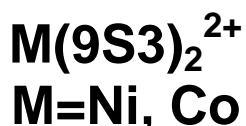


1. Introduction

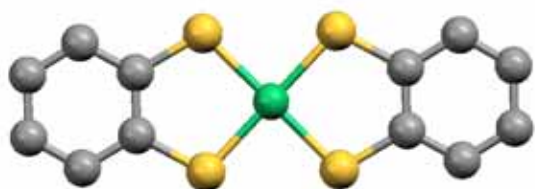
分子を構成単位とする磁性体

- 相互作用の異方性
 - ⇒ 低次元系, フラストレート系
- 分子設計が可能
 - ⇒ 相互作用の強さをコントロールできる

今回, 以下のカチオン・アニオンを使用した

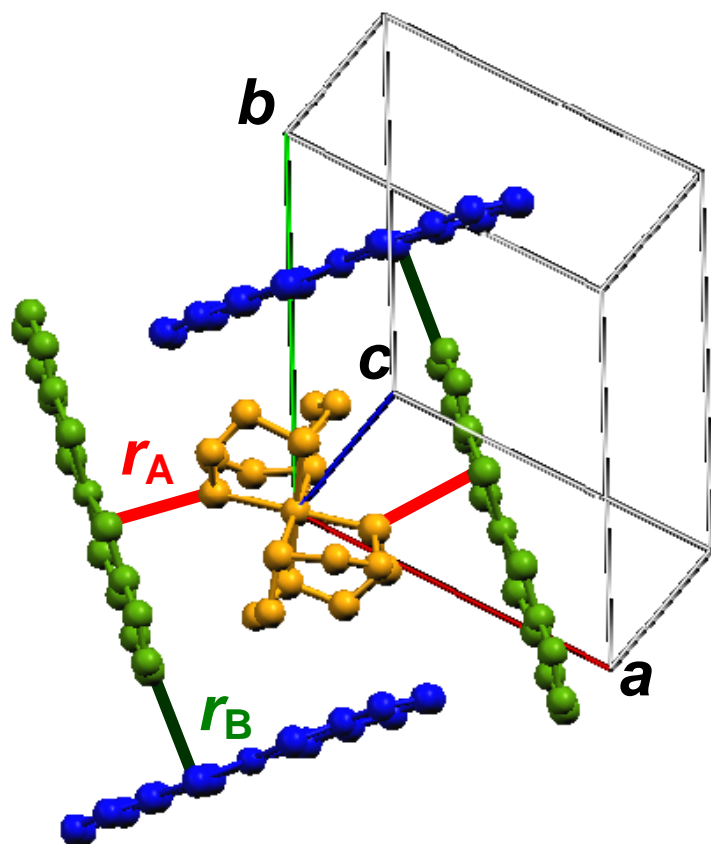


- 9S3 = 1,4,7- trithiacyclononane
- 6 配位・低スピン錯体
- $S = 1$ (M=Ni), $S = 1/2$ (M=Co)
- 硫黄を通じた強い分子間相互作用



- bdt = 1,2-benzenedithiolate
- $S = 1/2$
- 相互作用の異方性
 - Strong: 硫黄での接触
 - Weak: ベンゼン環での接触

2. Crystal Structure



$M(9S3)_2^{2+}$ を囲む面構造
(in $(a+c)$ - $(a+b)$ plane)

S-S 接触(強い相互作用)

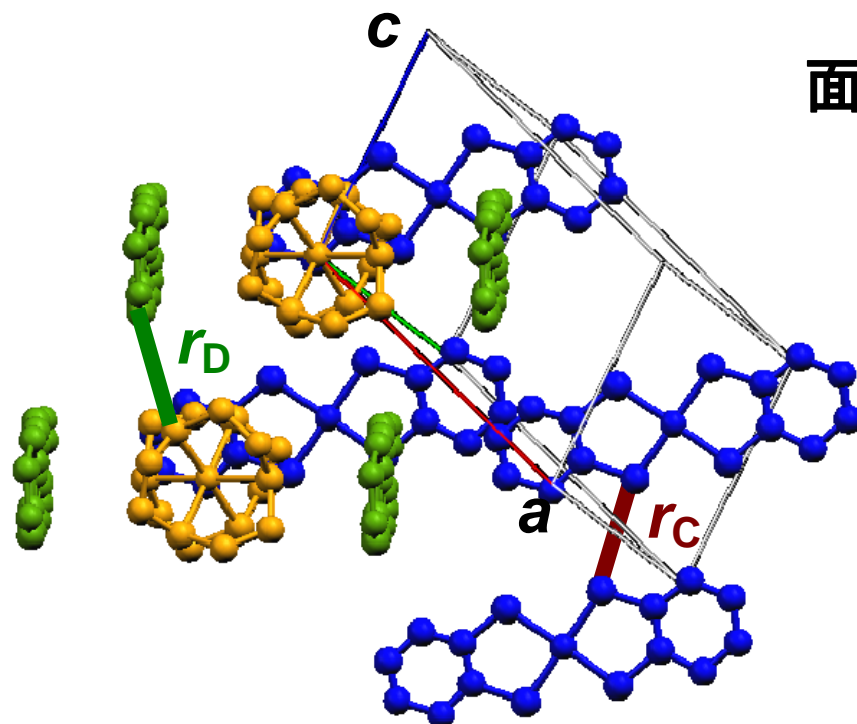
$$r_A = 3.77\text{\AA} \text{ (M=Ni)}$$

$$r_A = 3.80\text{\AA} \text{ (M=Co)}$$

CH-S 接触 (弱い)

$$r_B = 3.75\text{\AA} \text{ (M=Ni)}$$

$$r_B = 3.77\text{\AA} \text{ (M=Co)}$$



面間方向の重なり

S-S 接触(強い)

$$r_C = 3.78\text{\AA} \text{ (M=Ni)}$$

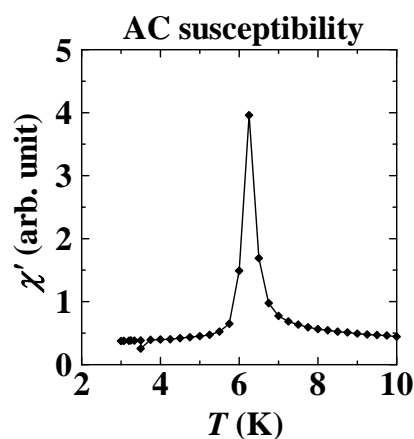
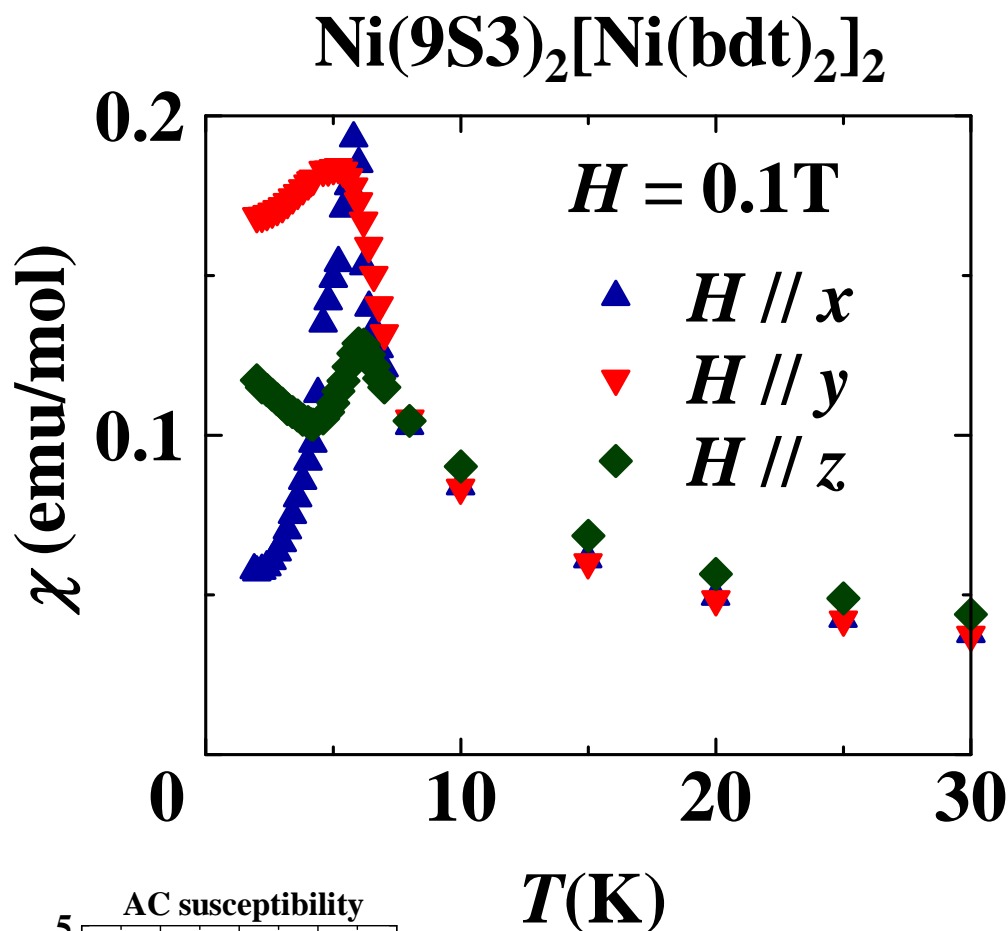
$$r_C = 3.77\text{\AA} \text{ (M=Co)}$$

CH-S 接触(弱い)

$$r_D = 3.98\text{\AA} \text{ (M=Ni)}$$

$$r_D = 3.93\text{\AA} \text{ (M=Co)}$$

4. Magnetic Susceptibility (M=Ni)

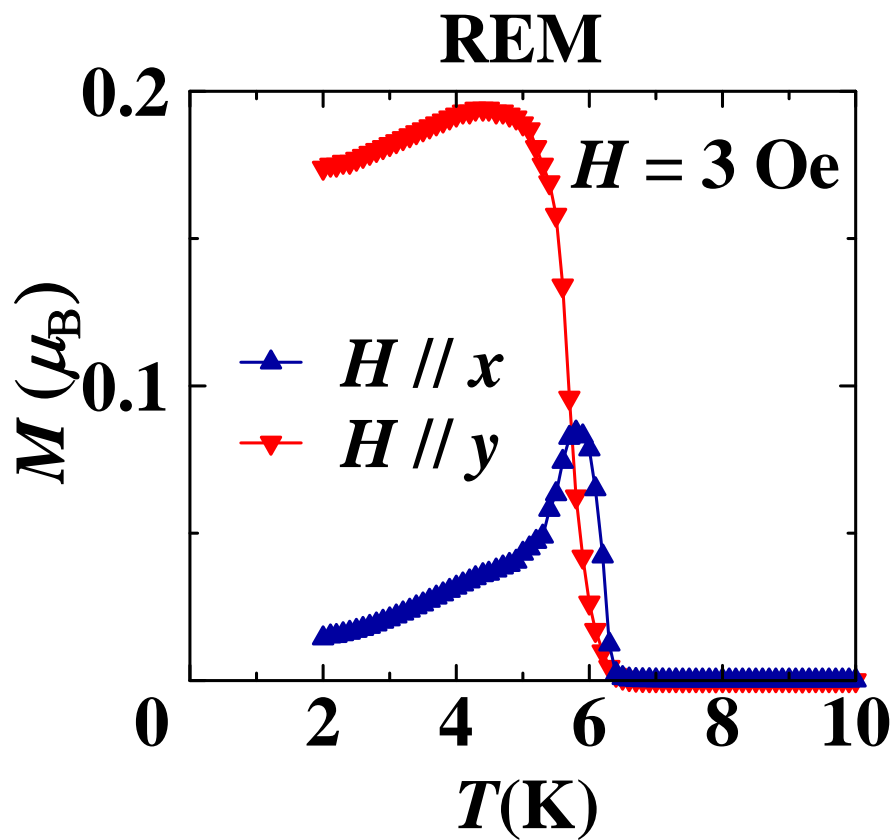


$$\Theta = -6.5\text{ K}$$
$$T_N = 6.2\text{ K}$$

転移点以下でも容易軸の磁化率が増加(6.2>T>5 K)



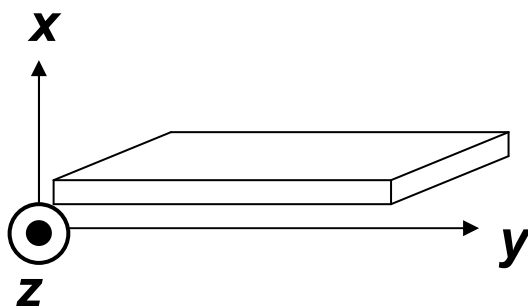
弱強磁性軸の回転に起因 (スピンのXY性)



自発磁化が増大すると軸が回転

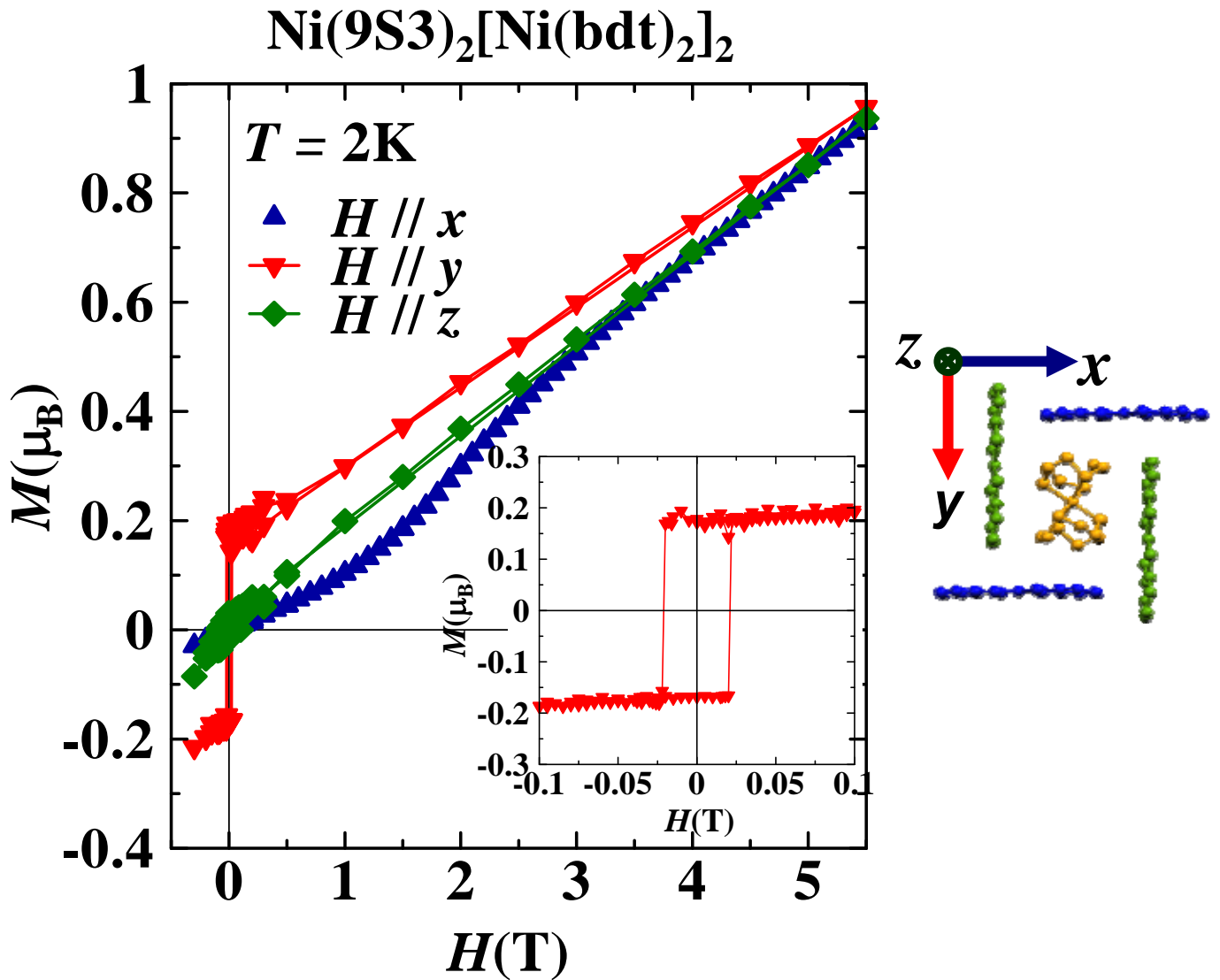


磁化の増大により，反磁場効果で回転？



結晶外形との対応

3. Magnetization Curve

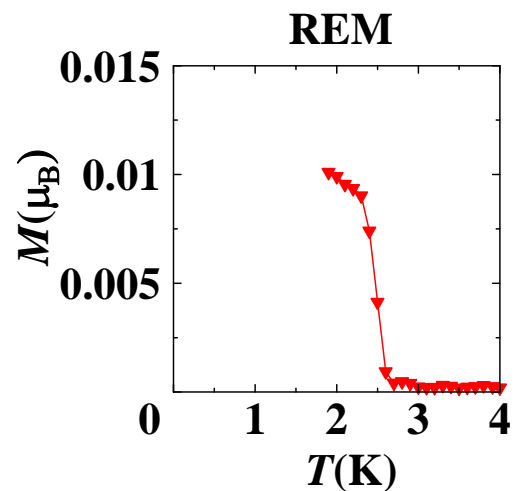
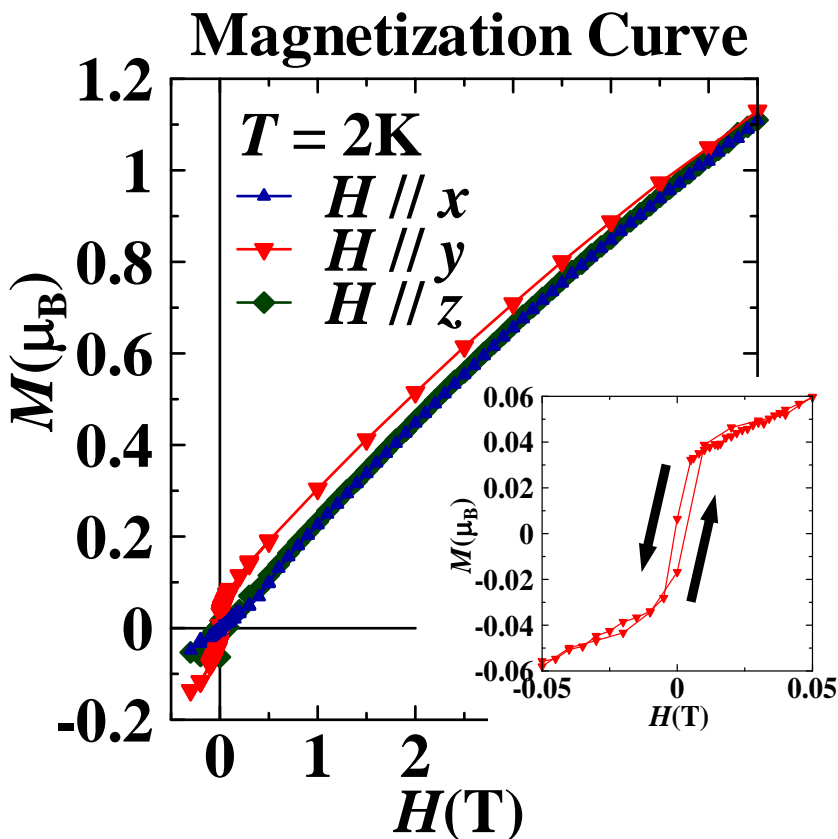
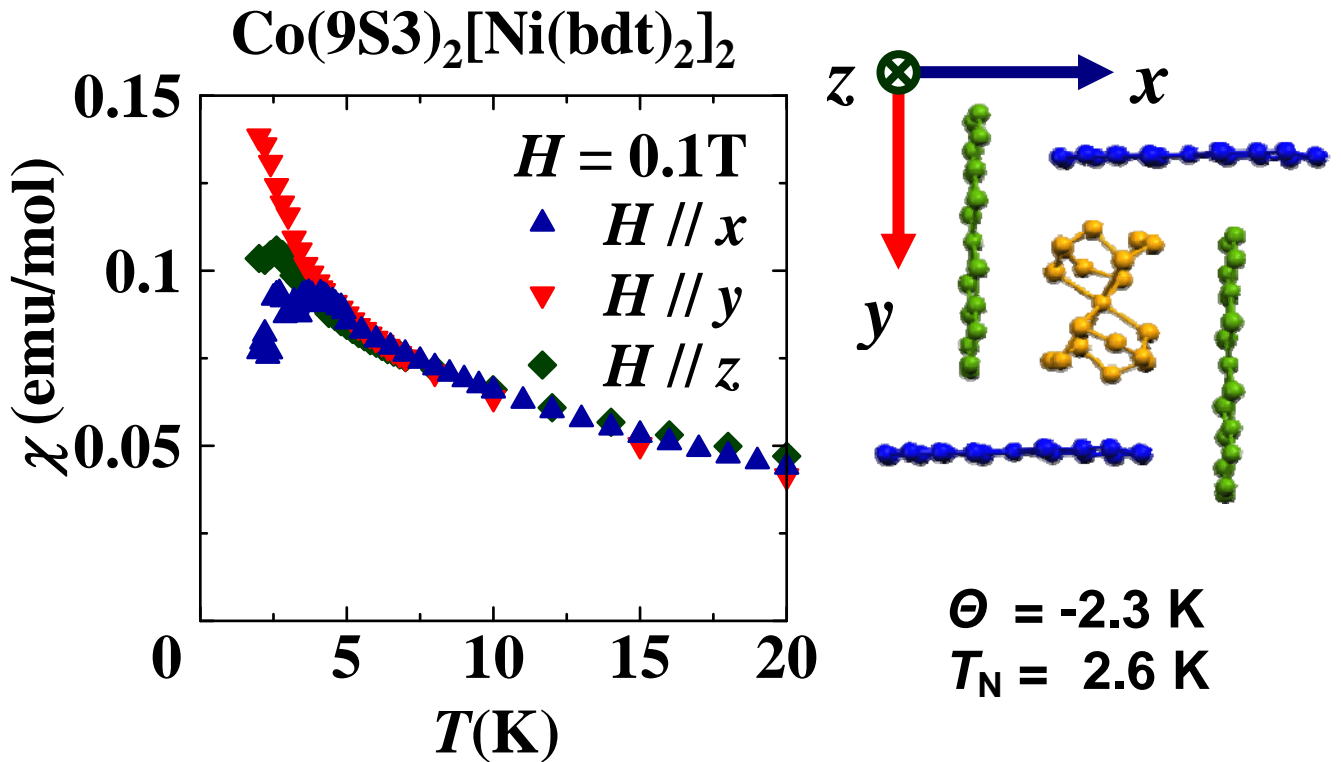


弱強磁性の発現 ($H // y$)

残留磁化: $0.2 \mu_B$ (非常に大きい)

保磁力: 200 Oe

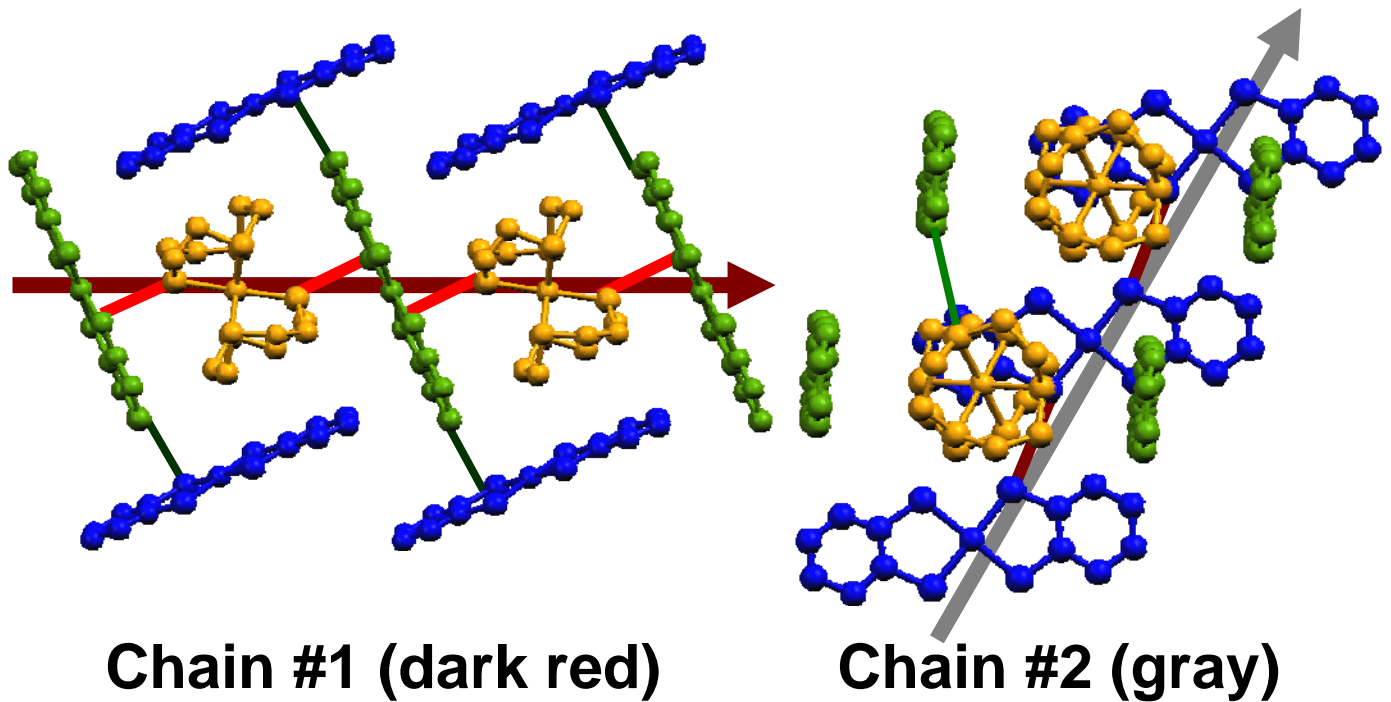
5. Magnetic Susceptibility (M=Co)



自発磁化の
大幅な減少

6. Origin of Weak-Ferromagnetism

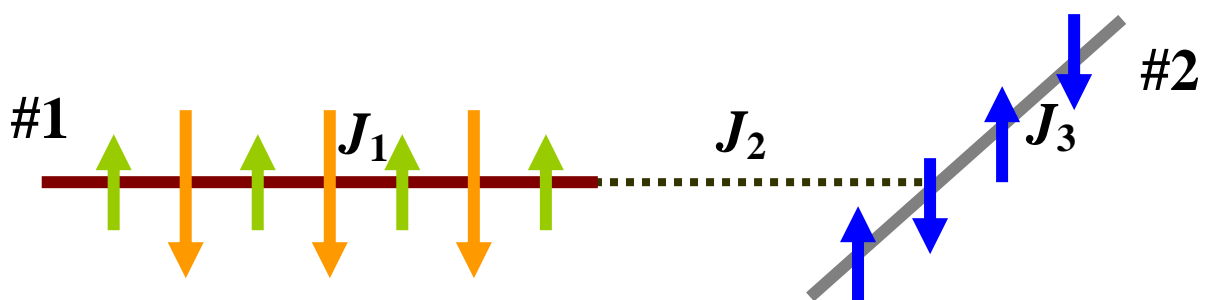
まず **Ni 塩** において考える
以下の 2 鎖が基本構造となる



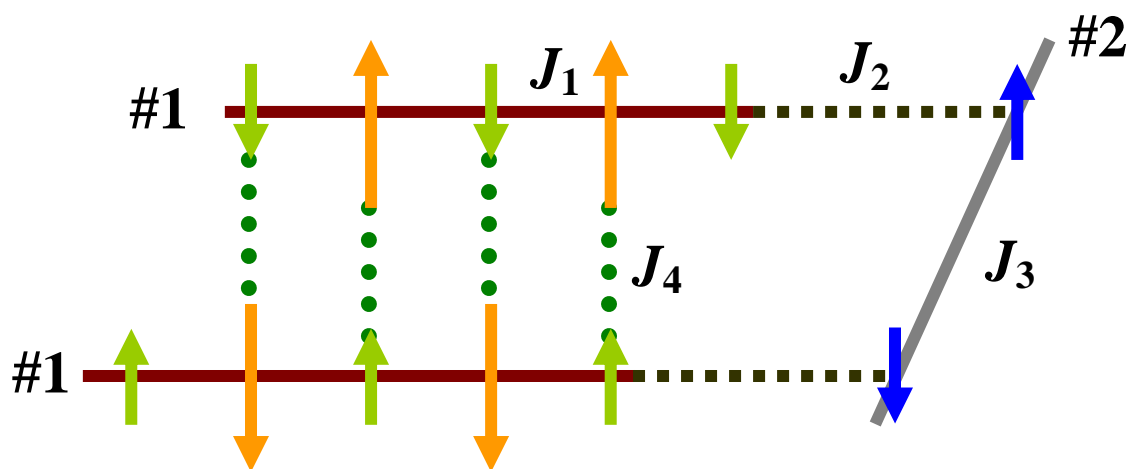
— J_1 : 強い (鎖内)
— J_2 : 弱い (#1 - #2 間)

— J_3 : 強い (鎖内)
— J_4 : 弱い (#1 - #1 間)

構造より, $|J_1|, |J_3| \gg |J_2| > |J_4|$ であると推測される

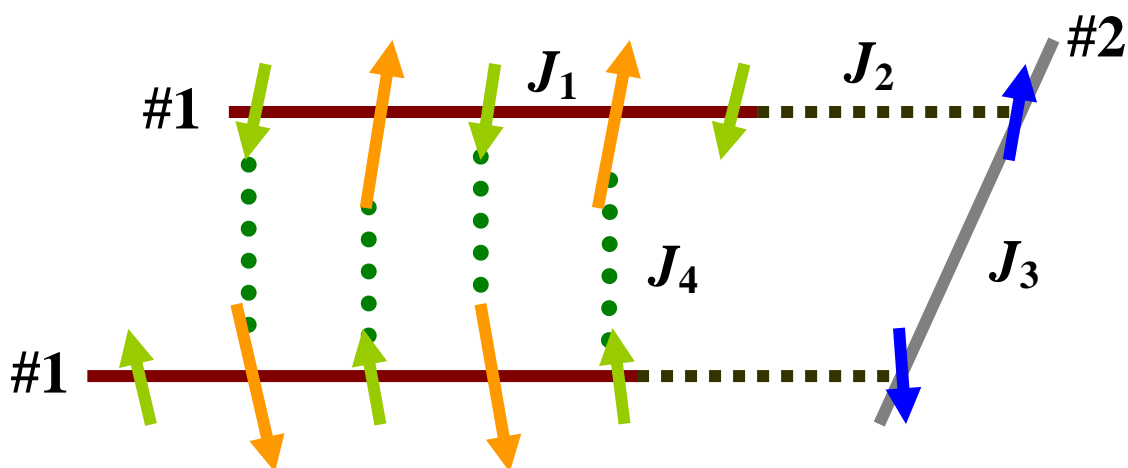


ここに面間での相互作用 J_4 を導入する



J_2 と J_4 が競合

エネルギーを下げるためにスピン鎖ごと傾く

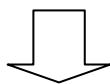


弱強磁性の発現

Co 塩では#2 の傾きのみ寄与 \Rightarrow 非常に弱い

7. Estimation of J

高温側：ほぼ鎖内の J のみが効く



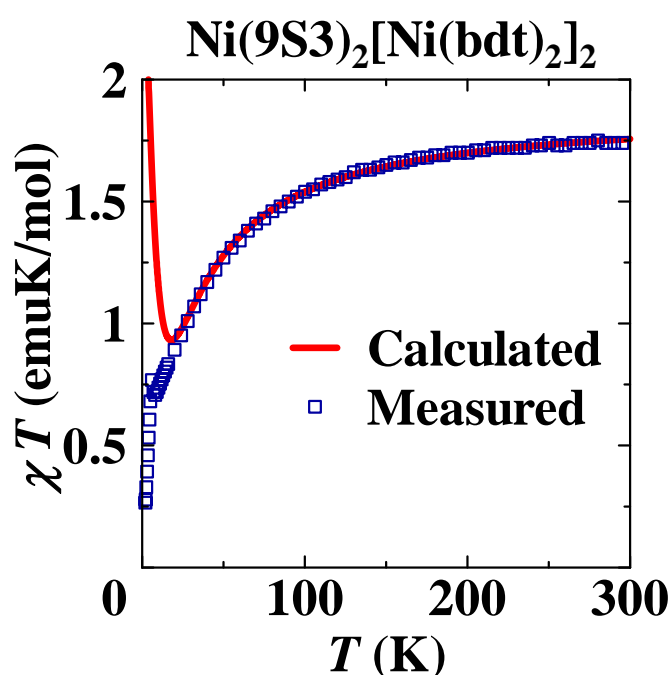
高温でのフィッティングから J_1, J_3 が求まる

Ni 塩： $S = 1 - 1/2$ フェリ鎖^{*1} + $S = 1/2$ 反強磁性鎖^{*2}

Co 塩： 2本の $S = 1/2$ 反強磁性鎖

*1 M. Drillon *et al.* Phys Rev. B40 (1989) 10992

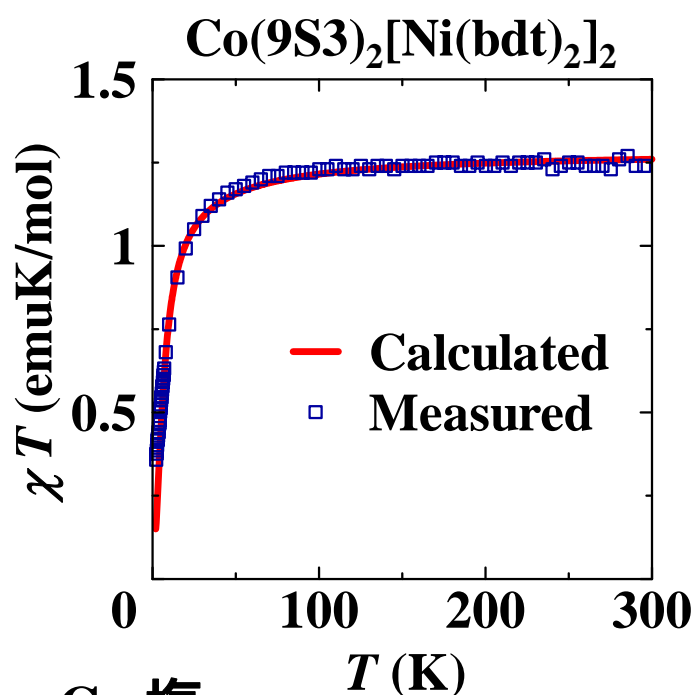
*2 W. E. Estes *et al.* Inorg. Chem., 17 (1978) 1415



Ni 塩

$$2J_1 = 32.0 \text{ K} \quad 2J_2 \sim 3 \text{ K}$$

$$2J_3 = 9.8 \text{ K} \quad 2J_4 \sim 0.3 \text{ K}$$



Co 塩

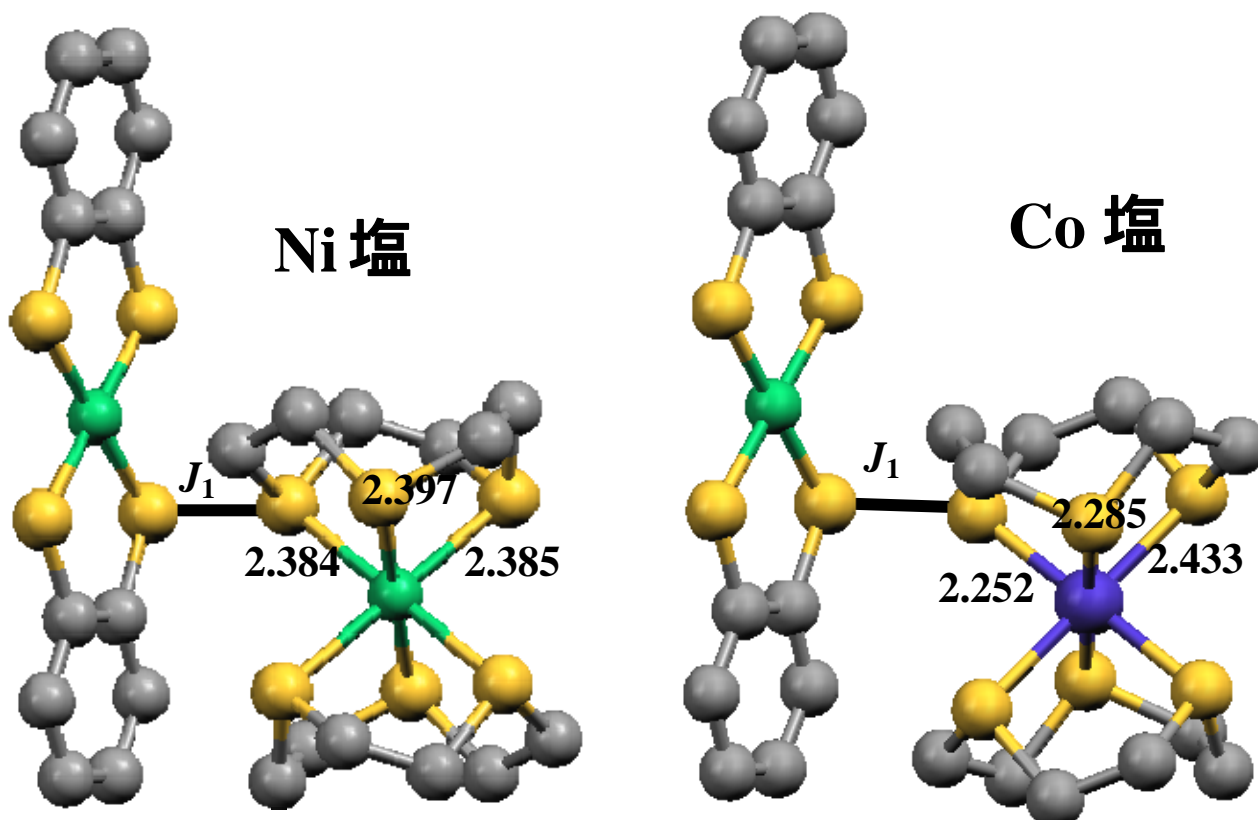
$$2J_1 = 8.2 \text{ K} \quad 2J_2 \sim 2 \text{ K}$$

$$2J_3 = 9.0 \text{ K} \quad 2J_4 \sim 0.2 \text{ K}$$

* J_2, J_4 は、自発磁化・磁化過程から分子場により求めた概算値を示した。

8. Jahn-Teller Distortion

Ni 塩と Co 塩で , J_1 の値のみ大きく異なる .
配位環境の違い (M-S 間距離) に注目すると...



Co 塩 : **1 軸異方性**

Co : d^7 , 低スピン スピンを担う電子は 1 つ
より安定な d_{z^2} 軌道に電子は入る

一方 , d_{z^2} 軌道は J_1 にほとんど寄与しない



Co 塩における J_1 の大幅な低下

9. Summary

新規弱強磁性体 $M(9S3)_2[Ni(bdt)_2]_2$

M=Ni

転移温度 $T_N = 6.2$ K , Weiss 温度 $\Theta = -6.5$ K

保持力 $H_C = 200$ Oe , 残留磁化 $M_{REM} = 0.2 \mu_B$

$2J_1$ (#1 鎖内) = 32.0K , $2J_3$ (#2 鎖内) = 9.8K

$2J_2$ (#1-#2 鎖間) ~ 3 K , $2J_4$ (#1-#1 鎖間) ~ 0.3 K

M=Co

転移温度 $T_N = 2.6$ K , Weiss 温度 $\Theta = -2.3$ K

保持力 $H_C = 10$ Oe , 残留磁化 $M_{REM} = 0.01 \mu_B$

$2J_1$ (#1 鎖内) = 8.2K , $2J_3$ (#2 鎖内) = 9.0K

$2J_2$ (#1-#2 鎖間) ~ 2 K , $2J_4$ (#1-#1 鎖間) ~ 0.2 K

J_1 の大幅な低下 \cdots Jahn-Teller 歪みによる

・弱強磁性の起源

二つの反強磁性相互作用の競合に由来

Co 塩ではフェリ構造が存在せず , 一部のスピンの傾きのみが寄与するため弱い .