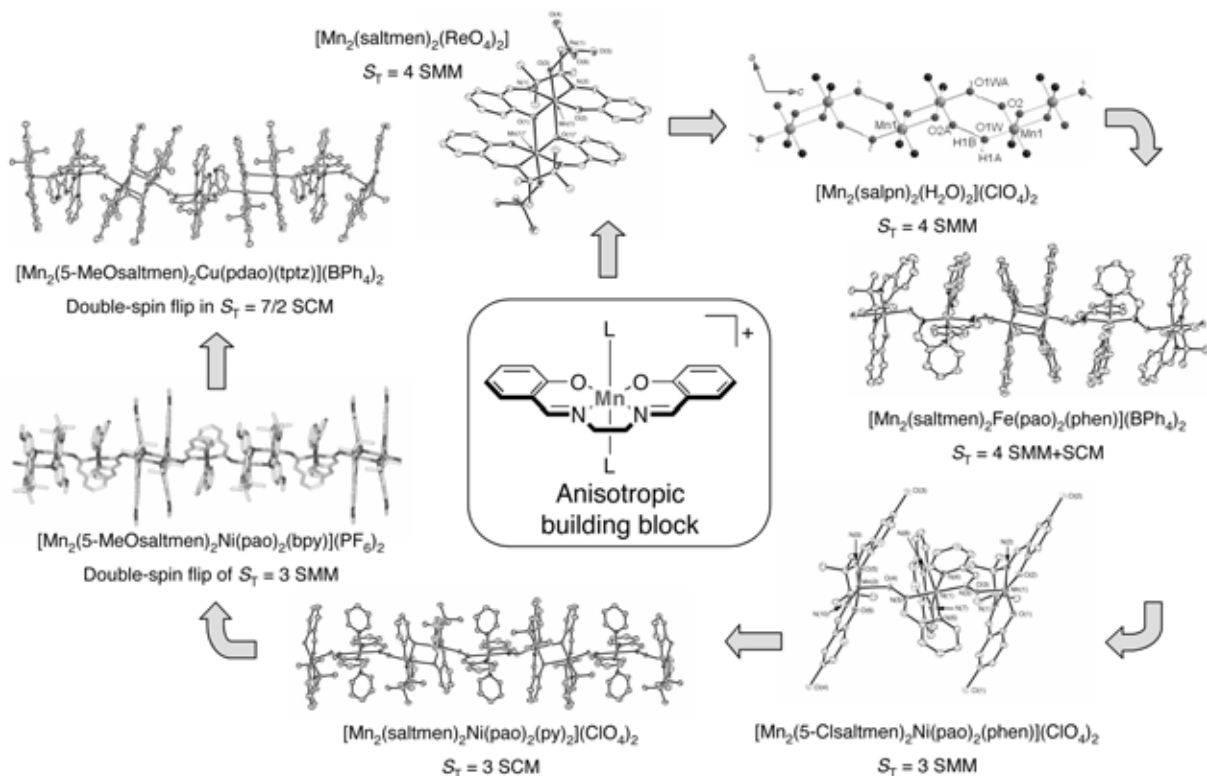


単分子磁石と単一次元鎖磁石における 磁化ダイナミクスの鎖内交換相互作用依存性

(東北大院理*, CREST-JST**) ○宮坂 等**, 本川菜津子*, 山下正廣**

Single-Molecule Magnet (SMM) を交換相互作用で一次元に連結すると Single-Chain Magnet (SCM) ができる・・・単純な発想を基に設計され、明らかになった様々な化合物の磁化緩和ダイナミクスを簡単にまとめて紹介する。

Mn(III) salen 系化合物は、Mn(III)イオンの Jahn-Teller 歪み由来の大きな一軸異方性により ($D_{Mn} \approx -1 \sim -8$ K)、強磁性 dimer で $S_T = 4$ の SMM になる ($D_{S=4} \approx -1.6$ K) [1]。→ この SMM が非常に弱い反強磁性的相互作用で連結した水素結合型一次元鎖では、SMM ユニットが交換相互作用の bias field により影響を受ける[2]。磁化緩和は交換相互作用の影響を受けるはずだが、あくまでも decoherent energy levels が存在する SMM 挙動である。このように、この化合物の磁化挙動は、いわば、SMM と SCM のちょうど中間に位置する。→ $S_T = 4$ SMM が反磁性ユニット (low-spin Fe(II)) で連結した一次元鎖は、同様に SMM に反強磁性的相互作用が存在するが、SMM ユニット由来の磁化緩和と交換相互作用の影響を受けた SCM 由来の磁化緩和の両者が ac 磁化率の周波数の違いによって確認できる。→ 反磁性 Fe(II) を $S = 1$ の Ni(II) に換えることにより $[Mn^{III}-Ni^{II}-Mn^{III}] S_T = 3$ の SMM が形成される ($D_{S=3} \approx -2.5$ K) [3]。→ この $S_T = 3$ の SMM が強磁性交換相互作用 J' で連結されると、強磁性型 SCM が生成する[4,5,6]。交換相互作用と磁化反転エネルギー障壁との間には直線関係が成り立ち、 $J' = 0$ の時、上記の $S_T = 3$ SMM の緩和になる[6]。→ 強磁性的相互作用が二種類の場合、即ち J'_1 と J'_2 の交互鎖を形成している場合の磁化緩和はどうだろうか。先の $[Mn^{III}-Ni^{II}-Mn^{III}] S_T = 3$



SMMが J'_1 と J'_2 で連結した一次元鎖が見出されたが、磁化測定により $J'_1 \approx +0.7$ Kおよび $J'_2 < +0.1$ Kが明らかとなった。極めて弱い J'_2 が示すように、 J'_1 で強くカップリングした dimer としてみなすことができた。実際、HF-EPR 測定(東北大金研、野尻・大島)により、double-spin の cluster excitation が見出され、磁化緩和でも double-spin flip mechanism として考えるほうが有効である。→ 一方、 $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}]$ $S_T = 7/2$ SMM (?) が二種類の強磁性交換相互作用 J'_1 と J'_2 で連結した一次元鎖は、相関長がユニット数にして $n \approx 150$ にも達する($T_{\text{c.o.}} = 3.5$ K)。 $T_{\text{c.o.}}$ を境に磁化緩和の有限鎖長効果が現れた。この磁化緩和もまた double-spin flip mechanism で解釈したほうがよさそうである。

これら化合物の磁化緩和を考察する上で、Ising スピンによる Glauber dynamics [7]を有限な異方性スピンにも適用した。半経験的ではあるが、以下のような評価は実験値を極めて良く表す[8,9]。

SMM:	$\Delta_A = D S_T^2$ (integer spin)
SCM with one kind of J' :	$\Delta_{\tau 1} = 8J' S^2 + \Delta_A$ ($ D/J' > 4/3$, $L > \xi$) $\Delta_{\tau 2} = 4J' S^2 + \Delta_A$ ($L \leq \xi$)
SCM with J'_1 and J'_2 :	$\Delta_{\tau 3} = 4(J'_1 + J'_2) S^2 + \Delta_A$ for systems with $J'_1 \approx J'_2$ ($L > \xi$) $\Delta_{\tau 4} = 2(J'_1 + J'_2) S^2 + \Delta_A$ ($L \leq \xi$)
Double-spin flip	$\Delta_{DSF1} = 8J'_2 S^2 + 2\Delta_A$ for systems with $J'_1 \gg J'_2$ ($L > \xi$) $\Delta_{DSF2} = 4J'_2 S^2 + 2\Delta_A$ ($L \leq \xi$)
Cluster flip	$\Delta_{CF} = n D S^2$

- [1] H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801.
- [2] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5045.
- [3] H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1592.
- [4] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837.
- [5] H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8203.
- [6] A. Saitoh, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2002.
- [7] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **1963**, *4*, 294.
- [8] C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 132408.
- [9] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 163.