

【はじめに】  $S=1/2$  一次元 Heisenberg 反強磁性鎖 (AFMC) は、すでに多くの実験的、理論的議論がなされてきた。しかし近年この一種である Cu benzoate で、磁場を印加した時にスピングャップ (Field-induced gap) が誘起されることが、実験的に観測されてから再び注目を集めている。この原因はすでに理論的に議論されており、結晶中の  $g$  テンソルの交代と Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用によるものであると言われている。ただこれまでの報告例では最大でも  $J \sim 100\text{K}$  であるので、より  $J$  値が大きくてよい一次元性を持つ錯体があれば、新しい現象が期待できる。我々が注

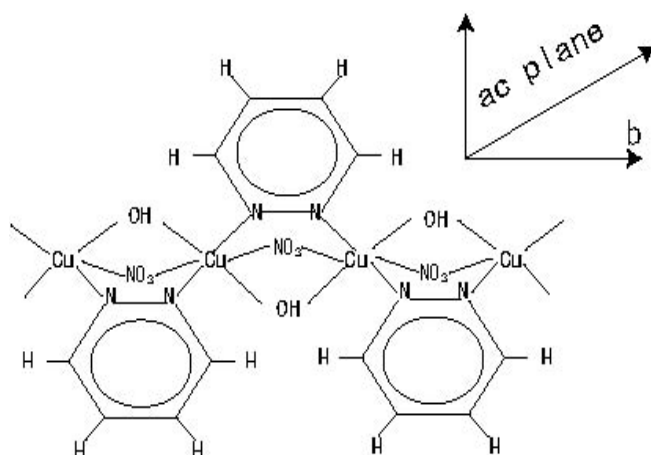


図 1 catena  $[\text{Cu}(\text{pydz})(\text{NO}_3)(\text{OH})]_n\text{H}_2\text{O}$

目している  $[\text{Cu}(\text{pydz})(\text{NO}_3)(\text{OH})]_n\text{H}_2\text{O}$  は、図 1 のように Cu が pydz,  $\text{NO}_3$ , OH の 3 架橋を介して一次元鎖で繋がっており、また Field-induced gap が期待される銅一次元鎖の中で大きな  $J$  値を持つ点で特徴的な錯体である。本研究ではこの大きな  $J$  値の原因となる磁氣的相互作用経路を解明するために、固体高分解能 NMR を用いた  $^{13}\text{C}$ -、 $^2\text{H}$ -、 $^1\text{H}$ -NMR 測定を行い、すでに行った量子化学計算の結果との比較をした。さらに単結晶試料を用いた磁化率の異方性の測定を行い、さらに ESR スペクトルの検出を試みた。

【実験】 錯体は文献<sup>(1)</sup>にしたがって合成した。単結晶は水溶液からの蒸発法により育成した。NMR は軽水素体、重水素体試料を用いて 190~300K の温度範囲でマジック角回転法 (MAS 法) により測定した。また結晶構造から切り出した二核モデルについて DFTSCF 計算を行った。磁化率の温度依存性を磁場 1 T 条件下で 2~300K の温度範囲で調べた。また ESR スペクトルの異方性を調べるために 4~300K で X バンドで測定を試みたが、ESR 信号は 4~300K の間で観測できなかった。

【結果】 単結晶の磁化率の温度依存性は図 2 のとおりである。磁化率の絶対値は一次元鎖方向 (b 軸) への磁場印加時と、これに垂直に磁場印加したときを見比べると、図中の 30K 以上の高温領域では b 軸方向がそれ以外の軸方向よりも磁化率が大きい。また 100K より上の温度では、b 軸方向でほとんど温度依存性が見られない一方で、他の軸方向では緩やかな落ち込みが見られる。次に 20K 以下の低温領域に注目

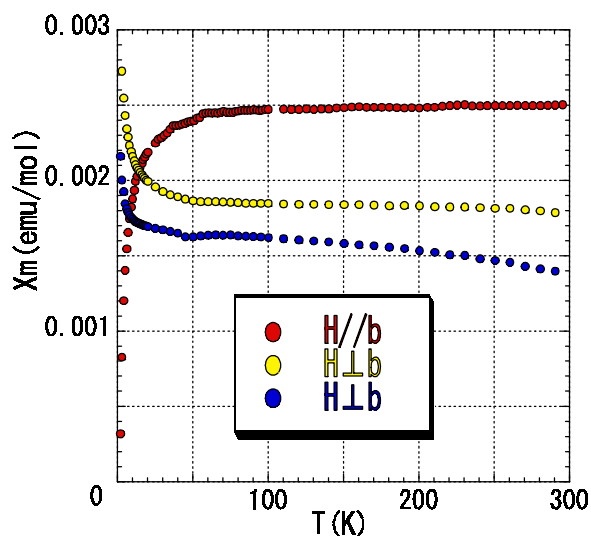


図 2 異方性磁化率の温度依存性

すると b 軸方向の磁化率が 0 (emu/mol) へ向かって落ち込んでいる一方で、他軸の方向ではこのような挙動は観測されない。この結果は低温領域の磁化率には明らかに不純物の存在では説明のつかない大きな異方性があることを示している。特に  $T < 50\text{K}$  での b 軸方向以外への磁場印加時の

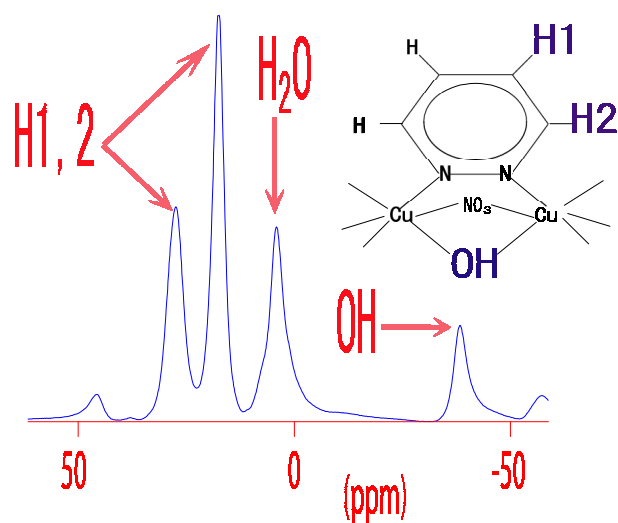


図3 室温での  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル

次に磁氣的相互作用経路の決定について、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトル (試料回転速度 25kHz) を図3に示した。 $^1\text{H}$ -NMR では予想通り H1, 2, OH,  $\text{H}_2\text{O}$  に当たる4つのピークが観測された。ほかのピークはスピニングサイドバンドである。ここでそれぞれのピークの帰属は積分強度比や、 $\text{H}_2\text{O}$  と OH を選択的に重水素化した試料の測定結果を元に決定した。 $^{13}\text{C}$ -,  $^2\text{H}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR それぞれのスペクトルをもとに、NMR のシフトと磁化率の相関関係から超微細結合定数を決定した。例として  $^2\text{H}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR についての相関関係を図4に表す。プロット点が偏っているのは、今回実験した温度範囲では磁化率の変化が極めて小さいためである。 $\text{H}_2\text{O}$ 、OH の通常の化学シフトに相当する反磁性シフトがそれぞれ -60ppm, -150ppm と大きく、ここでも Van Vleck 常磁性磁化率の寄与が大きいことを示唆している。また超微細結合定数はスピン密度と正比例関係にある。よって OH 架橋のスピン密度が大きいことから、OH 架橋二核銅錯体と同様な機構によって、この架橋を介した磁氣的相互作用が大きな J 値の原因になっていると考えられる。OH 架橋銅二核錯体における、J 値の架橋角度依存性から見積もった値 (1300K) は上述の磁化率から見積もった値 (1000K) とほぼ対応している。

【参考文献】

(1) L. Carlucci, G. Ciani, M. Moret and A. Sironi, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1994, 2397.

Curie 常磁性的挙動は、Field-induced gap に特徴的なものである。また J 値を 50~200K の温度範囲で見積もったところ、J 値は 1000K と大きな値になり、これまで報告されている Field-induced gap 誘起の一次元 AFMC (~100K) と比べて、この物質は非常に大きな J 値を持つ錯体であることが分かった。ほかに温度に依存しない、いわゆる Van Vleck 常磁性磁化率が  $10^{-4}$  (emu/mol) のオーダーで求められたが、この値は他の一次元 AFMC と比べて 10 倍程度大きく、さらに ESR 測定でピークがどの温度領域でも観測されなかった結果とあわせて、この錯体に特徴的な性質と言える。

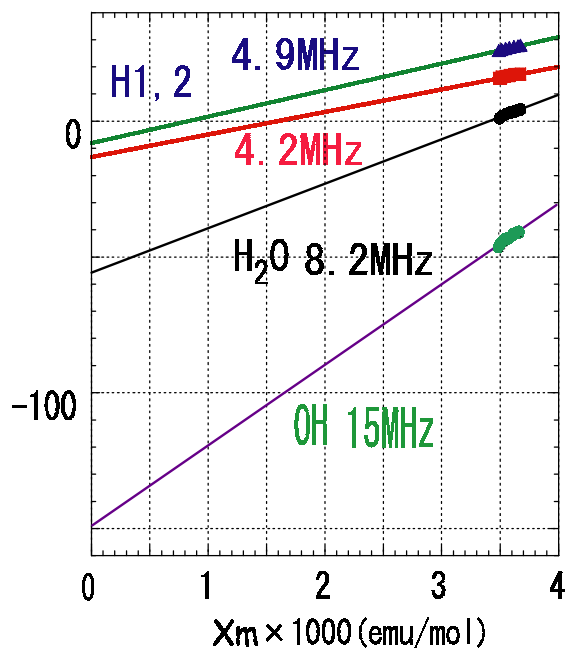


図4  $^2\text{H}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR の化学シフトの磁化率依存性 (190~300K)