

解 説

単一分子磁石の磁化反転緩和と熱測定

中野 元裕

大阪大学 大学院理学研究科 附属構造熱科学研究センター

(受取日 : 2014 年 6 月 25 日, 受理日 : 2014 年 7 月 7 日)

Calorimetric Examination of Single-Molecule Magnets Focusing on Magnetization Reversal Relaxation

Motohiro Nakano

Research Center for Structural Thermodynamics, Graduate School of Science,
Osaka University

(Received June 25, 2014; Accepted July 7, 2014)

Recent studies on heat capacity calorimetry of nanomagnets including single-molecule magnets are reviewed. Single-molecule magnet is the name of paramagnetic molecules showing superparamagnetic behavior and blocking of magnetization reversal despite the absence of magnetic long-range order. Heat capacity calorimetry plays an important role in the characterization of this class of nanomagnets, not only for determination of spin energy levels and magnetic anisotropy but also for confirming the absence of magnetic long-range order. In another view, single-molecule magnets serve as a playground for the demonstration of *kinetic* selection rule dominating thermal excitations, thanks to an additional control parameter of external magnetic field which can open/close relaxation channels relating to transverse or longitudinal manner of application. Related nanomagnets covering single-chain magnets and antiferromagnetic spin rings are also discussed. The Zeeman-split spin levels of the latter show avoided crossings due to the off-diagonal matrix elements of magnetic anisotropy, and it is revealed that heat capacity calorimetry is useful for understanding such level systems.

Keywords: single-molecule magnet (SMM), single-chain magnet (SCM), antiferromagnetic spin ring, magnetization reversal, heat capacity calorimetry, frequency-dependent calorimetry.



中野 元裕
Motohiro Nakano
E-mail: moto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

単一分子磁石 (single-molecule magnets, SMM) は常磁性金属錯体の一群で、低温で分子磁化の反転頻度が低くなり、極端なケースでは観測時間スケールで反転が凍結して、磁気的な長距離秩序をもたないにもかかわらず磁気ヒステリシスを示すに至る。¹⁻⁴⁾ 一言で表すと、「分子サイズの永久磁石」であり、磁気記録の高密度化や量子コンピューターの演算キュビットとしての応用に興味をもたれ、1990年代以降、精力的に研究されてきた。その多くは複数の遷移金属イオンが架橋配位で結ばれた多核錯体で、架橋を通じた交換相互作用で各イオン上のスピンの結合し、大きな合成スピン (分子磁化) を形成している。

SMM として発現するためには、ふたつの要件を満たすことが求められており、そのひとつ目は上で述べたように合成スピンの大きさが大きく、古典的なベクトルとして振る舞うことである。これは合成スピン量子数 S が小さい場合、量子ゆらぎ (トンネル効果) が分子磁化を容易に反転させるため、永久磁石として磁極を保持できないことに由来する。もうひとつの要件は、分子磁化が「容易軸型」の磁気異方性を有し、この異方性からなるエネルギー障壁が反転を抑制する効果をもつことである。異方性エネルギー障壁が一軸性ゼロ磁場分裂パラメーター D を用いて $U_{\text{eff}} = D(S_z)^2$ (S_z は合成スピンの Z 軸成分) と表現されることから、この要件は **negative D** 条件と呼ばれている。これらの要件を満たしたとき、分子ひとつのもつ磁化 $M = g\mu_B S$ はポテンシャル障壁で隔てられた「上向き (up-spin)」と「下向き (down-spin)」のふたつの状態を Arrhenius 型の熱活性化過程で行き来する、いわゆる「超常磁性」挙動を示し、低温では一種のガラス転移 (ブロッキング現象) を起こして磁化の反転の禁止された永久磁石となる (Fig.1)。通常の超常磁性体は、磁気秩序をもつ強磁性体の単一磁区からなる微粉末で、磁区のもつ磁化があたかも常磁性体のように熱揺動しているが、SMM はまさに分子であるがゆえにサイズの分布をもたないため、単一の緩和時間をもつ Debye 型緩和でよく記述される。さらに結晶中では分子配向も揃っており外部からバイアス磁場をかけてスピン準位を自由にシフトさせられるため、共鳴磁化トンネル現象のような量子効果も容易に観測できるという特徴をもち、メゾスコピック物理の格好の実験対象となっている。

Fig.1 のようなスピン準位をもつ異方的スピンに縦磁場・横磁場を加えたときの Zeeman 分裂の様子を Fig.2 に示した。縦磁場では up-spin 側と down-spin 側の二重縮重が除

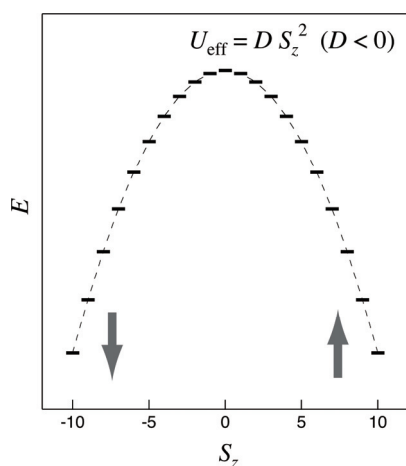


Fig.1 Zero-field splitting energy levels of molecular spin $S = 10$. Each level is labeled by the z -component of the spin (S_z).

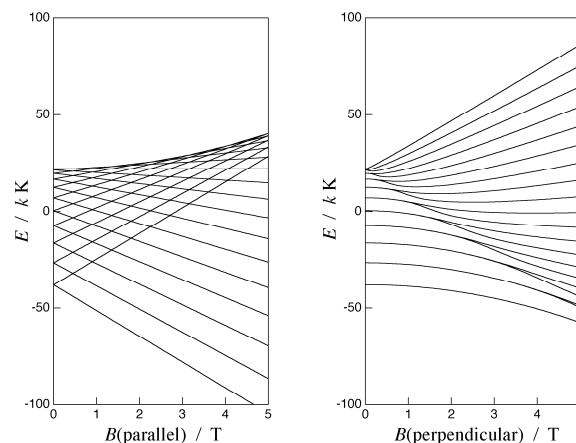


Fig.2 Longitudinal and transverse Zeeman splitting for spin energy levels of molecular spin $S = 10$ affected by uniaxial zero-field splitting DS_z^2 ($D < 0$).

かれるのが見てとれるが、スピン副準位の交差が等間隔の磁場で起こっている。この準位交差は up-spin 側と down-spin 側のエネルギーを保存したまま異方性障壁を越える、トンネル過程での分子磁化の反転を大いに促進し、共鳴磁場 B_{reson} における共鳴磁化トンネル現象と呼ばれている。その結果、メゾスコピックな永久磁石である SMM では、磁化履歴曲線の B_{reson} の位置に多数のステップを生じ、特徴的なかたちとなる (Fig.3)。⁴⁾ これはあくまで 1 分子内で完結した現象であって、弱く相互作用するスピン対でしばしば見られる交差緩和とは区別されることに注意されたい。

熱容量カロリメトリーは SMM を特徴づける、いくつかの重要な情報をあたえる。例を挙げると、ブロッキング温度 T_B 、共鳴磁化トンネル現象の起こる準位交差磁場 B_{reson} 、SMM の磁化緩和の主要な原因と考えられている電子スピンと核スピンの間の超微細相互作用などである。熱容量カロリメトリーがエネルギー準位構造を決定する分光法としての側面をもつことは良く知られている。⁵⁾ これは、相転移温度のような特異点以外では熱容量が状態密度の Laplace 変換である正準分配関数から導出できるからである。有限数の離散準位からの寄与は Schottky 熱容量異常の名で知られており、低温端は $\exp(-\Delta E/k_B T)/T^2$ に従って立ち上がり、高温端は T^{-2} で減少する。一方、フォノンやマグノンなどの連続スペクトルをもつ素励起に由来する熱容量は分散関係や格子次元に依存するべき依存性 T^n をもつ。これらを解析することにより、磁気異方性をはじめとするスピンハミルトニアンパラメーターを決定することができる。

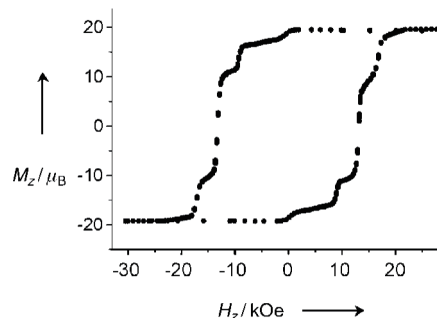


Fig.3 Magnetization hysteresis loop of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$.⁴⁾ Resonant tunneling extremely promotes the reversal of molecular magnetizations, resulting in the stepped loop structure.

ブロッキング温度 T_B は一種のガラス転移温度で、これより低温側では分子磁化の熱活性化反転の時間スケールが観測時間の尺度 (~ 100 秒) を超えて、分子ひとつが永久磁石の挙動を示すようになる。分子間の磁気相互作用が無視できる場合には、up-spin 状態と down-spin 状態の縮重を解くために外部磁場を印加して熱容量測定を行うと、Zeeman 分裂した基底二重項 $S_z = \pm S$ の Schottky 熱容量が観測されるが、系が非エルゴード的になるブロッキング温度 T_B 以下でその寄与を失い、ガラス転移に特徴的な熱容量のステップを示す。熱励起を観測するカロリメトリーにおいて、このようなエルゴード-非エルゴード状態のクロスオーバーは、光励起を用いる各種分光法における「選択律」が許容から禁制遷移に変化したことに対応する。 T_B 以下では SMM 分子に含まれる核スピンは定常的な内部磁場を感じることにになり、この超微細構造をもつ核スピン準位もまたさらに低温域で Schottky 熱容量を与える。

SMM 分子間の相互作用が無視できない場合は、孤立分子の挙動からずれて短距離秩序の成長にともなう熱容量異常が観測されはじめる。すると磁化反転の速度論的凍結と磁気長距離秩序をもたらしスピン相関が競合し、期待される磁気相転移温度 T_c が T_B よりずっと低ければ SMM 挙動が保たれ、バイアス磁場を印加することなしにブロッキング現象による熱容量のステップが観測される。一方、Arrhenius プロットの外挿から予測される T_B よりも T_c が高ければ最低温で長距離秩序が形成され、SMM 的な Ising スピンでは $R \ln 2$ の転移エントロピーをもつ磁気相転移が観測される。 T_B 以下の温度においても量子トンネル効果によって長距離秩序が確立されうるか、については興味深い議論がなされており、後の節で再度触れることにしよう。

2. マンガン 12 核クラスター

4つの Mn(IV)イオンと8つの Mn(III)イオンからなるマンガン 12 核混合原子価錯体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (以降、Mn12 と略称) は大きな基底スピン $S = 10$ と高い磁化反転障壁 $U_{\text{eff}}/k_B \sim 60$ K をもち、最初に発見された SMM として知られている。⁶⁾ コア構造を保ったまま化学修飾したもの、例えば酢酸配位子を他のカルボン酸と置換したり、Mn(III)イオンの一部を還元したもの等、いずれも SMM 挙動を示し、ひとつのファミリーをなしている。この分子のもつ大きな磁気異方性は、Jahn-Teller 変形した8個の Mn(III)イオンの磁化容易軸が分子中でほぼ平行に揃っていることに起因している。すべての Mn(III)イオンで Jahn-Teller 変形の伸長方向が一致せず、ひとつまたはふたつが分子軸から外れた方向をとる場合があり、「Jahn-Teller 異性体」と呼ばれている。⁷⁾ Mn12 誘導体の中には、化学的に純粋な結晶状態にあっても複数の Jahn-Teller 異性体を含んでいるものも知られている。

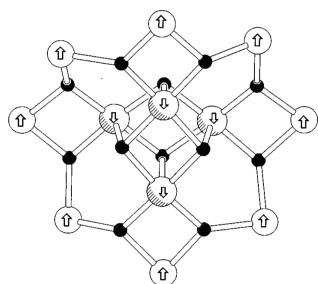


Fig.4 Skeletal structure of $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ core.⁶⁾ Four ferromagnetically-coupled Mn(IV) ions carrying $S = 3/2$ are surrounded by eight peripheral Mn(III) ions carrying $S = 2$.

Mn12 ファミリーの熱容量の温度変化は、単結晶試料、¹³⁻¹⁷⁾ 多結晶試料、⁸⁻¹²⁾ いずれについても報告がある。磁場中での測定例ではブロッキング温度 T_B において明確な熱容量の段差が観測されている。^{8,9,12)} 一方、隣接分子からの双極子磁場が基底スピン二重項の縮重を解くことから、ていねいに測定すれば外部磁場をかけなくとも凍結過程を観測することができる。¹¹⁾ この測定では T_B が大きく低下するとともに分布をもつことが示され、シャープなブロッキングを示す他の磁場中での研究と対照的な結果となった。トンネル過程を促進する横磁場の効果についても検討されている。¹⁵⁻¹⁷⁾ 低磁場では Orbach 過程により T_B の低下が観測されるが、高磁場ではブロッキングが完全に消失する。

核スピン $I = 5/2$ を有する ^{55}Mn 核の自然存在比が 100 % であることから、0.5 K 以下では核スピン準位の超微細分裂に基づく Schottky 熱容量が見えてくる。^{9,11-12,15-17)} 熱容量測定から決定された超微細相互作用定数の値は ^{55}Mn -NMR や密度汎関数計算で求められた内部磁場の値と矛盾しないが、¹¹⁻¹²⁾ 核スピン熱容量の磁場依存性を理解するためにはかなり長い核スピン-格子緩和時間を仮定する必要があると指摘されている。⁷⁾

Mn12 系の熱容量実測値は以上で述べた寄与を足しあわせるとうまく再現できる。例えば、 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$ の熱容量は、フォノン系の寄与を表す Debye 温度 $\Theta_D = 30$ K の Debye 関数 C_{lat} 、異なるゼロ磁場分裂パラメーター $D_1/k_B = -0.96$ K (93.1 %), $D_2/k_B = -0.19$ K (6.9 %) をもつ 2 種類の Jahn-Teller 異性体に相当する電子スピン副準位からの Schottky 熱容量 $C_{\text{spin}}(D_1)$, $C_{\text{spin}}(D_2)$ 、さらに ^{55}Mn 核の超微細準位からの Schottky 熱容量の高温端の寄与を

$$C_{\text{hf}} \sim \frac{nR}{3} I(I+1) \left(\frac{h\nu_n}{k_B T} \right)^2 \quad (1)$$

と高温展開の初項で近似することにより、ほぼ完全に表現される。¹²⁾ ここで、 n は分子に含まれる ^{55}Mn 核の数、 ν_n は ^{55}Mn -NMR の共鳴周波数である。

一般に、ヒーター出力を周波数 ω で変調する交流カロリメトリーは時間に依存する現象の研究に威力を発揮するが、Mn12 ファミリーに対しても周波数変調熱容量 $C(\omega)$ の縦磁場依存性が報告されている。^{14,18-20)} スピン-格子緩和時間 τ が十分に短く熱平衡状態をとれる場合 ($\omega\tau \ll 1$) には、磁

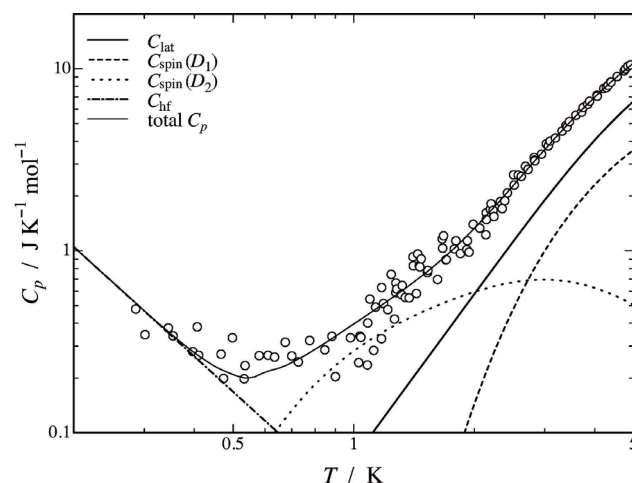


Fig.5 Temperature dependence of heat capacity of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$.¹²⁾ C_{lat} , C_{spin} , C_{hf} , and total C_p indicate the Debye heat capacity, the multi-level Schottky heat capacities from two Jahn-Teller isomers, the contribution from the hyperfine interaction, and the net heat capacity, respectively.

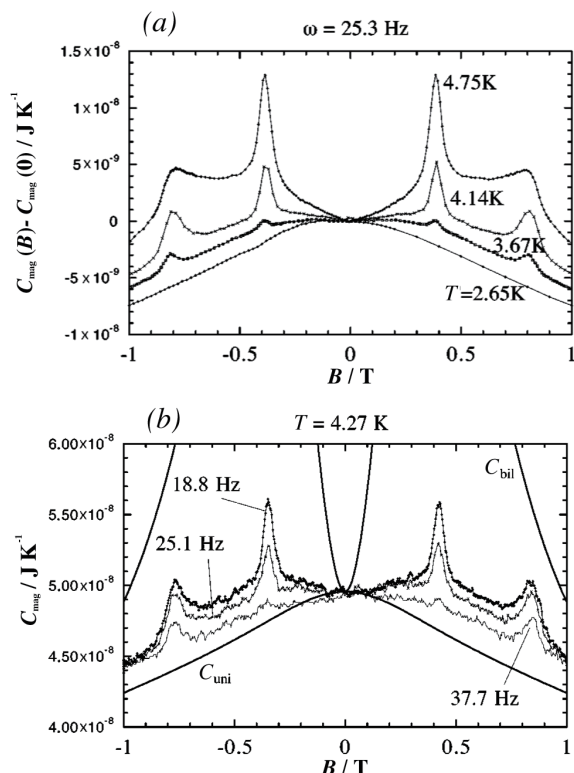


Fig.6 AC heat capacity $C(\omega)$ of an Mn12 single crystal sample under magnetic field applied parallel to the molecular axis.¹⁴⁾ Remarkable enhancement is recognized at the level-crossing fields B_{reson} , which disappears below the temperature where the relaxation time of spin reversal coincides with the timescale of measurement frequency ω .

化反転障壁の両側、すなわち up-spin 側の副準位 ($M_S = 0, \dots, +S-1, +S$) も down-spin 側の副準位 ($M_S = -S, -S+1, \dots, 0$) も熱励起してポピュレーションを交換できることから、Zeeman 分裂に相当する Schottky 熱容量が観測される (Fig.6 における「バイラテラル」熱容量曲線 C_{bil})。14)系が冷却されてスピン-格子緩和時間が測定の時間スケールを凌駕すると ($\omega\tau \gg 1$)、up-spin 側と down-spin 側のポピュレーションの流れが速度論的に阻害され、熱容量は低い値 (Fig.6 の「ユニラテラル」熱容量曲線 C_{uni}) を示すこととなる。中間温度域においては、いくつかの共鳴磁場 $B_{\text{reson}} = -nD/g\mu_B$ で鋭い熱容量ピークが観測されているが、これらは Orbach 型の熱活性化インコヒーレントトンネル過程が熱容量測定における速度論的選択律を破っていることとして理解できる。なお、ブロッッキング温度 T_B より低い温度ではこれらのピークも完全に抑制される。

別系統の Mn12 核錯体 $[\text{Mn}_{12}\text{L}_8(\text{RCOO})_{14}]$ 、いわゆる車輪型 Mn12 ファミリーの熱容量も報告されており、²¹⁾10 K 付近に基底スピン準位のゼロ磁場分裂による Schottky 熱容量と帰属される幅の広い熱異常が見いだされているが、こちらも磁気的な長距離秩序の兆しはないとされている。

3. 鉄 8 核クラスター

Fe(III)からなる 8 核クラスター $[(\text{tacn})_6\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{Br})_8$ 、(以降 Fe8) は $S = 10$ の基底スピンを有し、Mn12 に次いで詳しく研究されている SMM である。正方対称をもつ Mn12 分子とは対照的に、基底スピンの磁気異方性テンソルが斜

方性をもっているのが特徴である。この一軸対称性からのずれのおかげで、この系は分子磁化の反転過程に量子干渉効果 (Berry の位相) が存在することが示された最初の例となった。⁴⁾

Fe8 の熱容量の温度変化は、磁場印加なしの場合、¹¹⁾ 横磁場をかけた場合^{15-17,22)}に加えて、交流カロリメトリーでは縦磁場の効果²³⁾についても研究されている。Fe8 の熱挙動は、Mn12 と比べて磁化反転障壁が若干低いということ、磁気異方性が斜方成分をもつことを除けばほぼ同じである。Fe8 単結晶の交流カロリメトリーで 2.6 K 付近に奇妙な熱容量異常が見いだされている。²⁴⁾ この異常は測定周波数に依存せず、4.0 T までの外部磁場の印加によって低温方向にシフトするなど、反強磁性長距離秩序の獲得にともなう Néel 点とよく似た挙動を示す。その後、緩和法による再測定では 2 K 付近にはこのような異常は存在せず、低温部の熱容量はスピン基底準位からの Schottky 成分と局所場の揺らぎであまるところ無く説明できたと報告されている。²⁵⁻²⁶⁾

4. そのほかの単一分子磁石

いくつかの SMM 系は、冷却に際しブロッッキング温度に到達する前に磁気相転移することが知られており、 λ 型のピークが観測されている。例えば、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ は $T_c = 1.33$ K,²⁷⁾ $[\text{Fe}_{19}(\text{metheidi})_{10}(\text{OH})_{14}(\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{NO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ は $T_c = 1.19$ K,²⁸⁻²⁹⁾ $(\text{enH}_2)_2[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_6(\text{ida})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$ は $T_c = 0.99$ K²⁹⁾ をもつ。これらの化合物の長距離秩序をもたらす分子間相互作用は超交換相互作用であるとされている。一方、磁気双極子相互作用が支配的なケースも知られており、 $T_c = 0.16$ K の $[\text{Mn}_6\text{O}_4\text{Br}_4(\text{Et}_2\text{dbm})_6]$ 、^{22,30-31)} $T_c \sim 0.85$ K の $(\text{Hpyr})[\text{Fe}_{17}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{py})_{12}\text{Br}_4]\text{Br}_4$ ^{26,32)} などがそれにあたる。また、 $[\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6]$ では長距離秩序の存在が示唆されているが、³³⁾ 2 K 以上の熱容量測定では未だ熱異常は確認されていない。³⁴⁾

$S = 9/2$ をもつ一連のマングーン 4 核錯体 $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{L}(\text{dbm})_3]$ ($\text{L} = \text{Cl}(\text{OAc})_3, (\text{OAc})_4, (\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me})_4$) (それぞれ Mn_4Cl , Mn_4Ac , Mn_4Me と略称) の熱容量が緩和法により測定されている。^{22,26,35-37)} 平衡到達時間 (あるいは装置緩和時間) τ_e の温度依存性は物質ごとに大きく異なり、温度ドリフト測定を時間 τ で打ち切って得られた熱容量 $C_p(\tau)$ も顕著な差を見せた。 Mn_4Cl は電子スピン-格子緩和が比較的遅く、1 K 以下では平衡化にかなりの時間を要する。しかるに Mn_4Me はスピン-格子緩和が早く、 $T_c = 0.21$ K での磁気長距離秩序にともなう λ 型の熱異常も平衡熱容量として観測できる。非常に低い転移温度ではあるが、双極子-双極子相互作用ではなく、 $|J|/k_B \sim 0.14$ K³⁷⁾ の超交換相互作用を起源にもつと解釈されている。これらの観測事実の上に、この温度域における電子スピン系の熱平衡化は、最低 Kramers 二重項内のインコヒーレント磁化トンネリングが促進しているものと推測されている。このことから、ブロッッキング温度より低い温度で量子トンネル効果によって磁気秩序が確立されるか、という問いへの答えは是であると考えられる。インコヒーレントトンネル過程の影響下でスピン系は核スピンの媒介するスピン-格子相互作用を通して熱浴と結合しているからである。

Ni_4 キュバン型 4 核錯体は分子内の強磁性的相互作用で基底スピン $S = 4$ をもつ。 $[\text{Ni}_4(\text{OH})(\text{OMe})_3(\text{Hphpz})_4(\text{MeOH})_3](\text{MeOH})$ は 300 mK まで冷却しても磁気秩序は見られず、低温熱容量から分子のゼロ磁場分裂パラメーターが求められている。³⁸⁾ 一方、 $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{dbm})\text{Cl}]_4$ は典型的な λ 型熱容量異常を $T_c \sim 300$ mK にもち、3 次元強磁性体へと秩序

化することが判った。³⁹⁾

近年、希土類イオンを含む SMM が多数、報告されているが、熱容量測定の例は少ない。希土類系 SMM の中で、フタロシアニンニサンドイッチ化合物はその高いブロッキング温度と分子の対称性から集中的に研究が進められており、トリプルデッカー型錯体 $[\text{Tb}_2(\text{obPc})_3]$ では緩和法により 10 K 以下の熱容量が測定されている。⁴⁰⁾ ひとつの分子に Ising スピン $J=6$ をもつ $\text{Tb}(\text{III})$ イオンがふたつ含まれており、それらの間には主として磁気双極子相互作用がはたらいているため、外部磁場がかかっていない場合基底状態は $|\uparrow\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\downarrow\rangle$ 、励起状態は $|\uparrow\downarrow\rangle$ と $|\downarrow\uparrow\rangle$ の、それぞれ二重縮重準位となる。そこで、ゼロ磁場では縮重度比 1:1 の 2 準位 Schottky 熱容量が、磁場印加すると Zeeman 分裂して $R \ln 4$ の磁気エントロピーをもつ Schottky 熱容量が観測されている。

5. 単一次元鎖磁石

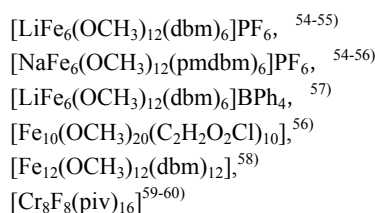
1963 年に Glauber は 1 次元 Ising 模型のモンテカルロシミュレーションを行い、低温で遅い磁気緩和が起こることを見いだした。⁴¹⁾ 単一次元鎖磁石 (single-chain magnets, SCM) は、Glauber の計算機実験から予測されるように SMM と類似のブロッキング現象を示す、Ising スピンからなる強磁性的もしくはフェリ磁性的な 1 次元系で、基本的には長距離秩序をもたない。典型例は、極めて異方的な交換相互作用で結ばれた $\text{Co}(\text{II})$ イオンと有機ラジカルの交互鎖⁴³⁾ や、もともと大きな分子異方性をもつ SMM からなる連結鎖⁴⁴⁾ である。後者の容易軸型スピン鎖は厳密には Ising 鎖と区別されるべきであるが、磁気挙動はほぼ等価と考えてもよい。なお、低次元磁性体の熱容量については、1970 年代に詳しく研究されているが、⁴²⁾ ブロッキング現象を意識した測定はなされていなかった。金属イオン-有機ラジカル交互鎖の熱容量は $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-TMAMsaltmen})(\text{TCNQ}\cdot)](\text{ClO}_4)_2$ の例が知られており、0.6 K まで冷却しても磁気秩序は示さない。⁴⁵⁾

SMM 連結鎖の熱容量は、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{R}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{OAc}, \text{Cl}$)⁴⁶⁾ や希土類-遷移金属混合鎖 $[\text{Ln}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4 \text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}(\text{III}), \text{Y}(\text{III}); \text{M} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Co}(\text{III})$)⁴⁷⁾ で報告されている。前者は特徴的な単分散の磁気緩和を示し、⁴⁸⁾ 後者は外部磁場を印加すると同様の緩和を示す。この中では、 $[\text{Gd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_4]$ を除き、磁気秩序を示すものはない。マンガン 4 核鎖系では、磁気エントロピーはゼロ磁場分裂したスピン準位の寄与、 $R \ln(2S+1) = R \ln 19$ でうまく説明できる。

マンガン 4 核鎖系の研究はその後、1 次元系から磁気秩序の見られる 2 次元系へも展開させられた。例を挙げると、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($T_N = 4.35$ K), $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($T_N = 2.03$ K), $[\text{Mn}_5(\text{hmp})_4(\text{OH})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_6] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{THF}$ ($T_c = 1.96$ K), $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ ($T_c = 380$ mK) などがある。⁴⁹⁻⁵²⁾

6. 反強磁性スピンリング系

反強磁性スピンリング、中でも車輪型鉄錯体は、スピン準位の Zeeman 分裂が交差反撥する際にともなう量子干渉性に興味をもたれたことから、精力的に研究が進められた。⁵³⁾ 基底スピンが $S=0$ となる反強磁性スピンリングはもちろん SMM の範疇には含まれないけれど、量子効果が関与する興味ある有限スピン系としてここでも採りあげたい。熱容量測定²⁶⁾されている化合物としては、



などがある。

Fig.7 に示したのは、反強磁性的 $\text{Fe}(\text{III})$ 6 員環錯体のスピン準位が、環平面の法線に 25° の角度をなすように外部磁場を印加したとき、異方性エネルギー項による S 混合のために交差反撥している様子である。⁵⁷⁾ 二準位 Schottky 熱容量曲線の性質として、極大をとる温度 T_{max} は準位間隔 Δ と $\Delta \approx 2.5 k_B T_{\text{max}}$ という関係にあるので、温度一定で磁場掃引した場合、この共鳴条件を満たす磁場で熱容量は極大を示し、また、厳密な準位交差が起った場合には熱容量がゼロとなる筈である。これらに注意して Fig.8 の熱容量曲線を見ると、Fig.7 の Zeeman 準位と見事に符合していることが判る。準位交差磁場である B_{c1} , B_{c2} で熱容量が消失しないことがまさに、これらの磁場で有限のギャップが存在し、それが量子干渉性となる非対角要素を与えていることを示している。最近、同様の準位反撥はリング型ではないフェリ磁性的マンガンクラスター $[\text{Mn}_9(2\text{POAP-2H})_6](\text{ClO}_4)_6$ においても観測されている。⁶¹⁾ また、若干、反強磁性から外れて、傾斜反強磁性的な基底状態をもつスピンリング $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2(o\text{-van})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ の熱容量も報告されているが、測定温度域では長距離秩序は観測されていない。⁶²⁾

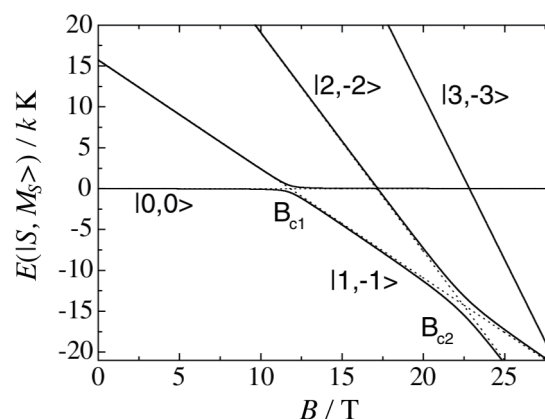


Fig.7 Zeeman splitting of lowest-lying spin levels of $[\text{LiFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{dbm})_6]\text{BPh}_4$.⁵⁷⁾

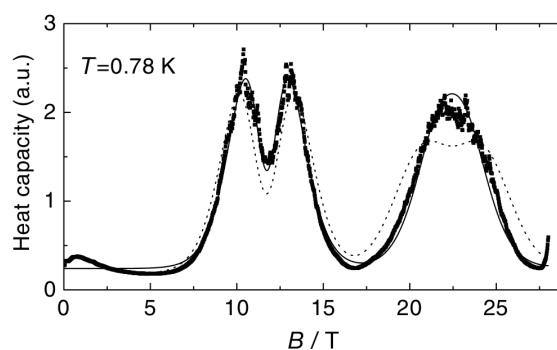


Fig.8 Field dependence of the isothermal heat capacity of $[\text{LiFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{dbm})_6]\text{BPh}_4$ measured at 0.78 K.⁵⁷⁾ The solid curve is a two-level Schottky anomaly calculated using the energy level scheme in Fig. 7. The broken curve is the best fit assuming sample inhomogeneity and no avoided crossings.

7. おわりに

1990 年前後に David N. Hendrickson 教授 (UCSD) のグループが SMM の最初の例として Mn12 ファミリーを再発見したとき、ダイポールグラスなど、結晶中の電気双極子の配向分極緩和に親しんでいた熱測定関係者には至極自然に受けとられたが、スピンを量子論的なオブジェクトと捉えていた多くの研究者にはこの発見は驚きをもって迎えられた。それからほぼ四半世紀が過ぎたいま、当初は予想していなかった、量子効果をはじめとする豊かな内容が明らかにされてきている。本稿では、SMM とその関連化合物の熱容量に絞って、世界各地で行われた研究を紹介したが、温度のみならず外部磁場を制御変数とした熱容量測定が、その分光法としての側面および長距離秩序の有無の判断基準として、この分野で重用されていることをご理解いただけたことと思う。現在は、磁気冷凍や二次電池への産業応用が検討されたり、スピントロニクスへの展開も試みられており、今後の進展が楽しみである。

謝 辞

本稿の内容は徂徠道夫大阪大学名誉教授が中心になってまとめられた英文総説⁵⁾の一部を下敷きにしています。また、本稿の執筆をお勧めいただいた構造熱科学研究センター長の中澤康浩教授に感謝します。

文 献

- 1) D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press (2006).
- 2) R. E. P. Winpenny (ed.), *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*, Springer-Verlag (2006).
- 3) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, and R. Sessoli, *MRS Bull.* **25**, 66 (2000).
- 4) D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
- 5) M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano, and Y. Miyazaki, *Chem. Rev.* **113**, PR41 (2013).
- 6) A. L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **56**, 8192 (1997).
- 7) Z. Sun, D. Ruiz, N. R. Dilley, M. Soler, J. Ribas, K. Folting, M. B. Maple, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973 (1999).
- 8) A. M. Gomes, M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, and D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **57**, 5021 (1998).
- 9) M. A. Novak, A. M. Gomes, and R. E. Rapp, *J. Appl. Phys.*, **83**, 6943 (1998).
- 10) M. A. Novak, A. M. Gomes, W. S. D. Folly, and R. E. Rapp, *Magn. Magn. Mater. Appl., Mater. Sci. Forum* **302-303**, 334 (1999).
- 11) A. M. Gomes, M. A. Novak, W. C. Nunes, and R. E. Rapp, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 2015 (2001).
- 12) Y. Miyazaki, A. Bhattacharjee, M. Nakano, K. Saito, S. M. J. Aubin, H. J. Eppley, G. Christou, D. N. Hendrickson, and M. Sorai, *Inorg. Chem.* **40**, 6632 (2001).
- 13) F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, and J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4191 (1997).
- 14) F. Fominaya, J. Villain, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, A. Fort, and A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **59**, 519 (1999).
- 15) F. Luis, F. L. Mettes, J. Tejada, D. Gatteschi, and L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4377 (2000).
- 16) F. Luis, F. L. Mettes, J. Tejada, D. Gatteschi, and L. J. de Jongh, *Polyhedron* **20**, 1451 (2001).
- 17) F. L. Mettes, F. Luis, and L. J. de Jongh, *Phys. Rev. B* **64**, 174411 (2001).
- 18) F. Fominaya, J. Villain, P. Gandit, J. Chaussy, and A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1126 (1997).
- 19) J. F. Fernandez, F. Luis, and J. Bartolome, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5659 (1998).
- 20) M. Sales, J. M. Hernandez, J. Tejada, and J. L. Martinez, *Phys. Rev. B* **60**, 14557 (1999).
- 21) S. J. Shah, C. M. Ramsey, K. J. Heroux, A. G. DiPasquale, N. S. Dalal, A. L. Rheingold, E. del Barco, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **47**, 9569 (2008).
- 22) F. Luis, F. Mettes, M. Evangelisti, A. Morello, and L. J. de Jongh, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 763 (2004).
- 23) G. Gaudin, P. Gandit, J. Chaussy, and R. Sessoli, *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 915 (2002).
- 24) F. Fominaya, P. Gandit, G. Gaudin, J. Chaussy, R. Sessoli, and C. Sangregorio, *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, L253 (1999).
- 25) A. M. Gomes, M. A. Novak, W. C. Nunes, and R. E. Rapp, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 3975 (2008).
- 26) M. Evangelisti, F. Luis, L. J. de Jongh, and M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **16**, 2534 (2006).
- 27) A. Yamaguchi, N. Kusumi, H. Ishimoto, H. Mitamura, T. Goto, N. Mori, M. Nakano, K. Awaga, J. Yoo, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 414 (2002).
- 28) M. Affronte, J. C. Lasjaunias, W. Wernsdorfer, R. Sessoli, D. Gatteschi, S. L. Heath, A. Fort, and A. Rettori, *Phys. Rev. B* **66**, 064408 (2002).
- 29) M. Affronte, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, J. C. Lasjaunias, S. L. Heath, A. K. Powell, A. Fort, and A. Rettori, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 745 (2004).
- 30) A. Morello, F. L. Mettes, F. Luis, J. F. Fernández, J. Krzystek, G. Aromí, G. Christou, and L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017206 (2003).
- 31) A. Morello, F. L. Mettes, O. N. Bakharev, H. B. Brom, L. J. de Jongh, F. Luis, J. F. Fernández, and G. Aromí, *Phys. Rev. B* **73**, 134406 (2006).
- 32) C. Vecchini, D. H. Ryan, L. M. D. Cranswick, M. Evangelisti, W. Kockelmann, P. G. Radaelli, A. Candini, M. Affronte, I. A. Gass, E. K. Brechin, and O. Moze, *Phys. Rev. B* **77**, 224403 (2008).
- 33) A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. F. de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, and L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5302 (1999).
- 34) G. Amoretti, S. Carretta, R. Caciuffo, H. Casalta, A. Cornia, M. Affronte, and D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **64**, 104403 (2001).
- 35) F. L. Mettes, G. Aromí, F. Luis, M. Evangelisti, G. Christou, D. N. Hendrickson, and L. J. de Jongh, *Polyhedron* **20**, 1459 (2001).
- 36) M. Evangelisti, F. Luis, F. L. Mettes, N. Aliaga, G. Aromí, G. Christou, and L. J. de Jongh, *Polyhedron* **22**, 2169 (2003).
- 37) M. Evangelisti, F. Luis, F. L. Mettes, N. Aliaga, G. Aromí, J. J. Alonso, G. Christou, and L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117202 (2004).
- 38) G. Aromí, E. Bouwman, E. Burzurí, C. Carbonera, J. Krzystek, F. Luis, C. Schlegel, J. van Slageren, S. Tanase, and S. J. Teat, *Chem. Eur. J.* **14**, 11158 (2008).
- 39) C. C. Beedle, J. J. Henderson, P.-C. Ho, T. Sayles, M. Nakano, J. R. O'Brien, K. J. Heroux, E. del Barco, M. B. Maple, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **49**, 5780 (2010).
- 40) K. Katoh, T. Kajiwarra, M. Nakano, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, N. Ishikawa, B.K. Breedlove, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **17**, 117 (2011).
- 41) R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).

- 42) L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- 43) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, and M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 1760 (2001).
- 44) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, and C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12837 (2002).
- 45) H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, and R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **12**, 7028 (2006).
- 46) A. Bhattacharjee, Y. Miyazaki, M. Nakano, J. Yoo, G. Christou, D. N. Hendrickson, and M. Sorai, *Polyhedron* **20**, 1607 (2001).
- 47) S. Gao, G. Su, T. Yi, and B.-Q. Ma, *Phys. Rev. B* **63**, 054431 (2001).
- 48) J. Yoo, W. Wernsdorfer, E.-C. Yang, M. Nakano, A. L. Rheingold, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **44**, 3377 (2005).
- 49) H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, and R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3770 (2006).
- 50) T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, L. Lecren, and H. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 104602 (2007).
- 51) S. Yamashita, K. Hino, Y. Inoue, Y. Okada, R. Hirahara, Y. Nakazawa, H. Miyasaka, and M. Yamashita, *J. Therm. Anal. Calorim.* **92**, 439 (2008).
- 52) S. Yamashita, T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, and H. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 073708 (2008).
- 53) A. Chiolero and D. Loss, *Physica E* **1**, 292 (1997).
- 54) M. Affronte, J. C. Lasjaunias, and A. Cornia, *Eur. Phys. J. B* **15**, 633 (2000).
- 55) M. Affronte, J. C. Lasjaunias, and A. Cornia, *Physica B* **284**, 1233 (2000).
- 56) M. Affronte, J. C. Lasjaunias, A. Cornia, and A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **60**, 1161 (1999).
- 57) M. Affronte, A. Cornia, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, J. Hinderer, M. Horvatić, A. G. M. Jansen, and M.-H. Julien, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167201 (2002).
- 58) M. Affronte, J. C. Lasjaunias, and L. Abbati, *Phys. Rev. B* **66**, 180405 (2002).
- 59) S. Carretta, J. van Slageren, T. Guidi, E. Liviotti, C. Mondelli, D. Rovai, A. Cornia, A. L. Dearden, F. Carsughi, M. Affronte, C. D. Frost, R. E. P. Winpenny, D. Gatteschi, G. Amoretti, and R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* **67**, 094405 (2003).
- 60) M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A. G. M. Jansen, A. A. Smith, R. E. P. Winpenny, J. van Slageren, and D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **68**, 104403 (2003).
- 61) S. Carretta, P. Santini, E. Liviotti, N. Magnani, T. Guidi, R. Caciuffo, and G. Amoretti, *J. Appl. Phys.* **95**, 7348 (2004).
- 62) Z. Salman, S. R. Giblin, Y. Lan, A. K. Powell, R. Scheuermann, R. Tingle, and R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **82**, 174427 (2010).