



|              |                                                                                   |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 2次元単分子磁石ネットワーク磁性体の低温熱容量測定                                                         |
| Author(s)    | 中澤, 康浩                                                                            |
| Citation     | 大阪大学低温センターだより. 2006, 134, p. 5-9                                                  |
| Version Type | VoR                                                                               |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/9622">https://hdl.handle.net/11094/9622</a> |
| rights       |                                                                                   |
| Note         |                                                                                   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 2次元単分子磁石ネットワーク磁性体の 低温熱容量測定

理学研究科 中 澤 康 浩 (内線 5396)

E-mail: nakazawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

### 1. はじめに

複数の金属原子を含む多核金属錯体クラスターは、それ自身がひとつのナノスケールの磁石としての性質を示す。バルクの磁性体の粒子サイズを小さくしていくと、単一磁区をもった磁石ができて超常磁性などの磁気現象を示すことはよく知られているが、そのような微小サイズの磁石を分子レベルからボトムアップ的につくりあげたのがこの単分子磁石である。最もよく知られている物質は、 $\text{Mn}_{12}\text{-ac}([\text{Mn}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})])$ であり、クラスター分子内のMnイオンのスピンの強い磁気的な相互作用でスピン方向をそろえ、さらに $\text{Mn}^{3+}$ イオンの持つ強い軸異方性を反映してクラスター全体で $S=10$ もの大きな量子数をもつIsing的なスピンを形成する。この異方性エネルギーは、負の値を示す異方性パラメーター $D/k_B$ を使って $DS_z^2$ と書くことができるため、各クラスター上のスピンのエネルギー準位は図1上図に示したように上向きと下向きスピンの準位が2重の井戸型のポテンシャルをつくるように形成される。 $S_z=+m$ から $S_z=-m$ にスピン反転するには大きなポテンシャルの山を越えなければならなくなってくるため、 $DS_z^2$ と比べて十分に低い温度になるとスピンの反転に関する自由度が凍結されブロッキング現象がおこる。単分子磁石は近年、MnだけでなくNi, Fe, Vなどの遷移金属元素や希土類を含む多数の物質で見出され研究が進められている。

このようなナノ磁石としての性質をもつ構造ユニットを化学結合を用いて連結すれば、スピン間に超交換相互作用による磁気相互作用が生まれる。結合形態をうまく制御すれば、様々な構造、次元性をもつように配列することができる。最近、このような単分子磁石ユニットを接合する合成技術が宮坂（首都大学）、山下（東北大学）らのチームによって開発され<sup>[1,2]</sup>、いろいろな構造や次元性をもつ物質デザインがされており、それらは単分子磁石鎖（SingleChainMagnet）、2次元、3次元ネットワーク磁性体などと呼ばれている。こうした物質では、個々のユニットのもつスピン種としての個性と、連結した集団としての特性が共存する新しいタイプの磁性材料となる可能性がある。特に4核のMn錯体のうちでそれぞれ2個の $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ) と $\text{Mn}^{3+}$  ( $S=2$ ) が強磁性的に結合し $S=9$ のスピンをもつ単分子磁石クラスターを $\{\text{N}(\text{CN})_2\}$  配位子を使って、2次元的に配列させたネットワーク磁性体は、基本構造がシンプルであり、さらに置換基や結合の角度を合成的に変えることによって、ユニット間の磁気的な相互作用を調節することが可能となり興味深い系である<sup>[3]</sup>。このような単分子磁石ネットワーク型化合物の熱力学的な実験結果を中心に報告する。

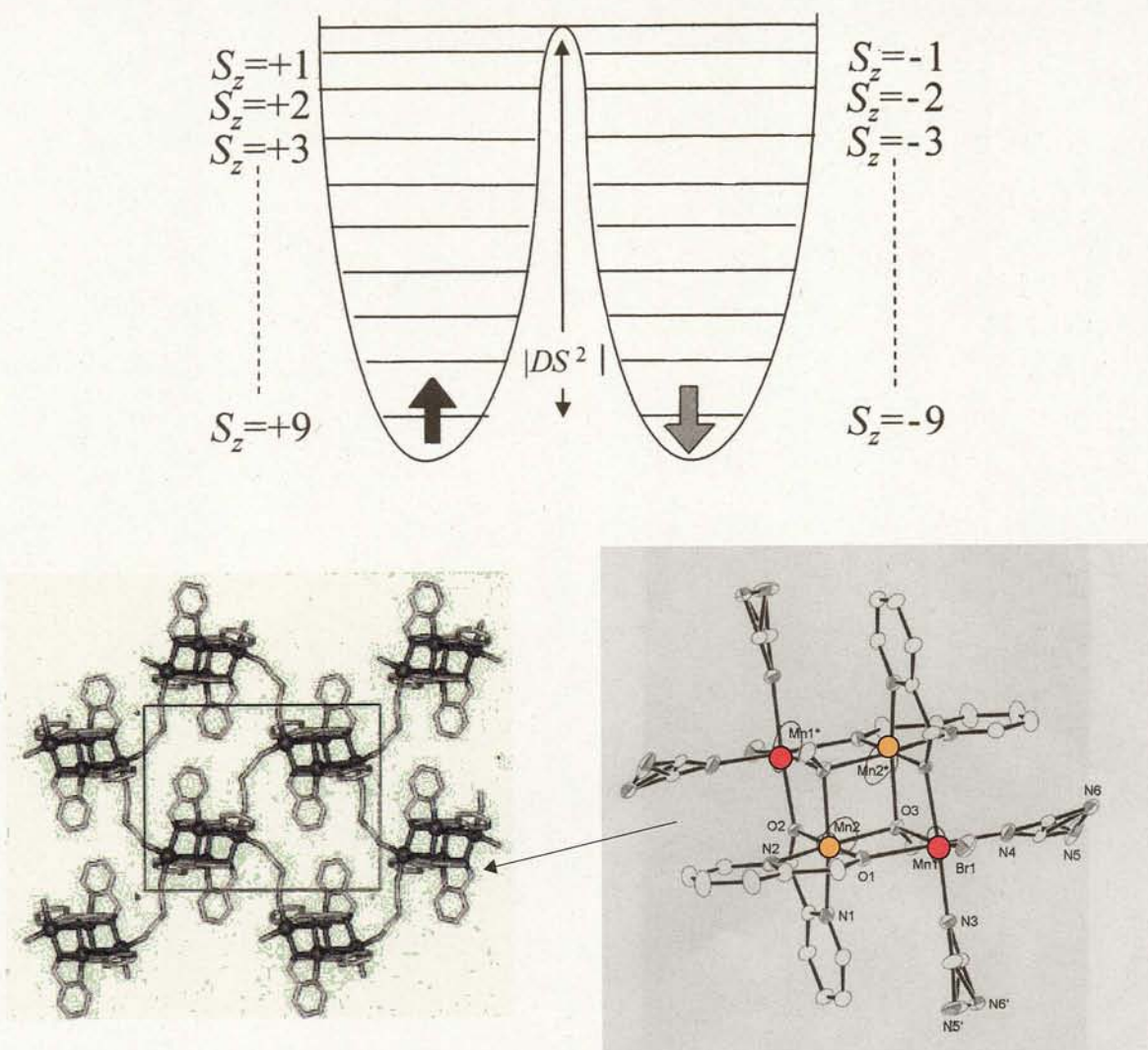


図1 単分子磁石におけるスピンのエネルギー準位の模式図（上図）。単分子磁石磁性体の構造ユニットと結晶構造。（H. Miyasaka et al., *JACS in press.*）

## 2. 実験

今回測定したのは、2次元の単分子磁石ネットワーク磁性  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$  という物質であり、合成は首都大学の宮坂らによって行われた。図1の下図に示したように、Mn原子を4個含むクラスターユニットを配位子を用いて連結した二次元の層状物質である。構造ユニットである  $\text{Mn}_4$  クラスターは  $S=9$  のスピンをもち、強いJahn-Teller歪による異方性のため50K以下の低温になるとスピン反転の凍結化傾向を示す。一方でスピン間の強い超交換相互作用によって互いクラスタースピン間に磁気的な相互作用が存在している。一般に分子性の化合物は溶液から析出させるため、大きな単結晶をつくるのは困難である。そのため、我々は、これらの物質の単結晶試料を用いて外部磁場制御下で微小単結晶カロリメトリーを行うような、自作の緩和型熱容量測定装置を用いた。1mm角程度の小型のチップ温度計と薄いフィルムヒーターを測定セルに用いているため、非常に微小な単結晶試料1 piece



で測定が出来ることがこの装置の特徴である。本測定に用いるような磁性材料であれば低温領域で大きなエントロピーがあるため、 $20\text{--}50\mu\text{g}$ 程度の微小結晶であっても十分に測定が可能である。また、磁性材料や超伝導材料のような磁性材料では、外部磁場などの方向に応じた物性の違いを検出することが重要であり、この種の単結晶測定ではそのような異方性測定も可能である。

### 3. クラスタースピンの長距離秩序形成

図2には、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ の熱容量の温度変化の様子を $C_p T^{-1}$  vs  $T$ のプロットで示した。ゼロ磁場下で約4.35Kに発散的な熱異常がみいだされ、相転移の存在を示唆している。ネットワークの構造ユニットである大きなスピンをもつ磁気クラスター間でつくられる反強磁性的な長距離秩序が比較的高い温度で形成されている。単分子磁石的な性質を示すいくつかのクラスター化合物で長距離秩序の形成が見出されているが、このように高い温度でしかも発散的なピークを与える例はあまりない。ネットワーク化したことによるスピン間の相互作用が協力現象的に

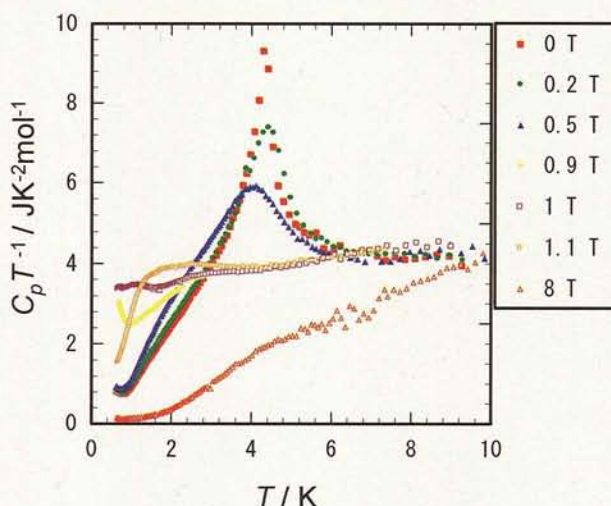


図2 2次元のネットワーク磁性体  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ の熱容量の温度、磁場依存性。

発現していると考えてよい。ピークの形状は対称的であり、2次元的なシート構造を反映していると思われる。この相転移はボーア磁子 $\mu_B$ の15倍程度の磁気モーメントが秩序化する劇的な相転移であるが、図2に示したように面に平行方向に磁場を入れることで、1 Tにも満たない磁場で簡単に抑制されてしまうことが明らかになった。Ising型のスピンであるためゼーマン効果に異方性があり、2次元面内のIsing軸に平行に磁場をいれるとゼーマン効果によるエネルギーの利得が生じ、秩序形成を抑制する。平行方向と垂直方向でピークの形の変化が異なるのは、スピン軸と磁場方向の関係で生じる異方性のためである。

### 4. スピン反転の凍結による非平衡状態へのクロスオーバー

磁気的な相互作用が比較的強い物質では相転移を示したが、同様の $\text{Mn}_4$ クラスターから形成される  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}(\text{CN})$  ではクラスタースピン間の相互作用 $J/k_B$ は一桁近く小さくなる。図3にこの物質の測定結果を示す。磁気的な相互作用による磁気相関の発達は低温まで抑えられ、測定した0.6 Kから8 Kの温度領域にはピークが存在しない。最低温度でみえる $C_p T^{-1}$ の上昇はより低温で秩序化転移がおこることを意味している。このような状態で磁場を印可すると、相転移のピークがわずかな磁場でブロード化し0.1 T, 0.2 Tのカーブで見られるような $C_p T^{-1}$ の大きな状態になる。この状態は、磁気的な相互作用が比較的強く存在し、秩序形成にむかう揺らぎの強い常磁性状態であると考えられる。一方で、温度の低下とともに構



成クラスター内のスピン反転が抑制され、スピン自身が個々のクラスターレベルで反転を起こせない状況が生じる。つまり、多体的な相関を持っている状態から温度の低下とともに個々のユニット内部の性質が大きく効いてきて、スピンの自由度の凍結がおこる。0.2 Tの熱容量が1 K付近から急激に低下しているのは、磁気相関をもっている平衡状態からスピン反転が凍結した非平衡状態へのクロスオーバーが起こっているということが出来る。スピン自由度の凍結する系としてスピングラスがよく知られているが、このような系では基本的には複数の相互作用が競合する場合やアモルファスのような不均一な場合におこる現象

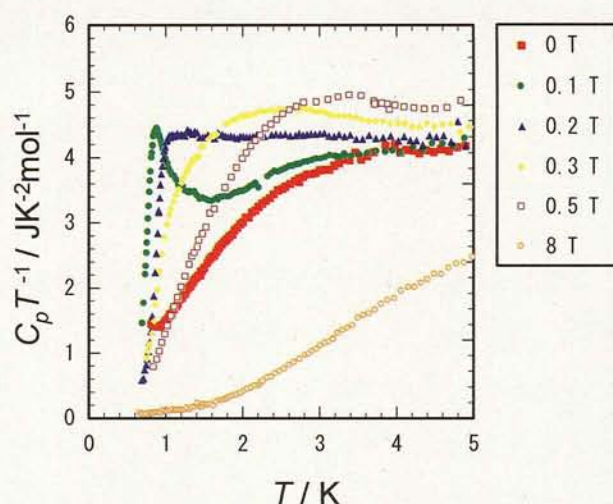


図3  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75 \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}(\text{CN})$  の熱容量の温度、磁場依存性。

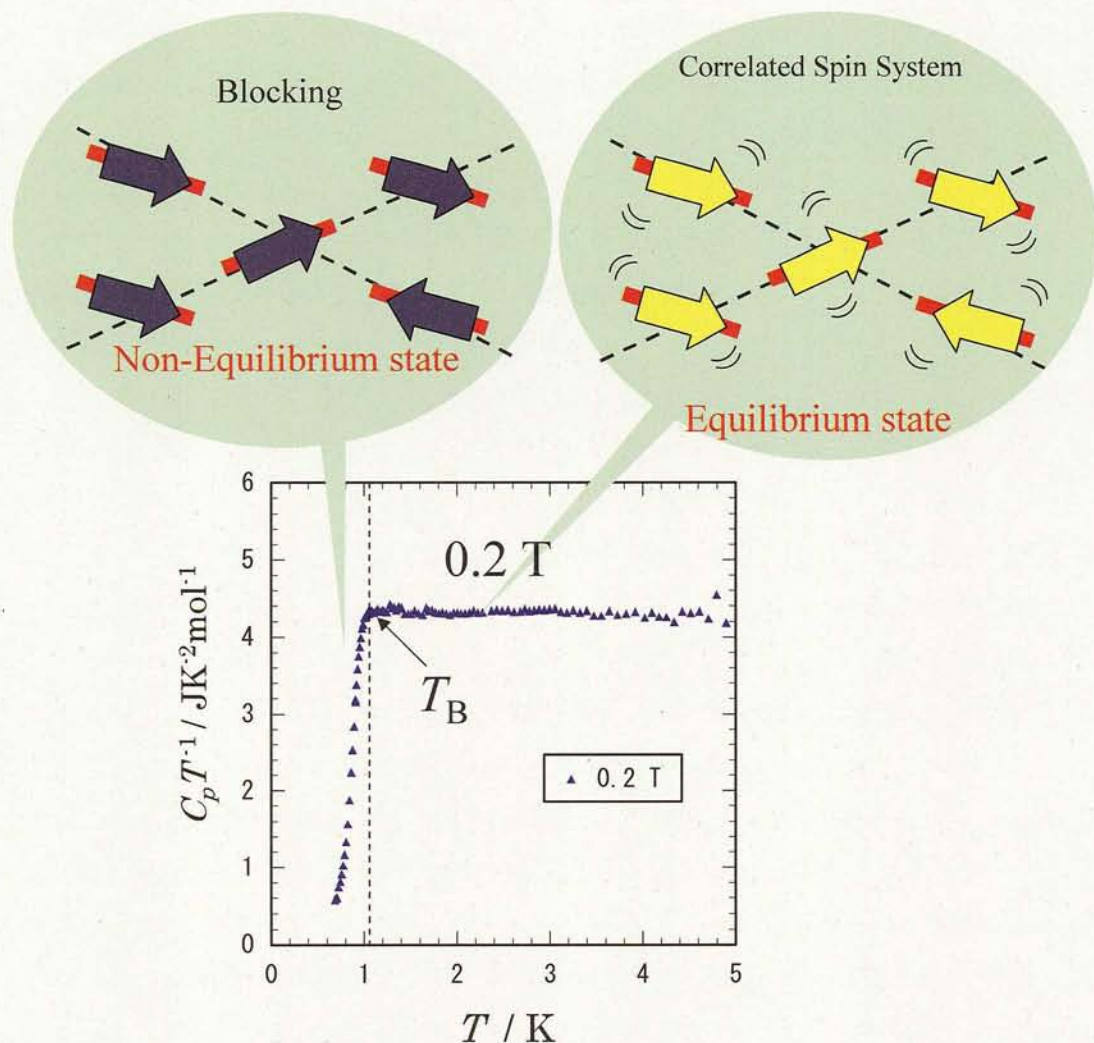


図4  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75 \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}(\text{CN})$  の0.2Tでの熱容量でみられるスピン反転の凍結現象

であり、今の系の凍結はどちらかという分子集合体での配向ガラスのような現象がスピンでおこったと考えることができる。構造的に均一な系でのスピン相関の阻害、反転凍結という意味で興味深い。この物質では、Ising軸の方向が2次元面からずれているなど解析が容易ではない問題はあるが、より詳細な磁場方向依存性を調べていく必要がある。

単分子磁石ネットワーク磁性体は、個々のスピン種の内部自由度と、相互作用による相関の発展という2つの自由度が変化するという意味で、マクロな現象まで含めても非常に興味深い。特に、今まで磁性体の中では比較的早いタイムスケールでおこる現象であったスピン反転が熱測定で現象の一端をとらえられるくらい遅いタイムスケールに広がっている点でも基本的な問題を議論できる場になるかと思われる。

本研究は、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業（CREST）の研究プロジェクト「量子ナノ磁石の創生」（山下正廣代表）により進められ、試料の合成は、首都大学東京の宮坂グループ、東北大院理の山下グループによって行われている。

## 参考文献

- [1] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, and C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12837 (2002).
- [2] H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, K. Sugiura, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **42**, 3509 (2003).
- [3] H. Miyasaka et al., *JACS* (2006) *in press*.