

2P018

混合原子価単一次元鎖磁石における磁気特性及び電気伝導性

(東北大院理*, CREST (JST)**) ○田中宏樹*, 梶原孝志**, 平賀広貴*,
高石慎也**, 宮坂 等**, 山下正廣**

【序】

単分子磁石 (SMM) や単一次元鎖磁石 (SCM) と
いったナノ磁石は、分子一つ、あるいは一次元の鎖
一本で磁石として振る舞う化合物であり、新規物質
の探索とその興味深い物性の解明の両面より注目を
集めている。当研究室では近年、容易面型の磁気異
方性を有する Fe^{II} イオンで構成された SCM である
混合原子価一次元錯体 $\text{catena-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})_2\}]$

ClO_4 (1), 配位子側鎖に *t*Bu 基を導入した catena-
 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{btbpca})_2\}](\text{ClO}_4)_2$ (2) について報告

している¹⁾²⁾ (図 1)。1, 2 においては ① high spin Fe^{II} - low spin Fe^{III} 間には反強磁性的
相互作用が働き、低温部においてそのスピンはフェリ磁性的な配列をする, ② 1.8 K
までの温度領域において典型的な SCM 挙動を示す, ③ $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間の MMCT に起因
する黒色を呈する, といった性質が明らかとなっている。さらに, 1 は 1 K 以下で
三次元的な磁気秩序相へ移行する可能性が比熱測定より明らかとなっている³⁾。ま
た, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間の相互作用には鉄イオン間の電荷遷移が関与していると考えられるこ
とから, 一次元鎖に沿った電気伝導性を示す可能性も有している。このように本系
は極めて特異な SCM であると言える。今回, 極低温 (0.5 K~) において
1, 2 の磁気挙動の違いを明らかとするとともに, 1 において一次元鎖に沿った電気伝
導度測定を行なったので報告する。

【構造】

1, 2 の合成は既報¹⁾²⁾に従い行なった。1, 2
の結晶中での一次元鎖成長方向へ投影した
パッキング図を示す (図 2)。 *t*Bu 基を導入す
る事によって一次元鎖同士の配列に変化が生
じ, 鎖間の鉄イオン間の距離も 1 に比べ 2
の方が約 1 Å 伸びていることが確認された
(10.33 Å (1), 11.28 Å (2))。このことから, 2
は 1 よりも磁気的により孤立した SCM であ
る事が期待される。

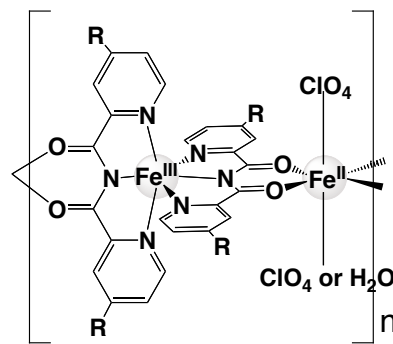


図 1 混合原子価単一次元鎖
磁石の模式図
(R = H (1), *t*Bu (2))

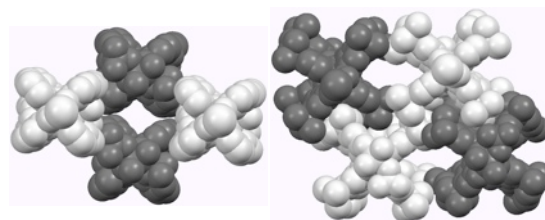


図 2 1 のパッキング図 (左図),
2 のパッキング図 (右図)

【結果・考察】

〈極低温における磁化過程〉

1, 2 の単結晶について一次元鎖方向に磁場を印加して測定した磁化過程 (0.5~1.4 K) を図 3, 4 に示す。

1 については, 1.0 K 以下で磁化曲線が S 字形状となっており, その微分曲線は, 70 Oe 付近に極大を持っていた。さらに温度を下げ 0.5 K とすると, 120 Oe 程度の保磁力を有する軟磁性体となる事も明らかとなった。また, 1.0 K 以上では, 磁化曲線に S 字形状は観測されなかった。1.0 K 以下におけるこのような挙動は鎖間に存在する弱い反強磁性的相互作用により説明される。つまり 1.0 K 以下において 1 はフェリ磁性的にスピンの配列した一次元鎖が反強磁性的に配列したメタ磁性体として振る舞うと考えられる。このように, 1 は温度によって SCM 相とバルク磁石相を行き来する事が明らかとなった。

一方, 構造的にはより孤立していると考えられる 2 で同様の測定を行なった所, 0.5 K までの温度領域で長距離磁気秩序を示唆する挙動は観測されず, SCM 挙動を保持する事が明らかとなった (図 4)。また, 0.5 K においては約 3000 Oe の大きな保磁力を持つヒステリシスが生じているが, この様な大きな磁気ヒステリシスは SCM の一軸異方性に起因することが知られている。このように, 配位子側鎖へのかさ高い置換基導入により一次元鎖間の配列に変化を与えた結果, 鎖間の磁气的相互作用が分断され, 2 はより低温域まで磁气的に孤立した SCM として振る舞う事が明らかとなった。

〈電気伝導性〉

二端子法により 1 の一次元鎖方向への電気伝導度の測定を行なった。室温において $8.0 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の伝導度を有していたが, 温度の低下に伴い絶縁化する半導体である事が明らかとなった (図 5)。このことから, 1 は電気伝導性と SCM としての挙動を示す初めての化合物である事が明らかとなった。

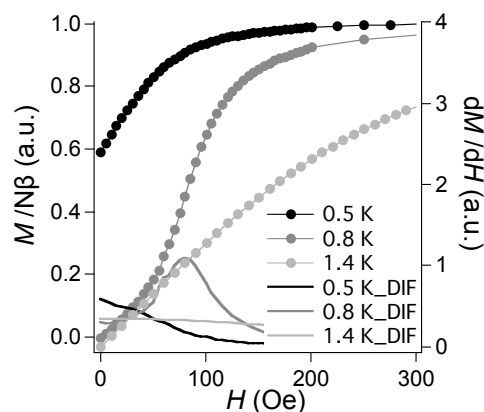


図 3 1 の極低温における磁气的性質

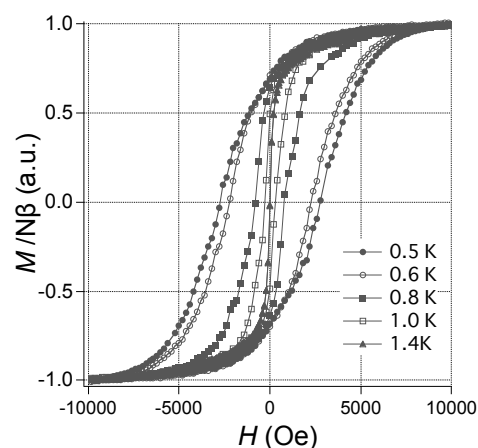


図 4 2 の極低温における磁气的性質

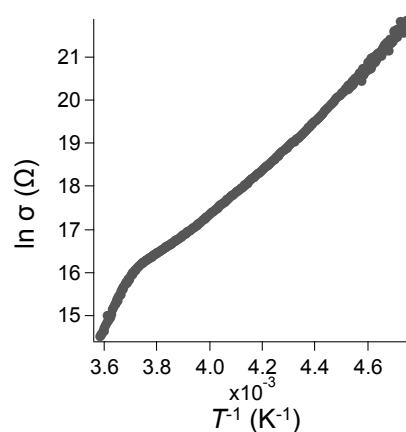


図 5 1 の抵抗値の温度依存

- 1) T.Kajiwara, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10150
- 2) 田中 他 第 87 回日本化学会春年会 講演番号: 3R2-44
- 3) 大阪大学大学院理学研究科 中澤康浩教授 私信