

グリオキシム架橋した $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ 型単鎖磁石の高磁場 ESR の研究

(電通大量子物質*, 東北大金研**) ○岡澤 厚*, 野上 隆*, 野尻浩之**, 石田尚行*

【序】 架橋配位子を用いた低次元錯体は単分子磁石(SMM)、単鎖磁石(SCM)の研究分野で注目を集めている。その中の一つとして、ランタノイドと遷移金属イオンを組み合わせたヘテロスピン系がある^{1,2}。ランタノイドと親和性の良い酸素原子と、遷移金属イオンに配位しやすい窒素原子を有するオキシム(C=N-O)架橋配位子は、4f-3d系 SMM や SCM の開発に有効であると考えられる。

以前当研究室により報告された一次元フェリ磁性鎖 $[\text{Gd}_2\text{Cu}_2]_n$ ³のランタノイド置換体である $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ を合成し、これが単鎖磁石として振舞うことを見出した⁴。その際、 $4\mu_B$ に相当する磁化のジャンプが観測された。これは銅(II)の反転に由来し、EPR測定を利用することでより詳細な交換相互作用定数 J を求めることが可能であると考えられる。そこで、高磁場 EPR(HF-EPR)測定を試みたところ、 Dy^{3+} - Cu^{2+} 間の J 値を決定し、さらにエネルギー構造をも明らかにすることができた。これは、HF-EPR測定を用いて4f-3dスピン間相互作用定数を正確に求められた最初の例である。また、そのエネルギー準位図で見られる、レベルクロスに対応する場所で磁化の反転が起こるという機構が提案できる。

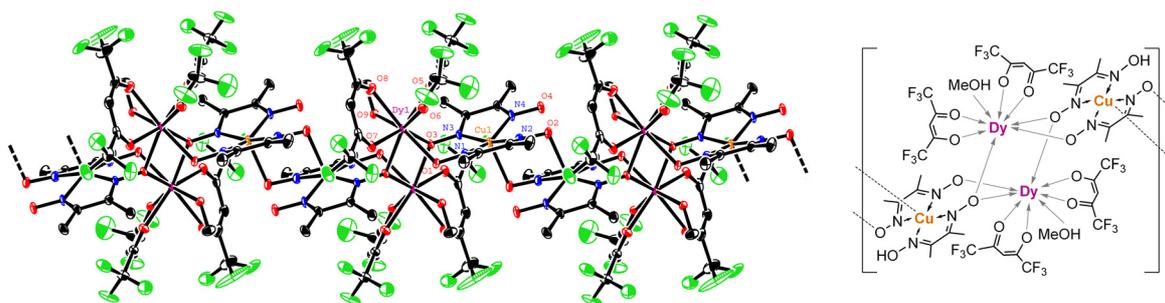


図1 単結晶構造解析による $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ の三つのモノマー単位を示した ortep 図。熱振動確率は50%であり、水素原子は省略してある。右側には、モノマー単位構造を描いた。

【実験】 図1に単結晶X線構造解析の結果を示す。 $[\{\text{Dy}(\text{hfac})_2(\text{MeOH})\}_2\{\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{dmg})\}_2]$ ($[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]$; hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionate, H_2dmg = dimethylglyoxime)をモノマー単位とした、 b 軸方向に伸びる鎖状錯体であることが分かった。 Dy^{3+} イオンは八配位 square-antiprism (SAPR) 構造を有しており、 Cu^{2+} イオンは強磁性的にカップルする out-of-plane 型の dmg 架橋構造をとっていた。SQUID装置を用いた直流磁気測定ではフェリ磁性鎖的挙動を示し、5 T付近を中心とする $4\mu_B$ 相当の幅の広い磁化のジャンプが観測された。また、交流磁気測定では周波数依存が見られた。次にパルス磁場下での磁化測定を行った。0.5 Kにおける磁化曲線で、比較的弱い磁場の領域に、ステップを伴うヒステリシスが見られた。これにより、この物質が SCM 性能を持つことがわかった。次に、 $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ の磁気異方性を調べるために単結晶を用いた磁化測定を行った結果、鎖方向(b 軸方向)により強く磁化されることが分かった。鎖方向に磁化容易軸をもつことは、単鎖磁石として知られる他の化合物にも共通して観測されている⁵。これを結晶構造に重ねあわせてみると、DyイオンのSAPR配位構造に対する底面の法線方向に軸性異方性が大きいことがわかった。さらにこの事実は、 Dy^{3+} スピンをIsing型に取り扱ってもよいことを保障する。

SCMのエネルギー構造を明らかにするべく、 $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ の結晶について様々な周波数領域(34.7 - 525.4 GHz)と温度範囲(1.7 - 30 K)でHF-EPR測定を行った。強い吸収帯のピーク位置から、5.56 Tで

折り返し点を持つV型の周波数-磁場ダイアグラムが得られた(図 2a)。これは、5.5 T 付近の磁化曲線における $4\mu_B$ 分のジャンプに合致する。さらに低磁場領域を探ることで、弱い吸収帯ピークも見られた。より高いエネルギーの励起準位からによる遷移と考えられる。

$$\hat{H} = -J_A (\hat{J}_{Dy1}^z \cdot \hat{S}_{Cu1}^z + \hat{J}_{Dy2}^z \cdot \hat{S}_{Cu2}^z) - J_B (\hat{J}_{Dy1}^z \cdot \hat{S}_{Cu2}^z + \hat{J}_{Dy2}^z \cdot \hat{S}_{Cu1}^z) + \mu_B H^z (g_{Dy} J_{Dy1}^z + g_{Dy} J_{Dy2}^z + g_{Cu} S_{Cu1}^z + g_{Cu} S_{Cu2}^z) \quad \text{式1}$$

【考察】 得られた HF-EPR 測定結果から、Ising 型のモノマーモデル (spin Hamiltonian は式1) を用いて相互作用定数の決定を試みた。一般に、周期的境界条件を導入しても、モノマー間が強磁性的に結合していれば、鎖長を伸ばしても最低エネルギー付近の構造にあまり変化がないことが知られている。この錯体では、out-of-plane 型の dmg 架橋による銅(II)イオン間には強磁性的にカップルしていると考えられることから、銅(II)ダイマー間で鎖を切り離れたこのモデルは妥当性があるといえる。また、Cu-Dy 間には結晶学的に二種類の架橋様式があることから、磁気的な相互作用も二種類 (J_A および J_B) 取り入れた(図 2b 挿入図)。基底状態 $M^F = -18\mu_B$ から第一励起状態 $M^F = -20\mu_B$ の準位差(および $M^F = -20\mu_B \rightarrow -20\mu_B$ 準位差)は 5.56 T = 7.17 K であり、弱い吸収帯は $M^F = 0\mu_B$ から $M^F = -2\mu_B$ への遷移と考えられるため、この準位差は 4.50 T = 6.25 K となる。これら二つの条件から、 $J_A/k_B = -0.895$ K, $J_B/k_B = -0.061$ K と見積もることができた。図 2b にモノマーモデルのゼーマンダイアグラムを示す。このモデルにより、EPR の吸収位置と相対強度や、磁化曲線の概形とステップの場所などを非常によく再現できた。さらに環状ダイマーモデルへと展開して、銅(II)ダイマー間の交換相互作用定数 j の見積もりも試みた(図 2c)。その結果、 $j/k_B = +1.0$ K であることが分かった。以上求めた相互作用定数を用いて、ダイマーモデルの磁化曲線および磁化率の温度変化を計算したところ、実験値を良く再現した。これにより、得られたエネルギー構造の妥当性が強く証明できる。

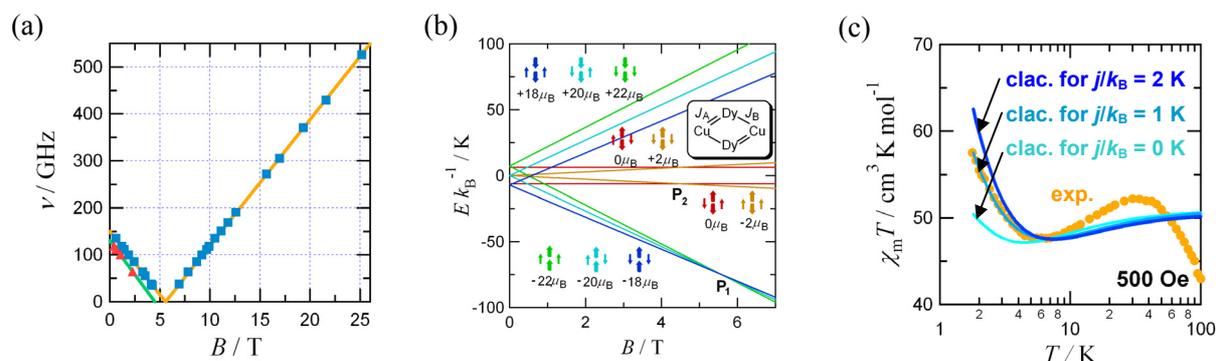


図 2 (a) $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ の共鳴周波数-磁場ダイアグラム。青色四角は強い吸収帯、赤色三角は弱い吸収帯をそれぞれ示す。直線は $g = 1.919$ (橙色) 2.069(緑色)をパラメーターとする最適フィット結果。(b) Ising 型モノマーモデルによるエネルギーダイアグラム。矢印下の値はそのスピン状態の M^F を示す。縮退した準位のうち一つを示してあるが、全部で $2^4 = 16$ の準位が存在する。(c) 磁場配向させた試料の温度を変化させた直流磁化率測定結果と環状ダイマーモデルの $j/k_B = 0, 1, 2$ K における計算結果。

参考文献

- 1) Mori, F.; Nyui, T.; Ishida, T.; Nogami, T.; Choi, K.-Y.; Nojiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440.
- 2) Ueki, S.; Ishida, T.; Nogami, T.; Choi, K.-Y.; Nojiri, H. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 263.
- 3) Ueki, S.; Kobayashi, Y.; Ishida, T.; Nogami, T. *Chem. Commun.* **2006**, 5223.
- 4) Ueki, S.; Okazawa, A.; Ishida, T.; Nogami, T.; Nojiri, H. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1970.
- 5) Clérac, R.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Coulon, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837.