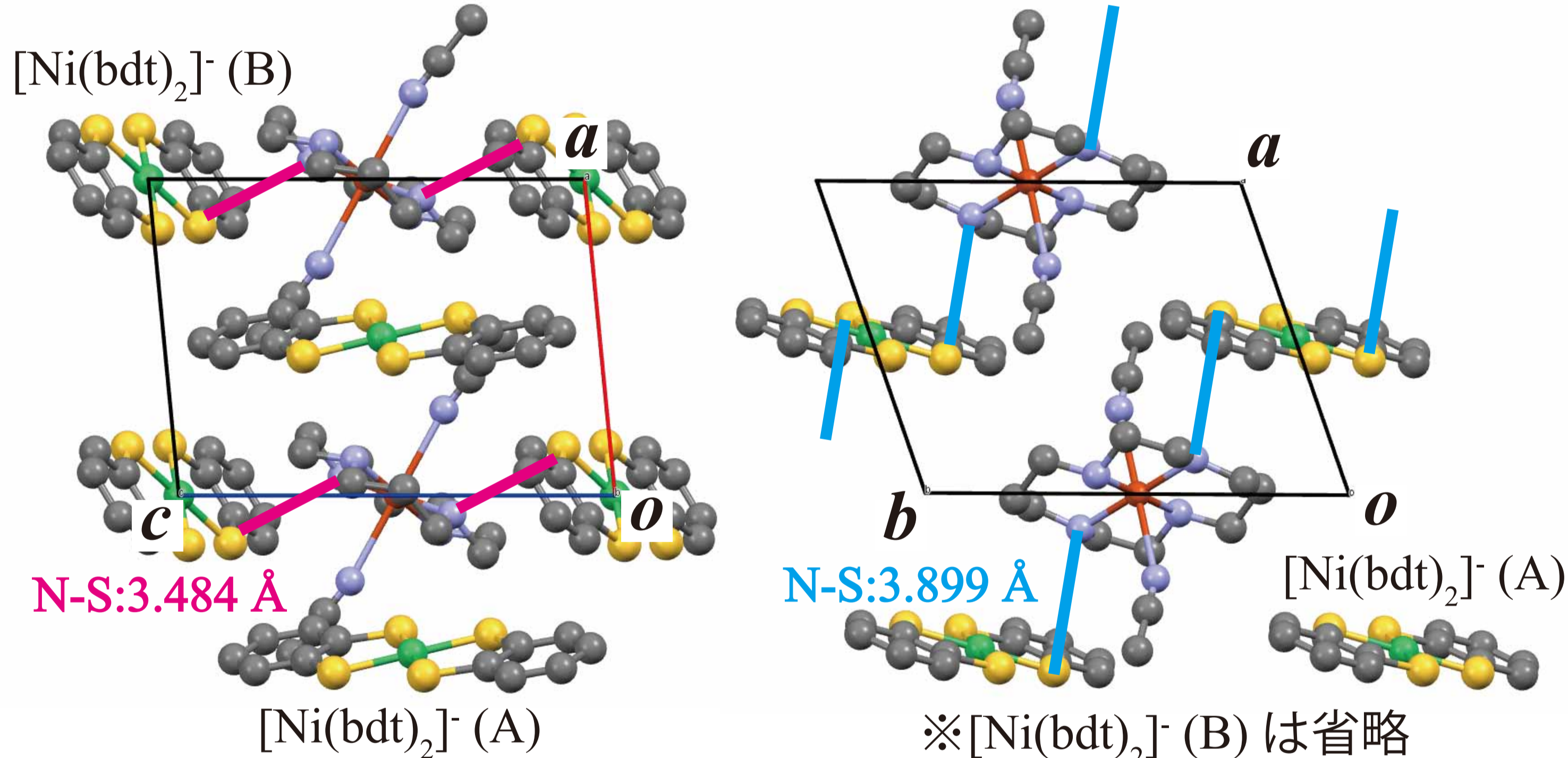
Rigaku R-AXIS RAPID を用いて室温で構造解析 (Mo K α)

磁気測定

無配向試料を用い、Quantum Design 社製 MPMS-XL で測定

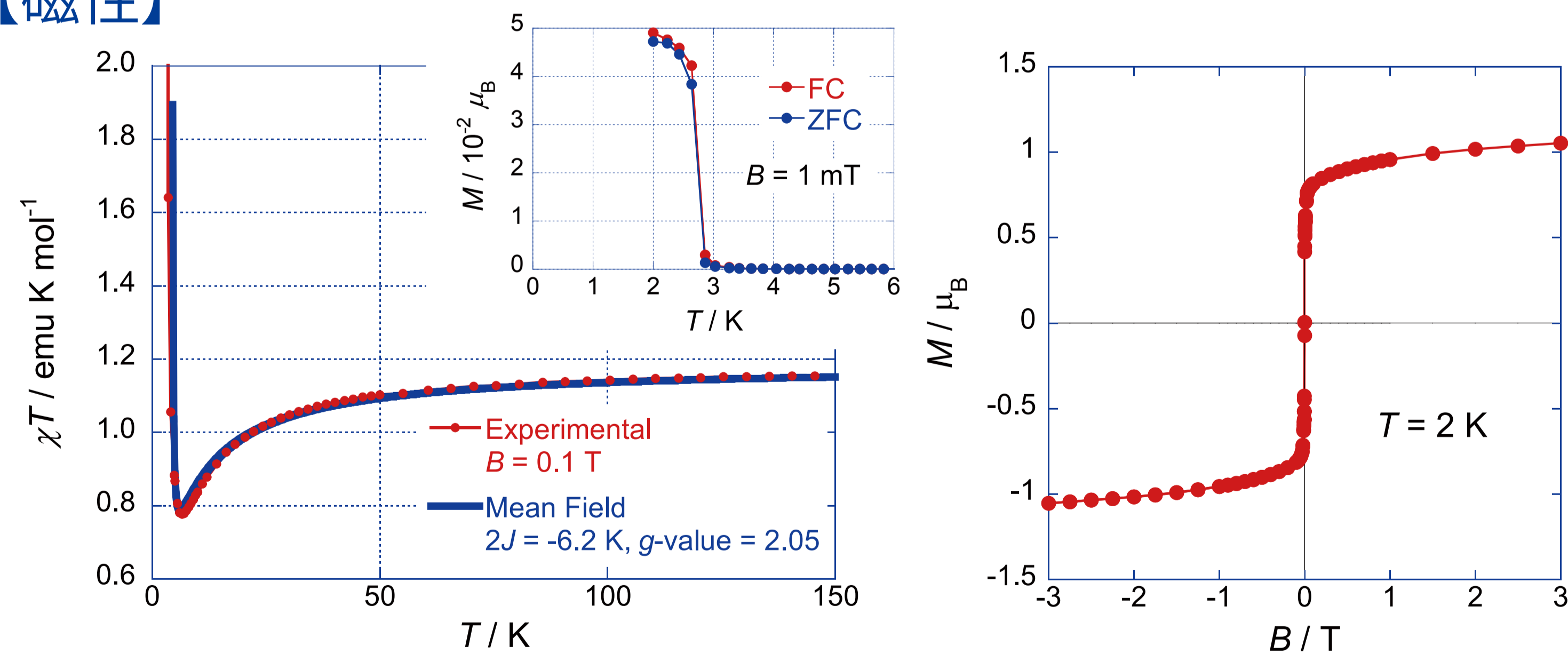
3-1. [CuCyclam(MeCN)₂][Ni(bdt)₂]₂

【結晶構造】 ※アセトニトリルが配位し、積層を阻害



構造からは、2次元に広がるフェリ磁性的スピン構造が期待される。

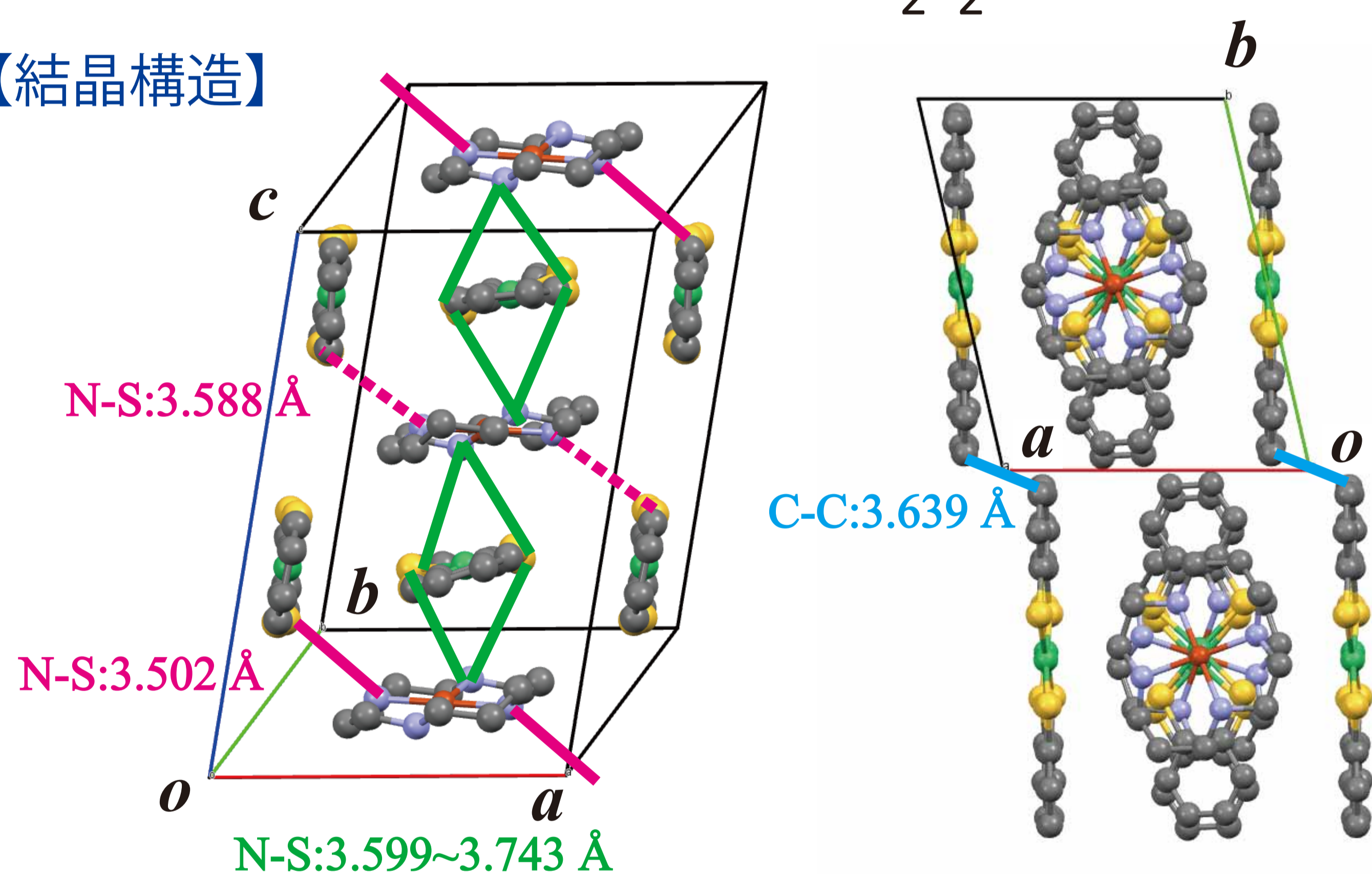
【磁性】



- 分子場近似による解析
 - (a) 2つの [Ni(bdt)₂]⁻ は同等
 - (b) g 値は全分子同じ
 という単純なモデルを使用。
- 相互作用 $2J = -6.2$ K (強くはない)
- フェリ磁性体
- $T_N = 2.8$ K
- 保磁力 ~ 0 (< 5 Oe)

3-2. [CuCyclam][Ni(bdt)₂]₂

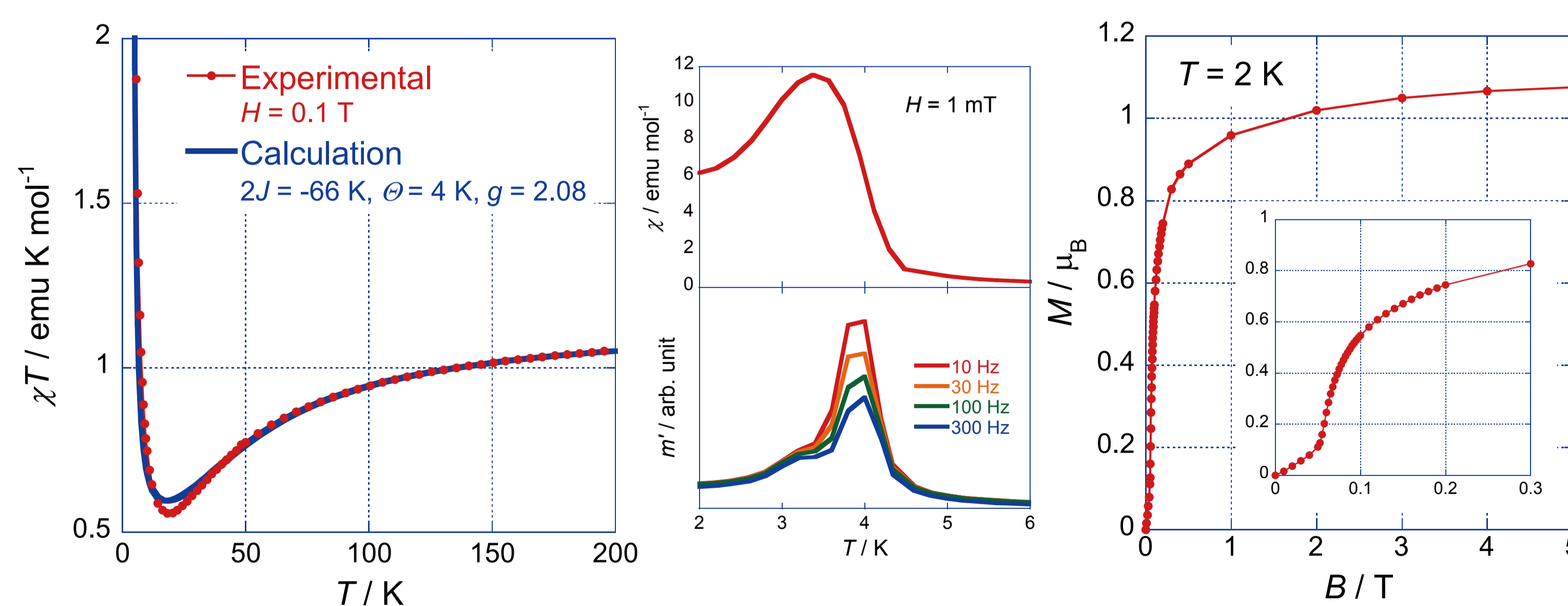
【結晶構造】



フェリ磁性的なシート構造

シート間での弱い反強磁性相互作用

【磁性】



- Bonner-Fisher + Curie-Weiss
- Cu-Ni- は均一な反強磁性鎖とし、残る [Ni(bdt)₂]⁻ は Curie-Weiss で近似
- $2J(1D) = -66$ K (鎖内相互作用が非常に強い)
- $\Theta_{Ni} = 3.5$ K (反強磁性鎖と隣接する [Ni(bdt)₂]⁻ との間の相互作用は弱い)
- 4.0 K 前後でシート内がフェリに固まり、3.2 K 付近で反強磁性体へ?

4. Conclusion

- [CuCyclam]⁺ と平板状の π 系磁性アニオンの積層を利用する事で、 $2J = -66$ K という非常に強い分子間相互作用が実現できた。
- [CuCyclam]⁺ は積層での相互作用以外に、Cyclam の 4 つの N 原子を介して斜め方向での分子間相互作用も持つことが出来る。これらの相互作用の強さはおおよそ $2J = -6$ K 程度の強さであった。
- これらの相互作用により、[CuCyclam(MeCN)₂][Ni(bdt)₂]₂ は 2.8 K でフェリ磁性体、[CuCyclam][Ni(bdt)₂]₂ は 3.2 K で 2次元フェリシート同士が弱く反強磁性的に重なり合った反強磁性体へと磁気転移を起こした。

5. Acknowledgement

今回、磁気測定を行うにあたり、東京理科大学の榎本講師のご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。