

## 磁化容易面擦れ配向により形成される単次元鎖磁石

(東北大院理<sup>1</sup>・CREST(JST)<sup>2</sup>・阪大院工<sup>3</sup>・東北大金研<sup>4</sup>・東大院総合文化<sup>5</sup>・理研<sup>6</sup>)梶原孝志<sup>1,2</sup>・中野元裕<sup>3</sup>・金子行宏<sup>1</sup>・高石慎也<sup>1,2</sup>・伊藤 翼<sup>1</sup>・山下正廣<sup>1,2</sup>・野尻浩之<sup>4</sup>  
小野祐樹<sup>5</sup>・小島憲道<sup>5</sup>・渡邊功雄<sup>6</sup>

【序】単分子磁石，単次元鎖磁石(SCM)などのナノ磁石については近年盛んに研究が展開されており，とくに単次元鎖磁石は設計性に優れていることから注目を集めている．SMM に見られる遅い磁気緩和過程は比較的高いエネルギー障壁を有する 2 極小ポテンシャルに起因しており，多くの SCM においても構成ユニットとなる個々のスピんキャリアは同様の 2 極小ポテンシャルを有することが知られている．今回我々は，このような 2 極小ポテンシャルを持ち得ない磁化容易面型の high-spin Fe(II)イオン ( $D > 0$ ) を連結することにより生じるはじめての SCM を見いだしたので報告する.<sup>1)</sup>

【合成・構造】Fe(II)–Fe(III)交互鎖状錯体 *catena*-[Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{Fe(bpca)<sub>2</sub>}]ClO<sub>4</sub> (**1**) はすでに報告済みの合成法に基づいて合成した.<sup>2)</sup> **1** においては，O<sub>6</sub>配位を受けた high-spin の鉄サイトと N<sub>6</sub>配位を受けた low-spin 鉄のサイトが交互配列して鎖状構造を形成し，それぞれの鉄サイトの酸化数は，メスバウアースペクトルより high-spin サイトが Fe(II) ( $S = 2$ )，low-spin サイトが Fe(III) ( $S = 1/2$ )と帰属された(図 1)．鎖間の鉄-鉄間距離は 10 Å を超え，それぞれの鎖は磁氣的に孤立している．high-spin Fe(II)サイトは軸方向に延びた八面体型配位を受け，面内を  $\pi$ -donor 性のカルボニル酸素が占めていることなどから，その磁気異方性は  $D > 0$  の磁化容易面方であることが示唆される．

【磁氣的性質】多結晶サンプルにおける dc 磁化率(図 3)より，隣接する Fe(II)–Fe(III)間に反強磁性的相互作用が働き，極低温域では ferri 磁性的なスピん配列が生じている．単結晶に対する磁化率を，磁場を鎖に対して平行と垂直方向に印加して測定したところ，磁気異方性に基づく差異が観測された．これらに対し，

$$H = -2J \sum_i [S_{4i} \cdot S_{4i+1} + S_{4i+1} \cdot S_{4i+2} + S_{4i+2} \cdot S_{4i+3} + S_{4i+3} \cdot S_{4i+4}] + D \sum_i [(S_{4i}^x)^2 + (S_{4i+2}^x)^2] + H_{Zee\text{man}}$$

に基づいて解析を行ない，Fe(II)–Fe(III) 間の磁

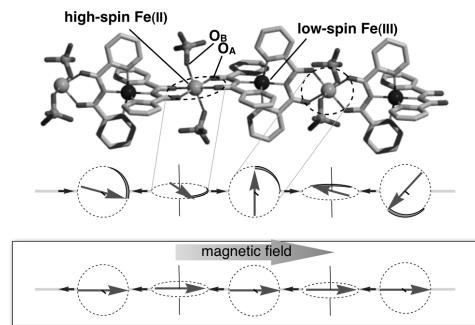


図 1. 錯体 **1** の構造とスピん配列

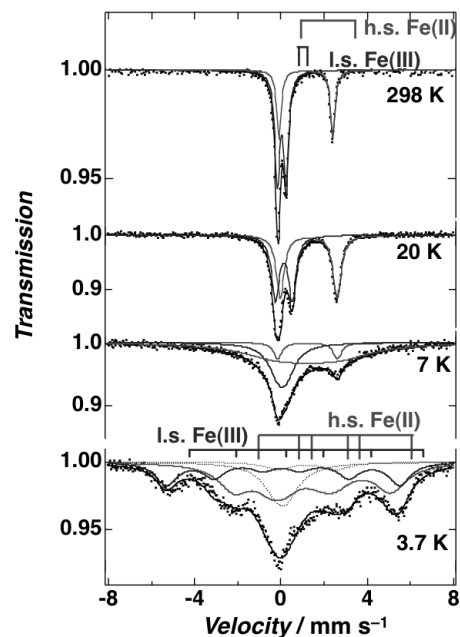


図 2. メスバウアースペクトルの温度依存性

氣的相互作用  $J/k_B = -10$  K, high-spin Fe(II) サイトの磁気異方性パラメータ  $D/k_B = +15$  K を得た。

ac 磁化率を測定した結果(図 4),  $\chi'$  は温度の低下にともなって増大した後に減少を見せ, 同時に  $\chi''$  の立ち上がりが観測された。ac 磁場の周波数を 997 Hz から 5 Hz に掃引すると,  $\chi''$  のピークトップは 2.9 K から 1.9 K へとシフトしたが, このような明確な周波数依存性は,  $\chi'$  の低温域での減少が long range ordering に因らないことを示している。2.0–3.4 K における Cole-Cole プロットが  $\alpha = 0.09$ –0.13 の半円であることから磁気緩和は単緩和を経るものであり, その障壁は Arrhenius プロットより 27(1) K と見積もられた。以上より, 本系は磁化容易面型の構成要素により形成された初めての単一次元鎖磁石であることが明らかとなった。

【機構】本系は磁化容易面型の high-spin Fe(II) と low-spin Fe(III) の交互配列により形成されているが, 後者の磁気異方性は無視できるため, 鎖としての磁気異方性は Fe(II) に由来する。このサイトのスピンは equatorial 面内を向くが, 隣り合う Fe(II) サイトの配位平面は鎖に沿って  $90^\circ$  づつ換れながら一次元鎖を形成している。この時, 鎖に垂直な磁化の成分は相殺するが, 鎖に沿った成分は残り, 個々の構成要素は正の  $D$  値を持ちながらも, 一次元錯体全体としては Ising 鎖として振る舞うことで本錯体が SCM となることが説明される。

【メスバウアースペクトル・ $\mu$ SR スペクトル】零磁場下における基底状態について, 温度可変のメスバウアースペクトルと  $\mu$ SR スペクトルより検討した。

7 K 以下において high-spin Fe(II), low-spin Fe(III) のメスバウアーシグナルに分裂が始まり, 3.7 K ではそれぞれがブロードな sextet のシグナルとして観測された。これは, 鉄イオンのスピン反転が 7 K 以下でメスバウアースペクトルのタイムスケール  $10^{-7}$  s よりも遅くなり, スピンの秩序配列が生じていることを示している。 $\mu$ SR スペクトルにおいては, 20 K 以下で強い内部磁場発生を示唆する初期アシンメトリーの減少が観測されたが, 6 K 近傍で最少となった後再度わずかに増加し, 静的な磁気秩序状態の発生が確認された。2 K 以下において試料内の全スピンの磁気秩序化しているが, そのコヒーレンシーが良くないことから, 零磁場中では短距離秩序配列のみが生じている。以上より, 零磁場中においても磁気秩序配列状態が基底状態であるが, バルク磁石に期待される長距離秩序配列は存在せず, 個々の鎖が個別に秩序化することが明らかとなり, 本系が単一次元磁石であることが更に証拠付けられた。

1) T. Kajiwara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10150. 2) T. Kajiwara *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *337*, 299.

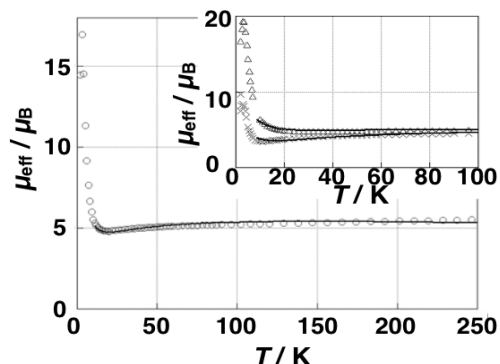


図 3. 粉末(○), 単結晶(□: 鎖//磁場, ×: 鎖 ⊥ 磁場) サンプルにおける有効磁気モーメントの温度依存性.

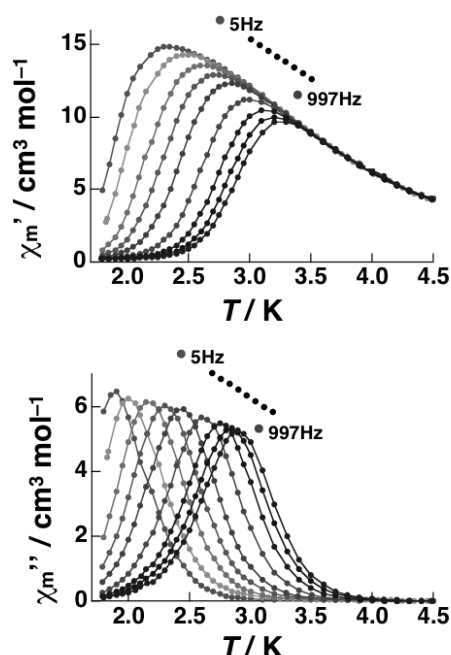


図 4. ac 磁化率の温度依存性.