

単分子磁石連結系化合物の極低温カロリメトリー

Calorimetry of a Coordination Network Compound of Single-Molecule Magnets at Extremely Low Temperatures

大阪大学 理学研究科 中澤康浩, 山下智史
東北大学金研 大島勇吾, 野尻浩之
東北大学 理学研究科 宮坂等 山下正廣

Y. Nakazawa^A, S. Yamashita^A, Y. Oshima^B, and H. Nojiri^B, H. Miyasaka^C and M. Yamashita^C
^A Graduate School of Science, Osaka University
^B Institute for Material Research, Tohoku University
^C Graduate School of Science, Tohoku University

1. はじめに

単分子磁石は、ナノメートルサイズの空間に、大きな量子数と軸異方性をもつ大きなスピンの配置された分子性の化合物である。高スピンを構成する多核金属錯体ユニットそれぞれが1つの磁石として振舞い、その物性は、磁化、比熱等の熱力学量の不連続的なステップ、スピン反転の長い緩和時間などナノサイズの磁石に特有の性質として特徴づけられる。このような特異な性質をもった単分子磁石を磁気ユニットと考え、それを空間的に連結することによって作ったナノ磁石ネットワーク型化合物では、Fe, Co, Ni系、あるいは希土類系の金属間化合物などの広く使われる磁性材料と異なり、相関をもつ個々のユニットの内部自由度と相互作用によって出来る共同現象効果が、同じ程度のエネルギースケール、時間スケールで現れることになる。そのため、両者の競合関係によって生じる物質の二面的なバルク特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とが期待される。

我々はこれらナノ磁石ネットワーク関連の物質系に対して主として熱力学的な側面からの研究を進めている。東北大グループの宮坂らによって開発された単分子磁石であるMn₄クラスターを構成ユニットにもち、それを連結させた一連の化合物^{1,2}を中心に、その低温での熱容量測定を行った。これらの物質系では、はMn₄クラスターがS=9の高スピン基底状態を示し、また軸異方性パラメーターは

$D/k_B = -0.4 \sim -0.5$ K程度の値になる。一方で、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の角度によって0~0.02 K程度まで変化する。基底状態を調べるため、100-200 μg 程度の単結晶試料の超低温温度領域で測定可能な熱容量測定システムをH17年度後半から、金研の希釈冷凍装置に組み込むことに着手した。さらには20T超伝導磁石を用いて17Tの強磁場領域での磁気熱容量の測定も可能であり、本研究ではこれらのシステムを用いて行った単分子磁石連結系の熱測定結果を報告する。

2. 装置、実験

実験に用いたものは金研強磁場超伝導センターの20T超伝導磁石に組み込んだ希釈冷凍装置に搭載した緩和型熱容量測定システムである。Fig.1に

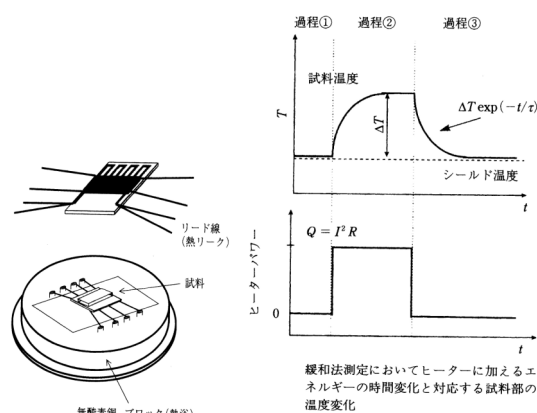


Fig.1 希釈冷凍機用セルの概念図と測定の緩和法測定の概念図

セル部の概略図と、測定概念図を示す。セルは昨年度の報告書に記した純銀製のものを、超低温、強磁場下で使用可能なKOA社の酸化ルテニウムチップ抵抗体（室温 1 kΩ）とフィルムヒーターからなる。これらを貼り付けて作製した試料ステージに単結晶試料をアピエゾンNグリースで固定し測定した。まず、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き、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計測した。

3.測定結果と考察

Mn₄クラスター間に接合はあるが磁気相互作用が非常に小さく、単分子磁石的な挙動が交流磁化率で観測されている[Mn₄(hmp)₄(pdm)₂{N(CN)₂]₂(ClO₄)₂·1.75H₂O·2Me(CN)を希釈冷凍装置によって100 mKの超低温まで測定を行った。Fig.3に示すように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。弱いながらネットワーク中の磁気相互作用によって秩序化がおこることを意味している。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Rln2に近くなり、基底状態のSz=+9,-9による

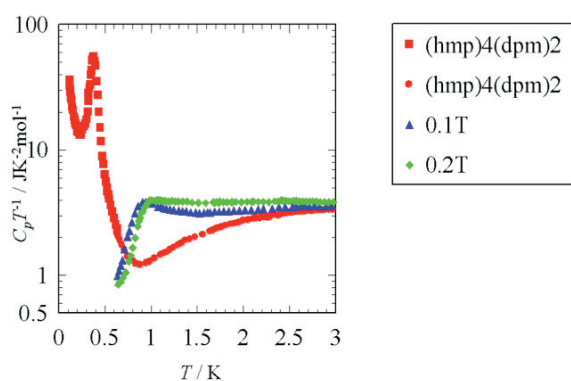


Fig. 2. [Mn₄(hmp)₄(pdm)₂{N(CN)₂]₂(ClO₄)₂·1.75H₂O·2Me(CN)のゼロ磁場および磁場下での熱容量

る相転移と考えることができる。これはネットワーク間の磁気相互作用が強く2.03Kで同様のピークを示す[Mn₄(hmp)₄Br₂(OMe)₂{N(CN)₂]₂·2THF·0.5H₂Oでも同程度のエントロピーであり、基底状態のみが関与したオーダーであると考えられる。Fig.2に示したように[Mn₄(hmp)₄(pdm)₂{N(CN)₂]₂(ClO₄)₂·1.75H₂O·2Me(CN)は磁場を印加すると秩序化のピークが抑制され、約0.9 K付近で急速な熱容量の低下が起こる。これは、単分子磁石としての性質をもつMn₄クラスター間のスピン相関の凍結化現象であり磁場誘起のガラス化現象であると理解される。本物質では、ネットワークシステムのもつ集団現象と、個々のユニットのもつ磁場等の外場に対する敏感な性質が競合し、弱磁場領域で劇的な変化が生じることが明らかになった。秩序化とガラス凍結がわずかに0.1 T程度の磁場で制御できる点で興味深い。

4. まとめ

強磁場センターの20T磁石に搭載された超低温領域での熱容量測定装置を用いてMn₄単分子磁石連結系化合物の熱容量測定を行った。380 mKにスピン秩序に伴う相転移ピークを見出した。磁場の印加によりスピン相関の凍結化現象が磁場誘起によって生じることが明らかになった。

参考文献

- 1). H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 707.
- 2). H. Miyasaka and M. Yamashita, *Dalton Trans.* (2007) 399.
- 3). H. Miyasaka, K. Nakada, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, and R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* 128 3770-3783 (2006)
- 4). T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, L. Lecren, and H. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* (2007).