

### 3A09 二次元キラルフェリ磁性体における構造相転移, 脱水とそれに伴う構造と磁性の変化

(都立大院理<sup>1</sup>・モスクワ大<sup>2</sup>・九工大院工<sup>3</sup>・広島大院理<sup>4</sup>) ○吉田祐輔<sup>1</sup>, Ashot Markosyan<sup>2</sup>, 岸根順一郎<sup>3</sup>, 井上克也<sup>4</sup>, 菊地耕一<sup>1</sup>

【序】二次元キラルフェリ磁性体  $[\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}\{\text{Mn}(\text{R})\text{-pnH}^+(\text{H}_2\text{O})\}](\text{H}_2\text{O})$  [1], ((*R*)-pn = (*R*)-1,2-diaminopropane) において, 単結晶の状態を保ったままで転移する構造相転移と脱水を観測した. 本討論会ではこの構造相転移と脱水に伴う構造と磁性の変化を報告する.

【実験】合成により得られる低温相を 310 K まで昇温すると高温相へ構造相転移した. 高温相は 290 K に冷却すると低温相へ可逆的に戻るが, 200 K 以下に急冷することにより高温相を保持することができる. Fig. 1 に各相の結晶構造を示す. 低温相と高温相とも, *ab* 面内に Mn - Cr の二次元シートが存在する. 二つの相における結晶構造の特徴的な相違点は, 配位子 (*R*)-pn が異なる窒素原子で Mn イオンに配位していることである. このため, 高温相ではシート間の立体障害が大きくなり, *c* 軸が伸びて磁気困難軸が *b* 軸 (低温相) から *c* 軸 (高温相) に変化した. また, 最近接 Mn - Mn 距離が少し減少することにより, フェリ磁性転移温度も 38 K (低温相) から 39 K (低温相) に上昇した. 窒素気流下, 315 K 以上で脱水が起こり, 低温相は脱水相に転移した. 脱水と水和が可逆的に起きることは X 線測定ならびに TG 測定より調べた. 脱水相では, 溶媒水分子と Mn に配位していた水分子が脱離し, 空いた Mn 配位サイトへのシアノ基の架橋で, 二次元ネットワークから三次元ネットワークへに構造変化した. また, *c* 軸方向に 7.179 Å の短い Mn - Mn 接触が構築され, 磁化容易軸は *c* 軸へと変化すると共にフェリ磁性転移温度は 73 K に大きく上昇した.

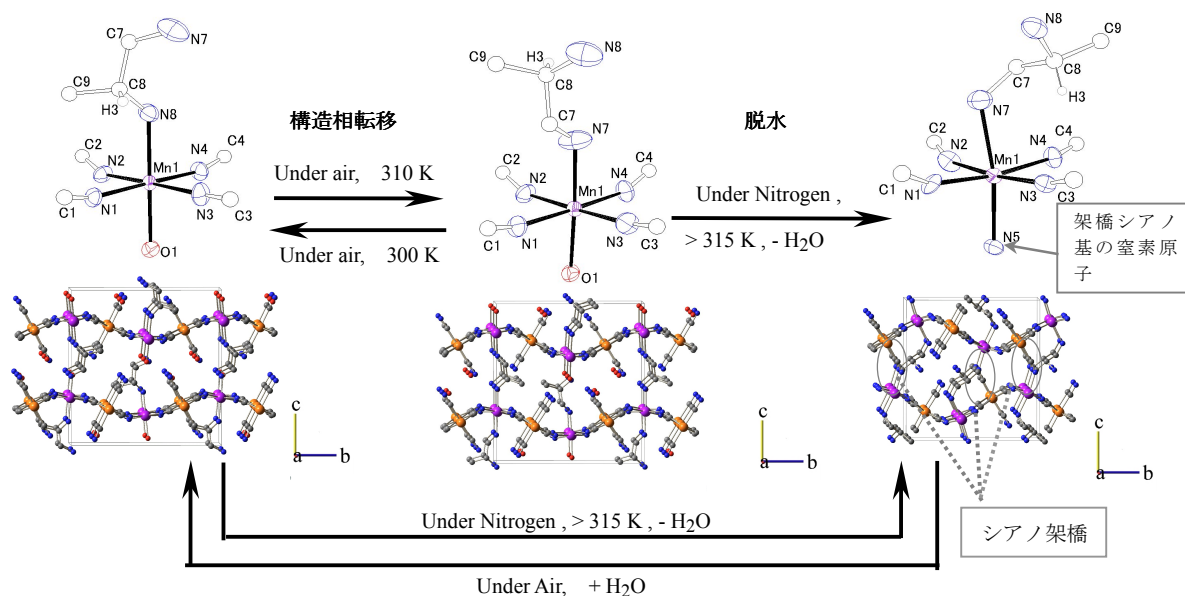


Fig. 1 低温相 (左), 高温相 (中央), 脱水相 (右) の Mn 周りの配位環境 (上) と *a* 軸投影の結晶構造図 (下).

キラル磁気構造は Dzyaloshinski - Moriya 相互作用により形成されることが知られている。しかし、ユニットセル内で 2 つの原子が  $P2_1$  のような対称性で並ぶ場合、DM 相互作用のベクトルはお互いに打ち消しあう方向に並ぶため、キラルコーン構造は出現しない。今回の研究対象のキラル磁性体では全ての相においては、 $a$  軸方向ではただ一つの Mn が存在するのに対して、 $b$  軸と  $c$  軸方向では  $P2_1$  操作で関係付けられる二つの Mn が存在するため、キラルコーン構造は  $a$  軸方向のみに観測が期待される。Fig. 2 の磁化曲線は各相の磁気異方性を示す。すべての相において  $a$  軸方向の飽和磁化の値が  $b$  軸や  $c$  軸の値よりも低い値を観測した。この飽和磁化の減少がキラルコーン構造によるものと仮定すれば 5 T のときのスピンの傾き（コーン角）は約  $10^\circ$  と見積もることができる。コーン構造の立証するためには磁気構造の解明が待たれる。

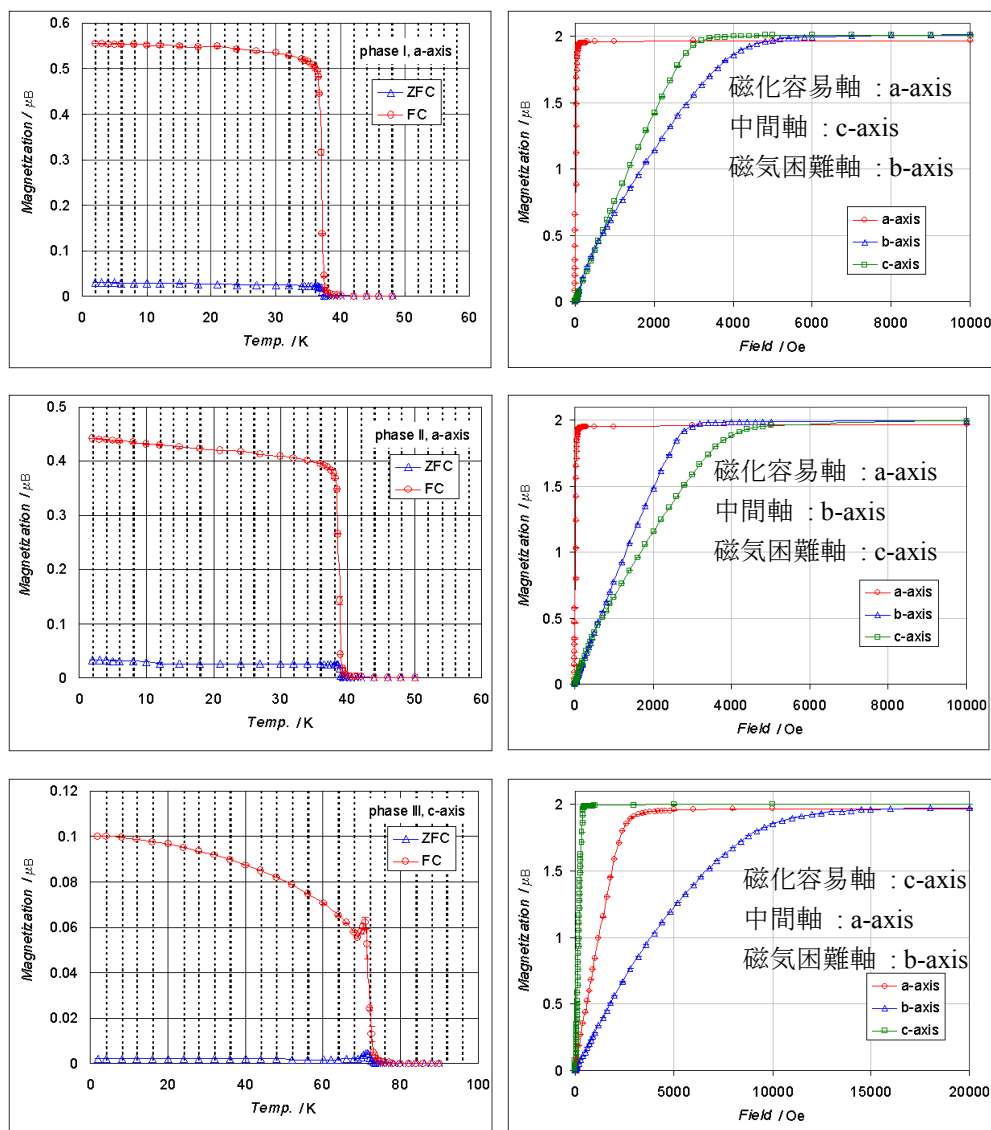


Fig. 2 低温相（上）、高温相（中央）、脱水相（下）における磁化の温度依存性と初期磁化曲線の異方性。