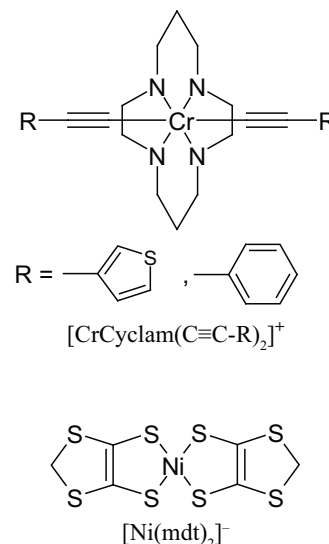


アセチリド錯体を構成要素とする分子性磁性体の構築とその構造及び磁気特性の評価

(分子研) ○西條 純一, 西 信之

【序】 $V[TCNE]_x$ やプルシアンブルー系物質など、遷移金属イオンにシアノ基が配位した系がいくつかの興味深い磁性体を生み出してきたのに対し、その等電子化合物であるアセチリド錯体を用いた分子性磁性体は研究されてこなかった。これは遷移金属アセチリド錯体の多くが酸素や水に対して不安定であったためである。近年、多座配位子による保護を併用することで大気中/含水条件下でも安定なアセチリド錯体が少しずつ開発されるようになり、その光学特性や分子内でのスピン間相互作用に関して報告がなされているものの、バルクとしての磁性体の開発は行われていない。そこで我々は、 $S = 3/2$ のアセチリド錯体 $[CrCyclam(C\equiv C-R)]^+$ を構成要素とし分子性磁性体の構築に挑み、対アニオンに $S = 1/2$ である $[Ni(mdt)_2]^-$ を用いることで、遷移金属アセチリド錯体を含む系としては初のフェリ磁性体 $[CrCyclam(C\equiv C-3-Thiophene)_2][Ni(mdt)_2]$ (**1**)、同じく初の弱強磁性体 $[CrCyclam(C\equiv C-Ph)_2][Ni(mdt)_2](H_2O)$ (**2**) を構築することに成功したので報告する。



【実験】それぞれの結晶は該当するアセチリド錯体 $[CrCyclam(C\equiv C-R)_2]OTf$ 40 mg を 1,2-ジクロロエタン 30 ml に、 $TBA[Ni(mdt)_2]$ 40 mg をクロロベンゼン 25 ml に溶解し混合することで得られる。このとき 2 の結晶化の際には溶媒中にわずかに含まれる水分子が取り込まれる。結晶構造は 4 軸 X 線により決定した。得られた結晶の大部分は非常に小さいため、DC および AC 磁化率の測定は多数の微結晶を無配向でアルミのカプセルに封入し測定を行った。

【1 の構造と磁性】**1** は図 1a に示した結晶構造をもち、Cyclam の窒素原子と mdt の硫黄原子との間に 2 種類のカチオン-アニオン間接触 r_1 (3.575 Å) 及び r_2 (3.764 Å) を持つ。磁気構造は r_1 により c 軸方向に延びる 1 次元フェリ鎖的となり、 r_2 を介した b 軸方向への弱い鎖間相互作用で二次元化するという描像で良く再現できる。鎖内相互作用 $2J = -6.1$ K のフェリ鎖に、実効的な鎖間相互作用 $2J = +0.26$ K を分子場で導入したフィッティング結果を図 1b に示すが、良い一致を見せている。

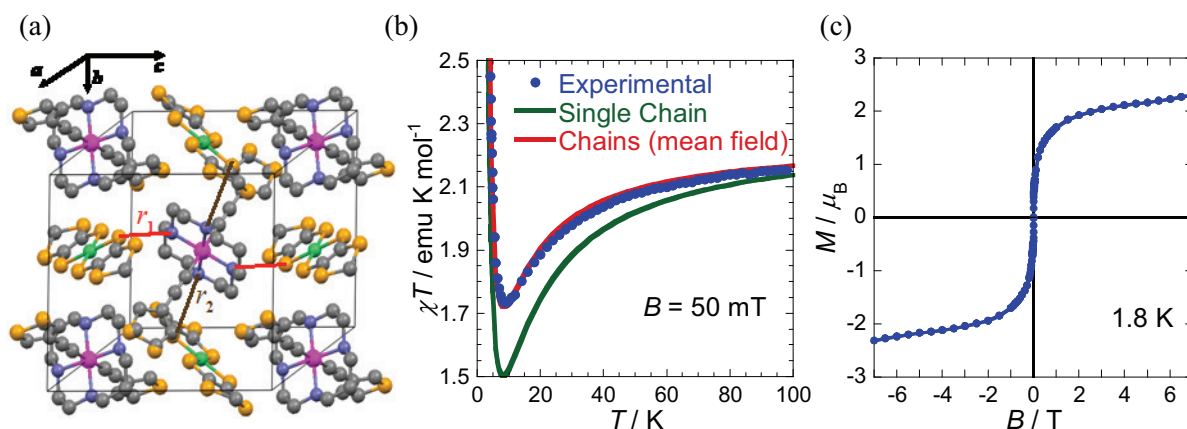


図 1. フェリ磁性体 **1** の (a) 結晶構造, (b) χT - T プロットおよび (c) 1.8 K での磁化過程。

交流磁化率の結果より、本物質は 2.3 K でフェリ磁性体へと転移することが示された。相互作用の強さに比べ転移温度がかなり低い、これはチオフェン環の配向に disorder があり、秩序相の形成を妨げているためだと思われる。1.8 K での磁化過程は、本物質は保磁力が非常に小さいソフトなフェリ磁性体である事をしめしている。

【2の構造と磁性】図 2a に示した通り、2 もカチオン-アニオン間の接触 r_1 (3.790 Å) によって形成される b 軸方向に延びるフェリ磁性鎖を基本構造とする磁性体である。鎖間においては a 軸方向に隣接したカチオン間を水 1 分子が水素結合で架橋した構造をとるが(図 2b)、水分子は結晶学的に等価な 2 サイトのうち一方のみをランダムに占める。このため、結晶全体が $P-1$ の空間群であるにも関わらず、隣接カチオン間では局所的にこの反転対称性が破れることとなる。磁気構造に目を向けると、鎖間相互作用により二次元的な性質を持っていた 1 とは異なり、2 におけるこの水分子を介した鎖間での超交換相互作用はさほど強くなく一次元的な強い物質となっている。そのため高温域における磁化率は、図 2c に示したように鎖間相互作用を考慮しない、孤立したフェリ鎖として良く再現される。架橋水分子を介した隣接するフェリ鎖間での超交換相互作用は反強磁性的であるが、図 2d に示した 1.8 および 3.3 K での磁化過程において小さな自発磁化を伴うヒステリシスループが現れている事から分かる通り、3.7 K で弱強磁性転移を起こす事が明らかとなった。交流磁化率の測定からはさらに低温の 2.9 K においても一段階の転移が起こることが示されたが、その詳細は現時点では不明である。なお、この第二の転移以下でも弱強磁性の磁気構造は保たれたまま、保磁力だけが顕著に増大する。

この弱強磁性の起源は鎖間相互作用におけるジャロシンスキー-守谷(D-M)相互作用であると考えられる。通常であれば結晶の対称性のため隣接するカチオン間には反転対称が存在し D-M 相互作用は発生しないが、本物質においては前述の通り水分子の位置が対称な二つのサイトの一方に限定されるため局所的に対称性が破れ、D-M 相互作用が許容となる。これが鎖間でのスピンのキャンティングを引き起こし、自発磁化を生み出す原因となっている。

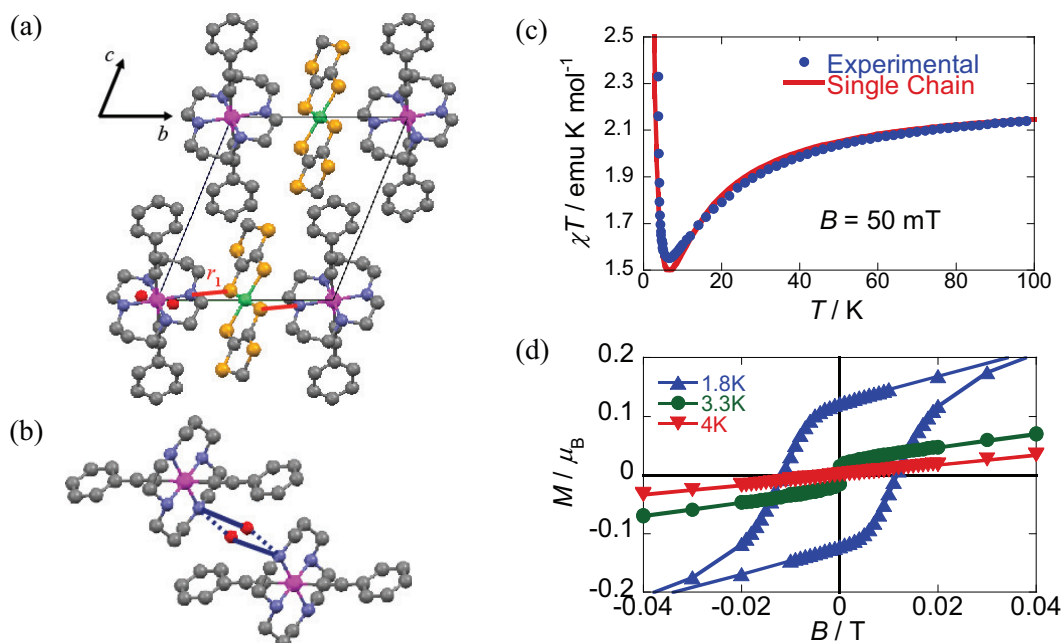


図 2. (a) 2 の結晶構造. (b) 水分子を介した鎖間の接触. (c) χT - T プロットおよび (d) 1.8, 3.3 および 4 K における磁化過程.