


 解説

ナノ磁石ネットワーク化合物の熱力学的性質

中澤康浩, 山下智史, 窪田 統

(受取日: 2009年1月9日, 受理日: 2009年5月8日)

Thermodynamic Properties of Coordination Networked Compounds of Nanometer-Sized Magnets

Yasuhiro Nakazawa, Satoshi Yamashita, and Osamu Kubota

(Received January 9, 2009; Accepted May 8, 2009)

Low-temperature thermodynamic measurements of single crystals of a series of $[\text{Mn}_4]$ networked compounds were performed by the thermal relaxation technique and the ac technique. These materials are constructed by chemical linking of single-molecular magnet (SMM) clusters through coordination bonds and have an intermediate character of SMMs and usual bulk magnetic materials. Each cluster possesses an $S = 9$ ground state with uniaxial anisotropy dominated by $D/k_B = -0.4 \sim 0.5$ K. Because of the existence of a superexchange interaction, J/k_B , between neighboring SMMs, the long-range correlations of large and anisotropic spins have been realized. We have also observed a curious magnetic-field-induced glass-like freezing of spin correlations at low temperatures. The extremely sensitive thermodynamic behavior against the magnetic fields and external pressures were observed by the heat capacity measurements under pressures and with magnetic fields.

Keywords: single-molecule magnet; metal complex; relaxation calorimetry; phase transition

1. はじめに

分子性化合物の磁気的性質に関する物性研究は、「分子磁性」という学術分野として、ここ20～30年の間に飛躍的に進展してきた。有機分子上にラジカルとして局在した π 電子や金属錯体のd電子といった軌道角運動量の小さい電子のスピンが、化学合成の手法によって様々な構造に配置され、分子性化合物に特徴的な柔らかい格子や、分子配列の異方性からくる低次元性、分子軌道に起因する各種の自由度と合わさり、多様な磁性を発現させる。1991年には純粋有機分子だけからなる強磁性現象が発見され、¹⁻³⁾その後、単分子磁石⁴⁾やキラル磁性体⁵⁾と分子性化合物ならではの新

しいタイプの磁性体が作られ、構造制御と磁性制御に関連する多様な研究が合成、物性の両側面から幅広く進められている。分子という広がりをもったユニット上の電子を問題にするため、合金や金属間化合物のような無機物質と比較するとソフトな磁性現象になり、強い永久磁石の作製や高集積化、高密度磁気メモリなどへの応用には厳しい側面があるが、一方で、構造的、機能的な多様性、現象の豊富な面でその有用性は大きい注目される。

Mn, Feなどのd電子スピンをもつ遷移金属を複数含んだ多核金属錯体クラスターは、クラスター内のスピン間の強い磁気相互作用によって結合し、原子が単独でいるのとは異なった特徴あるスピン状態を形成した分子磁性体である。

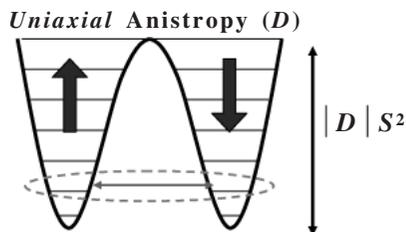


Fig.1 Schematic view of the energy scheme of single-molecule magnets. The energy levels of up spins and down spins are separated by the potential barriers determined by uniaxial anisotropy parameters.

クラスター全体としての合成スピンは金属の種類や価数、その組み合わせによって様々であり、また、酸化、還元によって多様な状態変化を起こすため、磁気特性だけでなく、生体機能、反応触媒、電池材料など様々な側面から注目されている。また、このようなクラスターの電子状態には、d電子間に働くクーロン相互作用に基づく電子相関の効果も加わり、強相関系としての興味もたれている。磁気イオン間の相互作用が強磁性的に働くと、クラスター全体の合成スピンは、量子数が10を越える大きさの高スピン状態が形成される。さらに、クラスターの構成イオンの中に強い軸異方性 D/k_B をもつ Ni^{2+} や Mn^{3+} などが存在すると、この軸異方性が、合成されたクラスタースピン全体の異方性にも反映されるようになる。このため、ナノメートルサイズの多核金属錯体クラスターを、N-S極をもつ1つの古典的なナノ磁石のように考えることができる。1分子レベルで磁石になっているため、このような金属錯体クラスターは単分子磁石と呼ばれている。^{4,6-7)} スピンを反転するためには、Fig.1に示したような、異方性による活性化エネルギー DS^2 を越えなければならない。低温領域になると長い緩和時間によって特徴づけられるダイナミクスが現れる。また、量子化されたスピン準位の間に大きな間隔が開くため、磁化、熱容量等に不連続的なステップが現れるのも特徴である。

このようなナノ磁石クラスターを、1つの構造ユニットと考え、それを空間的に連結することによって作られたナノ磁石ネットワーク型化合物は、新しいタイプの分子磁性体として興味深い。個々のユニットは、Fig.1に示したような二重井戸型ポテンシャルで特徴づけられる単分子磁石の性質を強く保持しているが、それが互いに相互作用することで単分子磁石同士の集団効果が現れる。個々のユニットがもつスピン自由度や異方性と、集団系として本質的な多体的相互作用の両方が同じエネルギースケール、時間スケールで現れるため、両者の競合で生じるこの物質の二面性をうまく制御することにより、新しい性質を引き出せるこ

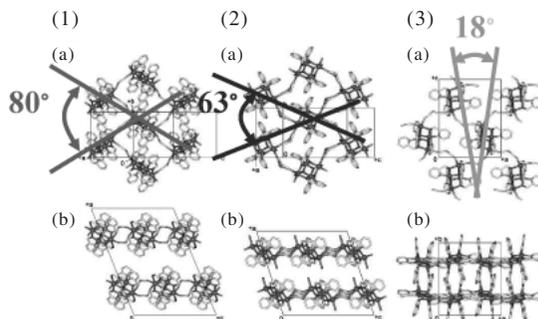
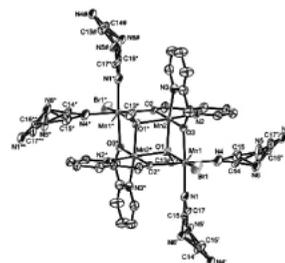


Fig.2 (a) Molecular structure of Mn_4 cluster unit. The unit is consisting of four Mn ions located on the cubane structure. (b) Two-dimensional arrangement of the Mn_4 sheets of (1) $[Mn_4(hmp)_4(pdmm)_2\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2 \cdot 1.75H_2O \cdot 2MeCN$, (2) $[Mn_4(hmp)_4Br_2(OMe)_2\{N(CN)_2\}_2] \cdot 2THF \cdot 0.5H_2O$, (3) $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$.

とが期待される。

熱的な測定は、温度計測の精度で物質のエネルギー状態を調べることができる実験手法である。また、分子がもつ様々な自由度の秩序化過程に関する情報をエントロピーとして定量的に捉えることができる手法である。特に、低エネルギー領域において有用であり、低温での相転移、励起構造の探索やその理解に力を発揮する。^{8,9)} 分子レベルの自由度をもちながら集合体としての側面をもつような上記のネットワーク型化合物の研究を行うには、熱的な測定は極めて有効である。以下、熱力学的な測定を通して明らかにしたナノ磁石ネットワークの特徴について紹介する。

2. Mn_4 ナノ磁石ネットワーク系化合物

単分子磁石を連結したネットワーク磁性体の代表例として、 Mn_4 という単分子磁石構造を基本骨格としたものが知られている。この物質は、東北大学の宮坂、山下、ボルドー大学のCléracらによって開発されたものであり、Cubane骨格の単分子磁石である Mn_4 クラスターを構成ユニットにもち、それがジシナミド配位子によって空間的に連結されたネットワーク構造が構成されている。クラスター間に相互作用のない零

次元の物質から三次元系まで、様々な構造に配列させることができる。^{10,11)} この中で、クラスターを二次元のシート状に連結させた化合物である $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{hmp} = 2\text{-hydroxymethylpyridinate}$), $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ ($\text{pdm} = \text{pyridine-2,6-dimethanol}$) は、同じ構造の Mn_4 クラスターを基本骨格として、置換基の相違によりクラスター間の相互作用がわずかに異なることで物性が変化する物質群である。Fig.2 に示したものが、単位構造である Mn_4 ユニットと上述の3つのネットワーク磁性体のシート構造である。 Mn_4 クラスターは Mn^{2+} と Mn^{3+} のそれぞれ2つの Mn スピンが強磁性的に相互作用し、 $S = 9$ の高スピン基底状態を形成している。また、図に示した方向にスピンの異方性軸が存在している。異方性パラメータは $D/k_B = -0.4 \sim 0.5$ K 程度の値になるため、活性化ポテンシャルは約40 K 程度になる。そのため低温領域でのスピンの反転は熱励起型の機構では起こりにくくなり、主としてフォノンなどの格子系との結合を通して起こることになる。一方、ユニット間の磁気相互作用 J/k_B は結合に用いる配位子を通じた交換相互作用によって支配されることになり、結合の角度によって変化する。

宮坂らによって報告されている磁化測定、交流磁化率等の測定から、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ では Mn_4 クラスター間の相互作用が殆どなく孤立系に近いと考えられるが、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ は $J/k_B = -0.007$ K, $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ は $J/k_B = -0.016$ K と、順番に磁気相互作用が大きくなり、低温になるとクラスター間での磁気相関が発展する。¹²⁾ クラスターとして空間的に広がっているため J/k_B の絶対値は小さいが、 S の値も大きいので、磁気的な相互作用は大きくなり、数K 以上でも磁気協力現象が現われることになる。

3. 緩和法による熱容量測定

熱容量の測定には、我々の研究室で開発した、微小単結晶で絶対値測定が可能な緩和型熱容量測定装置を用いた。^{13,14)} Fig.3 にその構造の概略図を示している。緩和法では、熱浴から弱く熱的にリンクされた試料ステージに単結晶を貼り、試料ヒーターで加熱し、温度差を付けた状態から熱浴の温度に向けて緩和させたときの時定数から熱容量を算出する。極低温での測定の場合は、試料の熱容量が小さくなり緩和時間が短くなるので、熱的なリンクを弱くするために13 μm 程度のコンスタンタン線を用いた。熱浴部は、³He 冷凍機用のものは無酸素銅で作成し、希釈冷凍機用の極低温用セルは材料の核ショットキーの寄与を小さくするため銀製にしている。温度計測には、低温、強磁場

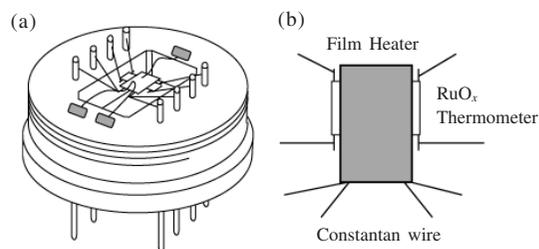


Fig.3 Schematic illustration of (a) the thermal relaxation calorimetry cell and (b) the sample stage.

下でも使用可能な KOA 社の酸化ルテニウムチップ抵抗体 (室温 1 k Ω) を用い、この抵抗とフィルムヒーターから Fig.3(b) のような試料ステージを構成した。この試料ステージに60 ~ 150 μg 程度の単結晶試料1個もしくは数個をアピエゾンN グリースでステージに貼り付け、二次元平面が磁場に対して垂直になる配置で測定を行った。アピエゾンN グリースと試料ホルダーのバックグラウンドを測定しておく、試料をつけた状態で測定した熱容量から差し引くことで試料のみの熱容量を決定した。秩序形成の有無を議論するため最低温度100 mK の極低温領域までの実験を行った。

4. 単分子磁石スピンの長距離磁気秩序形成とガラス化

Fig.4 は、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ の熱容量を $C_p T^{-1}$ vs T のかたちでプロットしたものである。 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ では、それぞれ4.35 K, 2.03 K に磁気秩序形成を示す熱容量ピークが観測された。^{12,15)} クラスター間の相互作用によって、磁気相関が長距離に達し、秩序形成がなされていることを示しており、交流磁化率のデータでも同じ傾向が示される。これは、ナノレベルのクラスター上に15 μ_B 程度の大きな磁気モーメントが存在し、それがクラスター間で相互作用することによって生じる相転移である。 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で熱容量のピークがブロードになっているのは、Fig.2 に示したように二次元面内の Ising 軸の方向が二方向あるため、磁気的な相互作用にフラストレーションの効果が生じ、スピン間の相関が十分に発達せず、短距離的な秩序形成の要素が強いためと思われる。実際、この状態は秩序化が起きているとはいえ、交流磁化率の信号には大きな周波数依存性が観測されている。完全に静的な秩序ではないことがわかっている。 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ とは異なり磁気的な粘性

のあるような状態ができているとすることができる。 Mn_4 クラスタ間に配位子による化学的な連結はあるが磁気相互作用が非常に小さく、Fig.4 に示した温度領域では秩序形成を起さなかった $[Mn_4(hmp)_4(pdm)_2\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2 \cdot 1.75H_2O \cdot 2MeCN$ を希釈冷凍装置によって極低温まで冷却し、熱容量の測定をすると、380 mK 付近に磁気相転移による熱容量のピークが存在することが明らかになった。 Mn の核熱容量によるショットキー熱容量を除くとピークのエントロピーはほぼ $R \ln 2$ に近くなり、縮退していた基底状態の $S_2 = \pm 9$ による相転移と考えることができる。¹⁶⁾

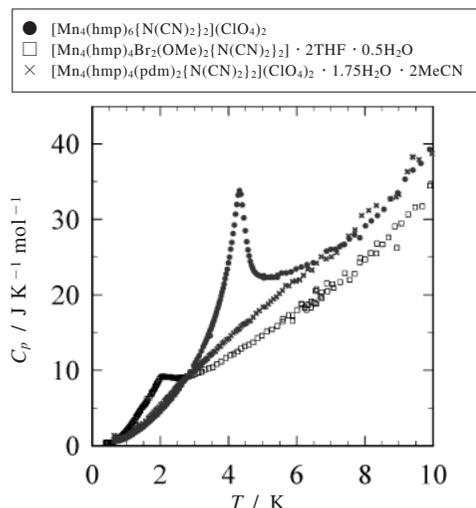


Fig.4 Temperature dependences of the heat capacity of Mn_4 coordination networked compounds.

子熱容量を評価し、それを差し引くことで相転移に伴うスピンエントロピーを計算することができる。 $[Mn_4(hmp)_4Br_2(OMe)_2\{N(CN)_2\}_2] \cdot 2THF \cdot 0.5H_2O$ の場合、磁気相転移点において約 $3.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、約 4 K で $R \ln 2$ に達することから、相転移に関係するエントロピーはほぼ $R \ln 2$ 程度であると考えてよい。一方、 $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ については、TN で約 $6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に達し、基底二重項だけでなく励起状態も磁気相転移に関与していることがわかった。 $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ ではスピン反転に関与するエネルギー準位の数が多くなり、スピン相関の発達が良いなるためだと思われる。熱容量のピークが $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ の場合に発散的になっているのは、この相関の発達が長距離に及び、通常の磁性体の相転移のようになっているためである。

$[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$, $[Mn_4(hmp)_4Br_2(OMe)_2\{N(CN)_2\}_2] \cdot 2THF \cdot 0.5H_2O$ の二次元シートに平行な方向に磁場を印加すると、両物質ともにピークが僅かな磁場で急速にブロードになっていく。大きな S_2 をもつ場合、僅かな外部磁場印加によるゼーマン分裂によって2つの準位間にエネルギーの差が生まれ、相転移が抑制されてくることになる。一般に、Ising スピンに平行な方向に磁場をかけると大きなゼーマン効果が生じるが、垂直な方向に磁場を印加するとゼーマン効果は生じない。そのため、 $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ のようなスピン軸が二次元シート内でそろっている物質において面内の様々な方向から磁場を印加する実験を行うと、Fig.5(b) に示すようになる。1 T の磁場を Ising 軸に平行な方向にかけるとシャープな磁気相転移が完全に消失しており、垂直に近い方向にかけるとかなりはっきりと熱異常のかたちで残っている。磁場の大きさだけでなく、方向によって熱容量、従って、エントロピーの温度依存性が大きく異なるのは、このような

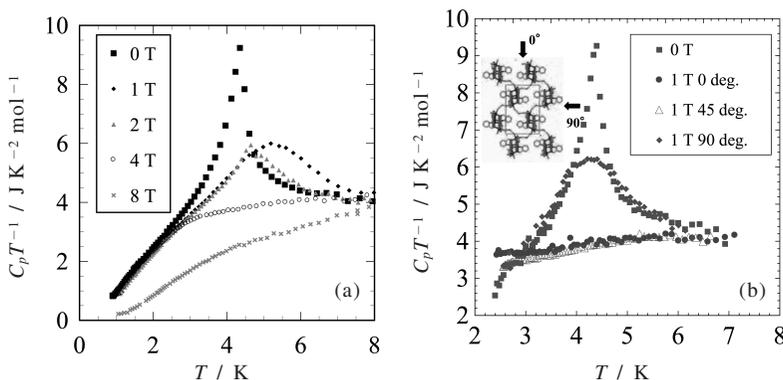


Fig.5 Temperature dependence of heat capacity of $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ obtained under magnetic fields applied with (a) out-of plane configuration and (b) in-plane configuration.

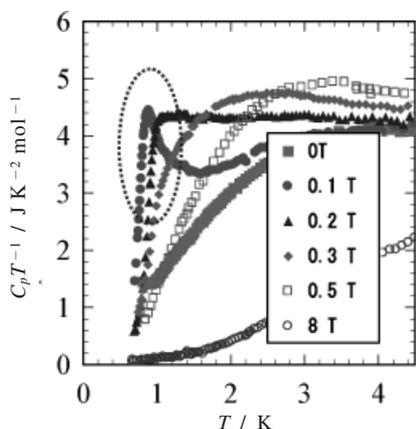


Fig.6 Temperature dependence of heat capacity of $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ obtained under magnetic fields applied with out-of plane configuration. The dotted circle demonstrates the appearance of glass-like freezing of spin correlations.

Ising 系ならではの特徴である。 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ の磁場中での熱容量の温度依存性を **Fig.6** に零磁場下のデータと併せてプロットする。1 T 以上の強い磁場を印加した場合、ゼーマン効果によりショットキー熱容量自体が変化するため、2 K 付近にあったショルダー構造がつぶれていく。0.1 T, 0.2 T という弱い磁場領域では、零磁場下で存在していた低温のエントロピーが高温側に大きくシフトしている。さらに興味深いことに、この弱い磁場領域において、約 1 K で $C_p T^{-1}$ の急激な低下が見られる。これは磁場印加下でスピン反転がある程度の大きさをもつクラスター内で凍結して自由度を失う一種のガラス化現象が起こっていることを意味している。零磁場下での熱容量測定を希釈冷凍機を使ってより低温領域まで拡張していくと、約 380 mK に磁気相転移の大きなピークが現れる。原子核の寄与をショットキー熱容量として差し引き、そのエントロピーを評価すると、ピーク近傍ではほぼ $R \ln 2$ 程度になる。縮退していた基底状態の $S_z = \pm 9$ による相転移が非常に弱い磁気相互作用によって極低温で秩序化したものと思われる。ところが、ピークは弱磁場によって抑制され、0.1 ~ 0.2 T ではかなりの分のスピンエントロピーが残余エントロピーとして凍結していることがわかる。¹⁶⁾ このことは、**Fig.6** に示した熱容量の急落現象をガラス化と考える根拠となっている。また、この試料の場合、1 K 以下の温度領域で、温度の緩和とカーブの解析によって求められた時定数に時間依存性が見られる。十分に長い緩和時間ととってゆっくりと緩和させればそのカーブから決めた熱容量は正しい値になるが、短い時間で

緩和の時定数は必ずしも正しい熱容量を与えていない。これは、この物質のスピン系の熱伝導に非常に長い成分が存在することを意味しており、非平衡現象が出現することと矛盾なく理解できる。^{12,16)} スピン系の非平衡凍結現象はスピングラスとしてよく知られている。スピングラスは複数の相互作用が競合したり、構造的に乱れたアモルファスのような磁気系で、フラストレーションによって秩序構造を形成することができない系が非平衡状態に凍結する現象である。零磁場で秩序化を起こす構造的に乱れない本物質のような系で、磁場をかけることでこのような非平衡凍結が起こるのは、異方性が強く、外場の方向と大きさに敏感なユニットを連結したネットワーク系ならではの特徴である。¹⁶⁾ 僅かな外部磁場制御によってこのような現象が誘引されることを考えると、外部磁場の ON/OFF によってエントロピーの大きく異なる両者の状態を制御することが可能であり、断熱消磁などの磁気冷凍などの手法に応用できる可能性があることを示している。^{17,18)}

5. 圧力下の熱容量

前節までに、磁場の大きさや方向によってクラスター上の合成スピンのゼーマン分裂により生じる熱容量の変化を見てきた。この Mn_4 ネットワーク化合物は、磁場だけでなく、外部から圧力を加えることによってもネットワーク間の磁気的相互作用が変化する。そのことを使って、圧力印加によって単分子磁石的な性質とバルク磁石的な性質の間を変化させることができる。2.03 K で相転移を示す $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ は加圧によって、一度、ネットワーク間の相互作用が抑えられ単分子磁石的になり、その後バルク磁石的な側面が強くなり転移温度が上昇することが九工大の美藤らのグループによる高圧下での磁化率測定によって報告されている。²¹⁾ 圧力印加によってジシアノアミドアニオンの配位角度が変化するため磁気相互作用の大きさが制御でき、相転移挙動が変化するためであると思われる。このような現象の詳細を熱力学的な測定によって調べるため、圧力下での分子性化合物の微量試料の熱容量測定を行うための技術開発を行った。

測定手法としては Be-Cu クランプセルを用いた交流熱容量測定を用いた。緩和法で用いる酸化ルテニウムの温度計は圧膜構造であるため圧力印加しても破壊されず、再現性のある圧力特性を示す。そのため、この酸化ルテニウムチップの極微温度計 (0.6 mm × 0.4 mm, 厚さ 0.3 mm) を用い、四端子計測した抵抗成分の周期的加熱による振動を Lock-in アンプによって位相検波する方法で、100 μg の分子性磁性体の相転移挙動を捉える実験を行った。圧力媒体としては、低温圧力下測定でよく使われるダフニオイルを用いた。**Fig.7** に、測定に用いた装置の概略図を示してい

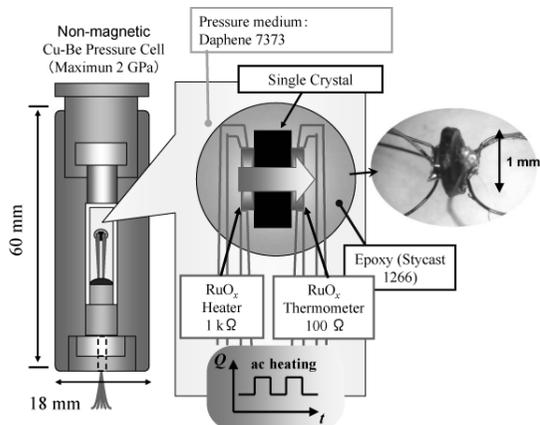


Fig.7 Schematic illustration to explain the ac-calorimetry method under pressures. Single crystal of Mn_4 networked compounds are set in the Cu-Be clamp type pressure cell using small ruthenium oxide resistance chips.

る。¹⁹⁾ 簡便なクランプセル内で分子性化合物のような結晶の圧力下の相転移が可能であれば、絶対値を直接見積もることは難しくても、その相転移を調べることができる。現時点では磁気相転移のような大きな熱異常を調べているが、将来的には圧力下でのチップの温度較正と熱系のシミュレーションなどを行って熱流の評価をすることにより、絶対値評価や微細な熱異常の検出、金属の電子熱容量係数などの測定へと発展させていきたいと考えている。**Fig.8**, **Fig.9** に示したのは、4 K 付近に長距離的な相転移を示す $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ と 2 K で秩序形成を示す $[Mn_4(hmp)_4Br_2(OMe)_2\{N(CN)_2\}_2] \cdot 2THF \cdot 0.5H_2O$ の圧力下での熱容量である。縦軸に対しては上述したように絶対値を直接求めることは難しいが、2 T の磁場中のデータを差し引くことにより、その変化分を緩和法の測定結果を用いて絶対値を求めている。交流法による相転移測定ではあるが、ピークの形状などは緩和法で測定した形を再現している。もともとシャープな相転移を示した $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ では、**Fig.8** のように 0 GPa から 0.56 GPa, 1.1 GPa と圧力を増していくにつれてピーク温度が上昇していく傾向が見てとれる。1.1 GPa 印加してもピーク形状は全くブロードにならず、単結晶での圧力下熱測定が静水圧性よく実現していることがわかる。また、この状態で磁場を印加すると、常圧下の場合と同様に弱い磁場でピークが簡単につぶれていく。このような相転移温度の上昇は、分子間の距離が短くなることによって磁気的な相互作用が強くなり、 T_N が上がることで理解でき、典型的な磁性体の振る舞いである。 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ など圧力下での断熱法による反強磁性体の熱測定データと本質的には同様である。²⁰⁾

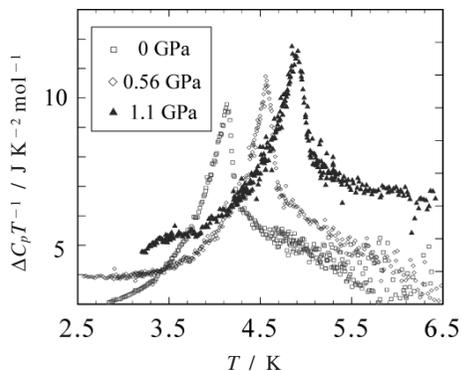


Fig.8 Temperature dependence of the heat capacity of $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ obtained under various pressures.

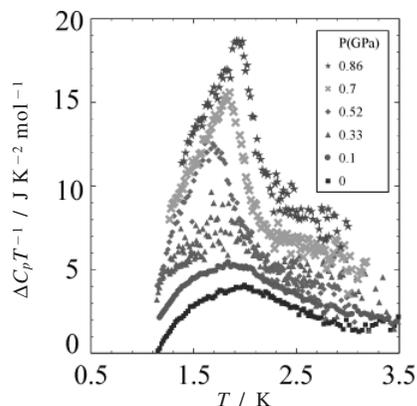


Fig.9 Temperature dependence of the magnetic heat capacity of $[Mn_4(hmp)_4Br_2(OMe)_2\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2 \cdot 2THF \cdot 0.5H_2O$.

一方、本質的にブロードなピークを示す $[Mn_4(hmp)_4Br_2(OMe)_2\{N(CN)_2\}_2] \cdot 2THF \cdot 0.5H_2O$ の振る舞いは多少異なる。熱容量のピークは圧力によって低温側に抑制され、さらにブロード化する傾向が見てとれる。**Fig.9** に示したように、0.52 GPa 程度でピーク温度が 1.7 K 程度まで抑制されるが、ここからさらに加圧していくと、再度回復し比較的シャープになりながら上昇していく様子が見られる。 $[Mn_4(hmp)_6\{N(CN)_2\}_2](ClO_4)_2$ でピークが全くブロードにならず、圧力に対して直線的な相転移温度の上昇が見られたことから、低圧領域での抑制は実験上の問題ではなく本物質のもつ本質的な特徴であると考えられる。この傾向は、美藤らによって報告された高圧下での交流磁化率と矛盾なく理解することができる。²¹⁾ ピークの形や温度は変化しても、エントロピー的にはほぼ元の $R \ln 2$ を維持

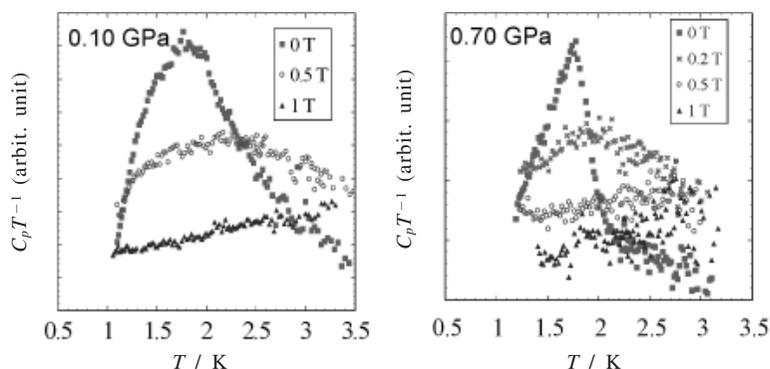


Fig.10 Magnetic fields dependence of the heat capacity peak studied under 0.10 GPa, and 0.70 GPa.

していることから、圧力印加によって磁気的な相互作用のネットワークの中に変化が生じ、0.52 GPa以下では不均一な状況ができていと考えられる。そこで、この圧力下での測定を磁場を組み合わせたかたちで行ったのがFig.10である。圧力下で結晶の方向を厳密に制御することは困難であるが、本実験では磁場がこの試料のb軸とほぼ平行方向になるように配置している。0.70 GPaという高圧側でピークがシャープになった試料では0.5 Tという磁場でほぼピークが消失している。ところが0.10 GPaのプロードなピークになる領域では0.5 T程度でもプロードにピークが残っている。この変化はネットワークを構成する単分子磁石ユニットのスピンの軸の方向の変化として考えることができる。すなわち、弱圧領域では面内にあるスピン軸は二方向に向いているが、圧力をかけていくと圧縮が等方的に起こるのではなく、その異方性軸がb軸方向にそろっていく方向に変化していき、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ のように強い磁場方向異方性をもつ熱容量の振る舞いになることが考えられる。0.52 GPaという圧力は、両者の軸がほぼ直交し、Isingスピンの秩序が形成されにくい一種のフラストレーション状態にあるように思われる。長距離的な秩序を形成しにくいこの状況では短距離的な揺らぎが大きくなり、磁気的な粘性効果のようなものを作りだし、それが交流磁化率の周波数特性などの現れてくるものと思われる。先にFig.6で説明した磁場誘起のガラス化現象もこのIsingスピン系でのフラストレーションと関係していると考えられる。

6. まとめと展望

単分子磁石を磁性スピンの構造単位として連結したネットワーク磁性体の熱力学的な性質を中心に紹介してきた。この物質では、単分子磁石という内部自由度を豊富にもつような磁気ユニットに相互作用をもたせることによって、ユニットとしての特徴を失うことなく集団系としての特徴を引き出すことに成功している。分子レベルで設計した機

能ユニットを構造的に積み上げる集積型金属錯体の面白さが現れていると言ってよい。そのような物質の物性研究には、単結晶試料を使い、磁場の方向や大きさ、圧力などを制御した条件下での熱的な測定が非常に有効である。熱的な測定のもつ定量性の高さとエントロピー評価が可能である特徴は、今後も集積型金属錯体の分野で欠かすことができない手法であると考えられる。

謝 辞

本研究は、CRESTプロジェクト「量子ナノ磁石の創生」を通して、東北大学理学研究科化学専攻の宮坂 等准教授、山下正廣教授、中田一弥博士との共同研究で行われた。試料合成面でお世話になった上記グループに深く感謝いたします。また、研究の初期にご協力くださった東京工業大学理工学研究科の小園正晴教授と藤崎達矢君に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 401 (1991).
- 2) M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, and Y. Maruyama, *Chem. Lett.* **20**, 1225 (1991).
- 3) Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **46**, 8906 (1992).
- 4) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, and R. Sessoli, *MRS Bull.* **25**, 66 (2000).
- 5) H. Higashikawa, K. Okuda, J. Kishine, N. Masuhara, and K. Inoue, *Chem. Lett.* **36**, 1022 (2007).
- 6) D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).

- 7) E. Coronado, F. Palacio, and J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2570 (2003).
- 8) L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **50**, 947 (2001).
- 9) 徂徠道夫, 相転移の分子熱力学, 朝倉書店 (2007).
- 10) H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, and R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 707 (2004).
- 11) H. Miyasaka and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 399 (2007).
- 12) H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, and R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3770 (2006).
- 13) 実験化学講座 第5版 6.温度・熱・圧力, 4.2.2 緩和法, 日本化学会編, 丸善 (2005).
- 14) *Comprehensive Handbook of Calorimetry & Thermal Analysis*, Edited by M. Sorai, John Wiley & Sons, 2.2.3 Heat Capacity Calorimetry by Relaxation Method (2004).
- 15) T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, L. Lecren, and H. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 104602 (2007).
- 16) S. Yamashita, T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, and M. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 073708 (2008).
- 17) 中澤康浩, 生産と技術 **57**[4], 59 (2005).
- 18) 中澤康浩, 大阪大学低温センターだより **134**, 5 (2006).
- 19) O. Kubota and Y. Nakazawa, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 053901 (2008).
- 20) M. Wada, K. Takeda, A. Ohtani, A. Onodera, and T. Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3188 (1983).
- 21) M. Ogawa, M. Mito, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, K. Nakata, M. Yamashita, and H. Miyasaka, *J. Magn. Mater.* **310**, e489 (2007).

要 旨

単分子磁石は、大きな量子数と軸異方性をもつ多核金属錯体クラスター化合物である。その物性は大きな異方性の高い磁気モーメントと、磁化・熱容量等の熱力学量の不連続的なステップ、さらにはスピン反転の長い緩和時間によって特徴づけられる。本稿では、このような特異な磁気的性質をもった単分子磁石をシート状に連結することによって作った二次元ナノ磁石ネットワーク型化合物の熱力学的な測定を行い、単分子磁石がナノサイズの磁石としてもつ個々の特性と、互いの相互作用を通じた集団効果について行った研究結果を紹介した。最初に、緩和法による100 μg 程度の単結晶を用いた熱測定を通して、 $S = 9$ の巨大なス

ピンネットワーク系で生じる劇的な相転移の特徴とそのミクロな機構の解明、さらに磁場の大きさや向きによって大きく変化する熱的な挙動を報告した。さらに、単分子磁石のスピン反転に対するポテンシャル障壁の効果と、連結したユニット間での容易軸方向に関する幾何学的フラストレーションが重なり、弱磁場領域で熱容量の急落を伴う非平衡凍結現象が起こることを見出した。また、単結晶試料に対して圧力下での交流熱容量を測定することで、競合する相互作用のバランスによって決まっている様々な磁気的狀態間を圧力によってチューニングした例についても紹介した。磁場、圧力下での熱的な測定は、ナノ磁石ネットワーク系の外的な環境に敏感な側面を、エントロピーを通して観測することができ、こうした化合物の磁性体としての新しい側面を掘り下げのに有効な測定手法である。



中澤康浩 Yasuhiro Nakazawa
大阪大学大学院理学研究科化学専攻,
Graduate School of Science, Osaka
Univ., TEL.&FAX 06-6850-5396, e-
mail: nakazawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 固体物性, 分子性導体
趣味: スポーツ, 散歩, 読書



山下智史 Satoshi Yamashita
大阪大学大学院理学研究科化学専攻,
Graduate School of Science, Osaka
Univ., TEL. 06-6850-5397, FAX 06-
6850-6797, e-mail: sayamash@chem.sci.
osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 低温熱測定, フラストレー
ト系
趣味: 食べ歩き



窪田 統 Osamu Kubota
大阪大学大学院理学研究科化学専攻,
Graduate School of Science, Osaka
Univ., TEL. 06-6850-5397, e-mail:
osamu-kubota@agc.co.jp
研究テーマ: 高圧下熱測定
趣味: 水泳, 美味しいものを食べるこ