

単分子磁石ネットワーク磁性体の新規な熱物性



研究ノート

中澤 康浩*

Novel Thermodynamic Properties of Network Systems consisting of Single-Molecule Magnets (SMMs)

Key Words : Calorimetry, Single-Molecule Magnet, Entropy

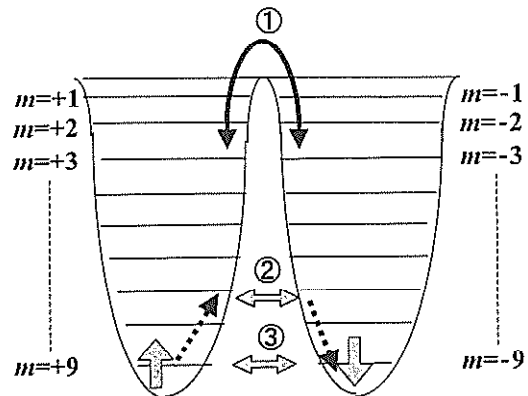
1. はじめに

カロリメトリーという測定手法は量子力学の誕生する前から存在する。J. P. Joule は19世紀のなかばに、機械的な仕事を温度上昇として検出する精密な実験を行って熱と仕事を関係づけ熱力学第一法則の基礎をきずいた。ナノテクノロジー全盛の現代でも、互いに相互作用しあう原子、分子のシステムを理解していくための基礎手法として、カロリメトリーは物質科学をはじめ、材料、医薬品、バイオなど様々な分野で幅広く用いられている。複数の原子、分子、あるいは電子がもつスピンや電荷、分子運動、振動などの様々な自由度がいかに相関しあうかを問題にするとき、そこには必ずエントロピー的な概念が必要になる。この種の情報を定量化して考えることができる点が、カロリメトリーの最もユニークな点であると言える。ここでは熱をつかって見たナノ磁性体の研究結果を紹介しながら、“ユニットがもつ個性”と“集団としての性質”の競合が顕著にあらわれた例を紹介する。磁性材料の文字通り“磁性”をクローズアップするだけでなく“エントロピー機能材料”としての可能性を考えたい。

2. 単分子磁石ネットワーク磁性体とは

近年, $Mn_{12}\text{-ac}([Mn_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)])$ など

の多核錯体クラスターがそれ自身、ナノスケールの磁石になっていることが見いだされ、Mn, Ni, Fe, Vなどの遷移金属元素を含むクラスター単分子磁石の研究が活発に行われている^{1,2)}。クラスター内部では複数の金属原子が比較的強い磁気的な相互作用で結合し、ナノサイズのクラスター分子内に $S=9, 10$ などの大きなスピンの存在している。また、遷移金属原子の強い軸異方性を反映してクラスタースピンの大きな異方性が生じる。この異方性エネルギーは、負の値をもつ D/k_B を使って DS^2 と書くことができる。従って各クラスター上のスピンのエネルギー準位は図1に示したように上向きと下向きスピンの



- ① : thermal activation
- ② : phonon-assisted quantum tunneling
- ③ : quantum tunneling

図1 単分子磁石におけるスピンのエネルギー準位と反転に対する異方性エネルギーの模式図。極低温になると2重井戸型ポテンシャルの障壁を熱活性的に越えることができなくなり、次第にスピン反転が阻害されていく。



* Yasuhiro NAKAZAWA
1962年8月生
1991年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了
現在、大阪大学・理学研究科・化学専攻、教授、理学博士、物性物理化学
TEL 06-6850-5396
FAX 06-6850-5397
E-Mail nakazawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

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、 $S_z = +m$ 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。 $|D|S_z^2$ と比べて十分に低い温度になるとスピン反転が凍結されるブロッキング現象が生じ、ナノ磁石特有の性質として現在幅広く研究されている。一方で、こうしたクラスター間に磁気的な相互作用をもたせネットワーク磁性体として組み上げると通常の磁性体とは異なった新しい側面も見えてくる可能性がある。最近、4核のMn錯体のうちで Mn^{2+} ($S=5/2$)と 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 $\{N(CN)_2\}$ 配位子を使って、鎖状に接合した1次元物質³⁾、もしくは2次元的、3次元的に配列させたネットワーク磁性体⁴⁾をつくる合成技術が宮坂(首都大学)、山下(東北大学)らのチームによって開発された。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強くしたり、弱くしたりすることが可能となっており、熱的な側面からも期待がもたれている。こうした試料の単結晶の熱容量測定を行った。

測定には、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1piece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20-50 μ 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電子機能材料では、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に関する測定も可能である。

3. ネットワーク系での長距離秩序形成と基底状態のクロスオーバー

図2には、 Mn_4 クラスターネットワーク物質① $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ ② $Mn_4(hmp)_4Br_2(OMe)_2\{N(CN)_2\}_2 \cdot 2THF \cdot 0.5H_2O$ ③ $[Mn_4(hmp)_4(pdM)_2\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2 \cdot 1.75H_2O \cdot 2Me(CN)$ の熱容量の温度依存性を示している。この三つの物質は①→③になるに従って、クラスター間の磁気的な相互作用が弱くなることが知られている。磁気的な相互作用が比較的強い①の物質では、ユ

ニットである磁気クラスター間での反強磁性的な長距離秩序が4.2 Kという比較的高い温度で形成されている。ボーア磁子 μ_B の20倍にも近い大きさの磁気モーメントがこの温度で反強磁性方向にそろおうという劇的な相転移である。磁気相互作用が少し弱くなった②の試料ではその転移温度が2.1 Kに低下しているが同様に秩序形成がおこる。ただしこの場合にはピークが非常にブロードになっている。③では1 K付近から $C_p T^{-1}$ が上昇し始めるのでさらに低温にシフトしていっていると考えられる。多くの磁性体ではスピンをもつ構造ユニットは原子や分子であり、そのスピン反転には大きなバリアがなく、転移温度より上の常磁性状態ではスピンは様々な方向を向いている。磁気相関はショートレンジの揺らぎとともに徐々に発達し協力現象的な相転移が生じる。一方、この物質ではクラスター内の巨大スピンの隣のクラスターとの磁気的な相互作用によって反強磁性的にそろおうとするが、磁気相関が発展していくはずの低温で、逆にスピンの反転がおこりにくくなり、相関の発展が阻害される。特に②、③の試料では相転移に関与するエネルギーレベルが一番エネルギー的に低いところにある $S_z = \pm 9$ の2重項だけになり、ユニット上でのスピン反転の障害が大きくなってくる。このことは、交流磁化率に顕著な周波数依

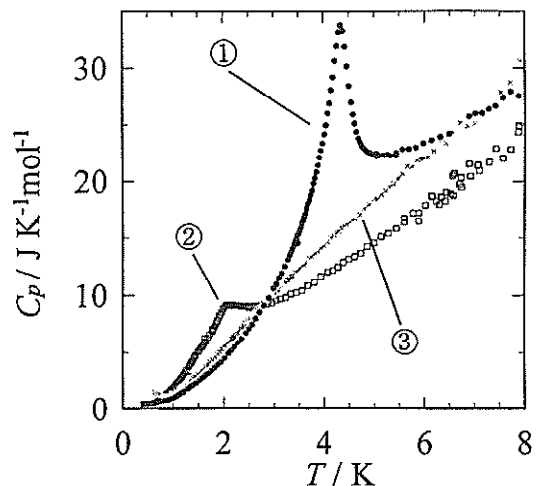


図2 2次元のネットワーク磁性体
 ① $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$
 ② $Mn_4(hmp)_4Br_2(OMe)_2\{N(CN)_2\}_2 \cdot 2THF \cdot 0.5H_2O$
 ③ $[Mn_4(hmp)_4(pdM)_2\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2 \cdot 1.75H_2O \cdot 2Me(CN)$
 の熱容量の温度依存性

存性があらわれ、秩序形成でありながら非常にゆっくりとしたダイナミクスを伴った現象がおきていることと矛盾なく理解できる。

図3は磁気相関が非常に弱い③の試料での熱容量の磁場依存性を示している。ゼロ磁場下で、 $C_p T^{-1}$ が低下する2-3 K付近より低温では最低準位の $S_z=9$ のエネルギーレベルだけを考慮して良い。先にも述べたように、低温に見える熱容量の上昇はさらに低温で長距離秩序が出来ていることを示している。この試料の緩和法で決めた C_p の値は試料サイズや測定の際の熱緩和時間の相違によって有意に違いが出てくるため平衡状態になるのに時間がかかっていることがわかる。1 K以下の低温現象であるためユニット内でのブロッキング効果がより顕著になっていると考えられる。さらに注目したい点は、ほんの僅かな磁場0.2 T程度で磁気熱容量の温度依存性が顕著に変化し、図3のように1 K付近で $C_p T^{-1}$ の急落現象がおこることである。これは、磁気相互作用が働いている集団効果のある状態から、単一クラスター

的な状態(ブロッキング状態)へ弱磁場で大きくクロスオーバーを起こしていることを意味している。このような基底状態のクロスオーバーが起こると、高いエントロピー状態と低いエントロピー状態を外部磁場によって制御できる可能性があり磁性材料の新しい側面として興味もたれる。

4. おわりに

巨大スピンのネットワーク磁性体の熱的な性質について述べてきたが、大きなスピン間での相転移現象、弱い磁場印加による劇的な変化など熱をプローブに大きな機能変化を検出できる点で興味深い。さらに磁場の方向依存性や、スピンの反転にとともなる大きな磁場偏極、スピン系のダイナミクスなど興味の方向はいろいろ広がっていく。サーマルプローブの特性を生かした物質の新しい側面を切り開いていきたい。

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。また熱測定は、東工大院理工の小國正晴先生との共同研究である。

参考文献

- 1) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Bivak, *Nature* 365, 141 (1993).
- 2) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, 410, 789 (2001).
- 3) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, and C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12837 (2002).
- 4) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, K. Sugiyura, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* 42, 3509 (2003).

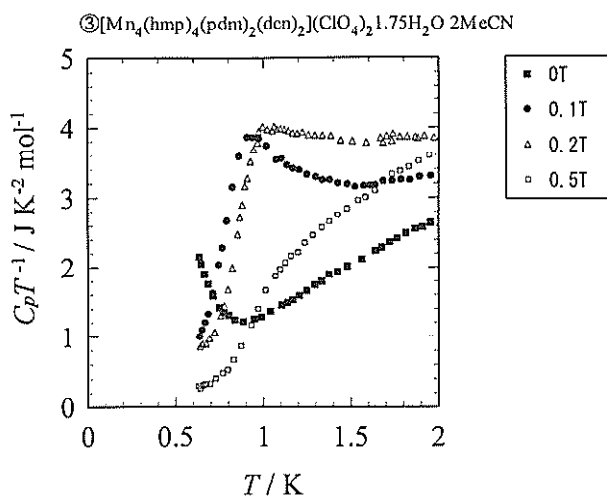


図3 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}(\text{CN})$ の極低温熱容量の磁場依存性。

