

Title	常磁性スピクラスタ錯体の磁気熱容量測定とその解析に関する研究
Author(s)	野口, 真理子
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69344
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (野口 真理子)

論文題名

常磁性スピクラスタ錯体の磁気熱容量測定とその解析に関する研究

論文内容の要旨

近年、次世代の磁気メモリー実現のために、スピントロニクスや分子エレクトロニクスを念頭においた単分子磁石をはじめとする分子磁性体の研究が盛んにおこなわれている。分子一つあたりに複数の常磁性中心をもち、それらがスピン間で交換相互作用して、巨大な基底スピンを生じる常磁性スピクラスタを合成することは磁性化学の課題の一つである。本研究では、常磁性スピクラスタのスピン準位構造および磁気特性に関心を持ち、以下の研究を行った。第2部では、鉄42核シアノ架橋錯体 $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hydrotris}(\text{pyrazolyl})\text{borate})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(1,3\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{propane})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (以下 Fe_{42} 錯体) (Fe_{42} 錯体) と、一回り小さな鉄14核シアノ架橋錯体 (Fe_{14} 錯体) の磁気熱容量を測定した。 Fe_{42} 錯体は、18個の高スピンの $\text{Fe}(\text{III})$ イオン ($s = 5/2$) が強磁性的に相互作用することで、基底スピンが $S = 45$ の常磁性を示す分子であり、分子一つ当たりのスピンの大きさが現在最大の分子である。この系のスピン自由度は $(2s + 1)^{18} \sim$ 約100兆と大縮重系であり、このスピン準位構造に由来するショットキー磁気熱容量が観測されると期待された。実際に測定したところ、巨大なエントロピーを内包した磁気熱容量を観測することに成功した。等方的なスピン間の磁氣的相互作用のみでスピン準位が記述できると考え、HDVVスピンハミルトニアンと神戸のベクトルモデルを用いて、ショットキー磁気熱容量のモデル解析を試みた。一回り小さな Fe_{14} 錯体についても同様にショットキー熱容量が観測された。第3部では、実測のショットキー磁気熱容量からスピン状態密度への、モデルに依存しない逆変換を試みた。第2部で取り扱う大縮重度系のように系が複雑でモデルの選択が難しい場合、モデルを用いた解析は実際の系を過度に単純化してしまい、得られた結果がモデルの影響を受けてしまうことが多々ある。この問題を解決するため、MEM (最大エントロピー法) をアルゴリズムに採用して実際に Fe_{42} 錯体の磁気熱容量から状態密度への直接変換を行い、モデルに依存しない“実測の”スピン状態密度を得ることを目指した。熱容量から状態密度への逆変換プログラムを検証するために、2,6-ジクロロトルエンのメチル基を重水素化した場合に生じる、3準位系の東縛回転に対応するショットキー過剰熱容量に適応したところ、見事に既報のモデル解析と合致する状態密度を得ることに成功した。このプログラムを用いて、第2部で測定した Fe_{42} 錯体の磁気熱容量についても逆変換を試みた。さらに第4部では、多核錯体の磁気メモリーへの応用を念頭に、鉄シアノ架橋多核錯体の代表的なプルシアンプルーを機能性材料として用い、電場変調に伴い磁気応答を示す交差応答素子を作成し、その動作を確認した。プルシアンプルーは鉄原子価の変化に伴い自発磁化の生じる温度が大きく変化するため、イオン液体を電解液として用いた電解セルに電極上に調製したプルシアンプルー薄膜を組み込むことで、電圧印加で鉄原子価の制御が容易に行える薄膜素子を作製した。この薄膜素子を、4端子を導入したサンプルロードに取り付け、SQUID磁束計に挿入し、磁束計内での電圧入力による磁化のスイッチングを行い、その磁気応答を確認できた。

$[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hydrotrispyrazolylborate})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(1,3\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{propane})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (hereafter Fe_{42} complex) contains a cyanide-bridged polynuclear complex consisting of 24 iron(II) ions ($S = 0$) and 18 iron(III) ions ($S = 5/2$). The Fe_{42} complex exhibits paramagnetism with $S = 45$ ground spin state due to the intramolecular ferromagnetic coupling. In part II, we report the heat capacity of Fe_{42} complex under magnetic fields aiming the study of magnetic heat capacity arising from $(2S + 1)^{18}$ (\approx about 100 trillion) of spin degeneracy. A remarkable change of the heat capacity with applying magnetic fields was observed at low temperatures due to Zeeman splitting of the spin states. We analyzed the magnetic heat

capacity based on the HDVV spin Hamiltonian. We also report the heat capacity of (hereafter Fe_{14} complex) under magnetic fields.

Along with the model-dependent analysis, we are also challenging another approach, *i.e.* a direct transformation of the experimental magnetic heat capacity into so-called “experimental” density of the spin states by MEM technique without assuming any detail of coupling paths among spins. We succeeded the inverse transformation of the experimental excess heat capacity C_{ex} of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ($-\text{CH}_2\text{D}$) into the density of states $g_{\text{MEM}}(E)$, which was consistent with the density of states $g_{\text{model}}(E)$ obtained by the model fitting. The simulated C_{MEM} based on the $g_{\text{MEM}}(E)$ reproduced the C_{ex} well.

In part IV, we report that the hole doping into Prussian Blue (PB) thin films was attempted in ionic-liquid electrolysis cells enabling the electrochemical control of iron valence state, and electric-field-induced magnetization was demonstrated *in situ*. Magnetic measurements of the cell were performed on an SQUID magnetometer, demonstrating the switching of the film from a paramagnet to a ferrimagnet with a large magnetic response at low temperatures, and a paramagnetism enhancement of the film at 300 K *in situ*.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (野口 真理子)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	中 野 元 裕
	副 査	教 授	中 澤 康 浩
	副 査	教 授	石 川 直 人
論文審査の結果の要旨			
<p>ナノテクノロジー研究の分野において、ナノ磁性体の開発は常に主要な一隅を占め続けてきた。これは、もちろんナノテクノロジーを主唱したファインマンの言に依るまでもなく磁気記録の高密度化を主要な目的とする一方で、量子コンピューター実用化のために不可欠の基本技術と目されていることもその一因である。従来、主として物理的手段で磁性体のナノ構造化を行うトップダウン的手法が研究の主流であったが、近年になって、個々のナノ構造が同一の「分子」から成るためにバラツキが皆無となる、いわゆる「単一分子磁石」の有利さに着目したボトムアップ的の化学合成が興味を集めている。単一分子磁石の多くは、複数の遷移金属イオンがひとつの分子中に磁性の担い手として組み込まれた、いわゆる常磁性多核錯体の一種で、イオン間の交換相互作用により分子が巨大スピン（単磁区磁化）として振る舞っている。低温熱容量の測定は、このような系のスピン準位構造の解明に有用な手段であるが、一分子に含まれる常磁性イオンの数が増すにつれて状態数が幾何級数的に増大するため、モデルを用いた解析には限界がありその克服が望まれていた。</p> <p>野口真理子氏の学位論文「常磁性スピクラスタ錯体の磁気熱容量測定とその解析に関する研究」では、常磁性多核クラスタ錯体のスピン準位のモデルに依存しない新たな解析手法として、測定された熱容量の数値計算による状態密度への逆変換を提案している。具体的なアルゴリズムとしては最大エントロピー法を採用して計算プログラムを開発し、まずは縮重度の小さな束縛回転準位に起因するショットキー型熱容量の逆変換が可能であることを示した。さらに、$S=45$ という大きな基底スピンをもつ球殻状の鉄42核錯体 $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hydrotris}(\text{pyrazolyl})\text{borate})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(1,3\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{propane})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot 46 \text{H}_2\text{O}$ の磁気熱容量にこの手法を適用し、平均場近似では記述できなかった低エネルギー域のスピン準位構造の情報を得て、基底準位近傍の微細なエネルギー分裂を定量化することに初めて成功した。熱容量を解析する際に状態密度関数への逆ラプラス変換を利用するという考え方自身は古くより試みられてはいるが、その対象はボソン系として定式化できるために数学的に扱いやすい格子振動熱容量にほぼ限られており、本論文におけるショットキー型熱容量の詳細な解析を可能としたユニークな手法は高く評価できる。</p> <p>以上のように、本論文では、一連の常磁性多核錯体において観測される大縮重度準位系のショットキー熱容量をスピンハミルトニアンのかたちを仮定することなく、直接、状態密度関数に逆変換する方法を提案し、具体的に基底準位とその近傍準位の縮重度ならびにエネルギーギャップの決定に成功した。そしてスピン準位系に限らず広く一般の低温熱容量の解析に道を拓く成果を得た。これらの知見は化学熱力学および磁気化学において資するところ大である。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。</p>			