

3P013

Fe(II)-Fe(III) 交互配列単一次元差磁石の外場に応じた物性変化

(東北大院理¹, CREST(JST)², 阪大院工³, 東北大金研⁴,
東大院総合文化⁵, 九大院工⁶, 阪大院理⁷) ○金子 行宏¹, 梶原 孝志^{1,2},
中野 元裕³, 高石 慎也^{1,2}, 伊藤 翼¹, 山下 正廣^{1,2}, 野尻 浩之⁴,
小野 祐樹⁵, 小島 憲道⁵, 美藤 正樹⁶, 中澤 康浩⁷

[序論]

分子磁性体は設計指針が確立されており，量子効果に基づく特異な物性を示すことからこの十年間盛んに研究が行われ，発展してきた分野である．単分子磁石 (SMM) や単一次元鎖磁石 (SCM) などの量子磁石はバルク磁石と異なり，ナノサイズの磁石として振る舞うため，磁気デバイスとして用いる事による記憶装置の容量の増加が期待される．そのためには，光，圧力などの外場に応じた磁氣的性質の制御が必要であるが，ナノ磁石において磁化を外場で制御した例はほとんどない．本研究では，SCM であることが確認されている *catena*-[Fe^{II}(ClO₄)₂]₂Fe^{III}(bpca)₂ClO₄ (**1**) (Fig.1)¹⁾ について，磁氣的性質の外場 (圧力，光) による変化を調べ，制御する事を目的とした．

[1 の構造と性質]

1 はすでに報告済みの方法で合成した.¹⁾ **1** は，high-spin Fe(II) ($S = 2$) と low-spin Fe(III) ($S = 1/2$) が交互に配列した鎖状構造をとっている．それぞれの鎖の Fe イオン間の距離は 10~11Å 程度あり，磁氣的に十分に孤立している．dc 磁化率測定から，鎖内の Fe(II)-Fe(III) イオン間には $J/k_B = -10K$ 程度の反強磁性的な相互作用が働いており，スピン 3/2 の一次元フェリ磁性鎖を形成している．また，EPR，ac 磁化率の測定から，**1** 中で磁気容易面型の異方性 ($D/k_B = 15K$ 程度) を持つ Fe(II) が，Fe(III) を挟んで 90° ずつ振れながら配列する事で Ising 鎖を形成し，スピン反転を妨げるエネルギー障壁 $\Delta/k_B = 30K$ 程度の SCM として振る舞う事が明らかになっている.¹⁾

[光照射下での磁氣的性質]

1 の単結晶紫外可視吸収スペクトルを測定したところ，可視光領域 (600~700nm 付近) に原料には見られないブロードな吸収が観測され，結

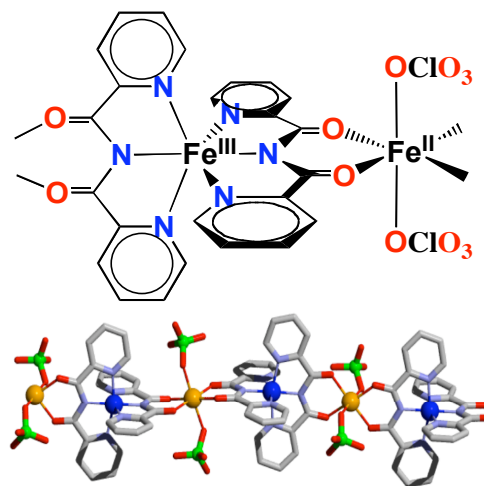


Figure.1 **1** の構造

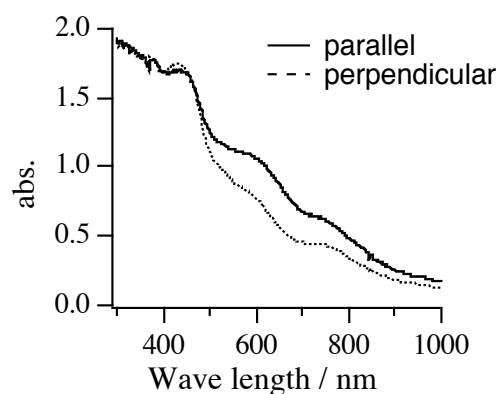


Figure.2 紫外可視吸収スペクトル

晶の平行な方向と垂直な方向ではその吸光度に大きな差が見られた (Fig.2). この吸収は Fe(II)-Fe(III) 間の電荷移動 (MMCT) によるものであると考えられる. そこで, 612nm の He-Ne レーザーを用いて可視光を照射しながら磁化率を測定したところ, dc 磁化率において $\chi_m T$ の低温部の上昇が弱くなり, ac 磁化率において照射光の強度が増すほどピークが低温シフトし, ブロッキング温度が低下するのが観測された (Fig.3). この現象は次のように説明される. まず, 光照射に伴う Fe(II)-Fe(III) 間の電荷移動により鎖内に low spin Fe(II) が生じる (Fig.4). low spin Fe(II) は $S = 0$ で反磁性であるため隣り合う Fe イオンと磁氣的相互作用を持たず, **1** が磁氣的に寸断された状態になる. そのため, 一次元鎖内で磁氣的相互作用の及ぶ距離が短くなり, Δ/k_B が低下したと考えられる. しかし, 光照射に伴う熱の影響も無視できない. 現在, 光照射下でのメスバウアースペクトル測定や, Fe(III) サイトに反磁性中心 (low spin Co(III)) を種々の濃度でドーピングした錯体の磁化率測定等を行い, 詳細について検討を行っている.

[圧力印加下での磁氣的性質]

0~12.1kbar の圧力下で ac 磁化率を測定したところ, 加圧に伴いピークが 0.4K 程度高温シフトし, ブロッキング温度の上昇が観測された. また, この結果を元に Arrhenius plot を行ったところ, 加圧下では Δ/k_B が増加していた (Fig.5). これは, 加圧により Fe イオン間の距離が収縮することで軌道の重なりが増し, 鎖内の反強磁性的相互作用が強まった為であると考えられる. 以上から, **1** は外場によって比較的容易にその磁氣的性質が変化する事が明らかになった.

- 1) T.Kajiwara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10150-10151
- 2) 分子構造総合討論会 2005 2E16 梶原 孝志他

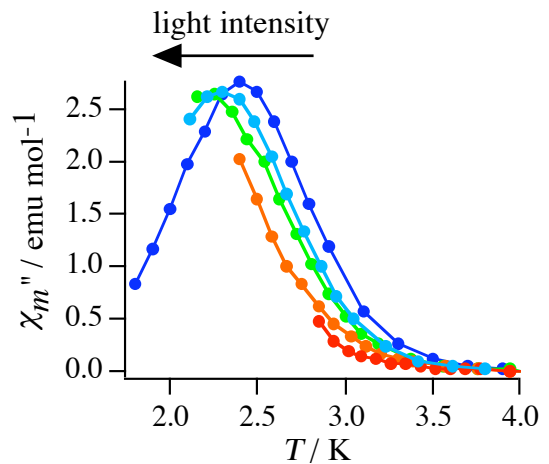


Figure.3 光照射下の χ''

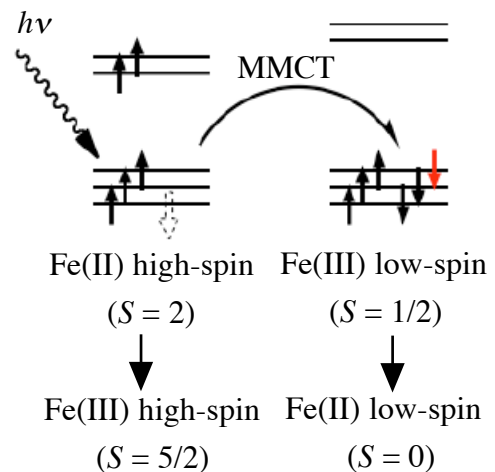


Figure.4 MMCT の模式図

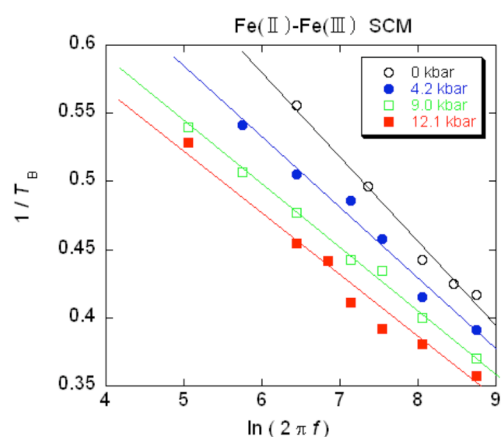


Figure.5 加圧下の Arrhenius plot