

(名大院理 分子研 奈良教育大 京大院人間環境 岡山大理)

蜂須賀秀和 阿波賀邦夫 横山利彦 久保武治 後藤喬雄 野尻浩之

【序】 サイズが 10~100nm の磁気クラスターは、ブロッキング温度と呼ばれる温度以下において古典的磁気ヒステリシスおよび量子磁化トンネル効果 (QTM) をみせるため、その理論や量子コンピューターへの応用が注目を集めている。これまでに最も研究されてきた系は  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (Mn12) である。Mn12 (図 1) は分子の中心部にある 4 個の  $\text{Mn}^{4+}(S=3/2)$  と外側にある 8 個の  $\text{Mn}^{3+}(S=2)$  との間の反強磁性的相互作用により生じる  $S=10$  という巨大な磁気モーメントと、各  $\text{Mn}^{3+}$  サイトが Jahn-Teller 変形することにより生じる強い一軸性の磁気異方性をあわせもっている。そのため極低温では単分子磁石としてふるまい、その磁化曲線に特徴的な階段状のヒステリシスを示すことが知られている。本研究では、Mn12 の Mn の一部を Cr に置換したクラスターである Mn11Cr について、分子構造を調べるとともに、詳細な磁気測定を行った。

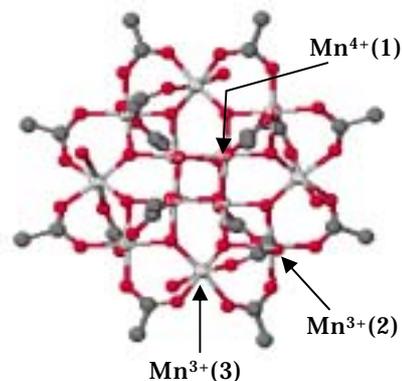


図 1 Mn12 の構造

【実験】 文献の方法[1]に従い、酸化マンガン(II)を重クロム酸カリウムで酸化することにより  $[\text{Mn}_{11}\text{CrO}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (Mn11Cr) を合成した。このクラスターの分子構造 (特に Cr の置換サイト) を決定するため、X 線構造解析、X 線吸収スペクトル測定を行った。また、HFEPFR により基底状態のスピン数  $S$  を求めた。さらに SQUID 磁束計を用いて低温での磁気測定とその解析を行った。

【結果および考察】 X 線構造解析で定めた Mn11Cr の分子構造と結晶構造は、Mn12 のものとほぼ一致し、Cr の置換サイトを特定することはできなかった。X 線吸収スペクトル測定の結果、その組成比は Mn:Cr=11.20:0.80 であり、Cr の存在比は 1 分子あたり 1 以下となった。また、そのシミュレーションによると、 $\text{Cr}^{3+}$  は分子面に対して傾いた  $\text{Mn}^{3+}(3)$  のサイトを置換していると帰属できた。

単結晶を用いた HFEPFR スペクトルでは 2 つの系に由来する共鳴ピークが観測された。その一方は Mn12 ( $S=10$ )、もう一方は Mn11Cr ( $S=19/2$ ) に由来すると考えられる。つまり、この単結晶はモザイクであり、異なる 2 分子が共存している。また、興味深いことに Mn11Cr の磁気異方性は

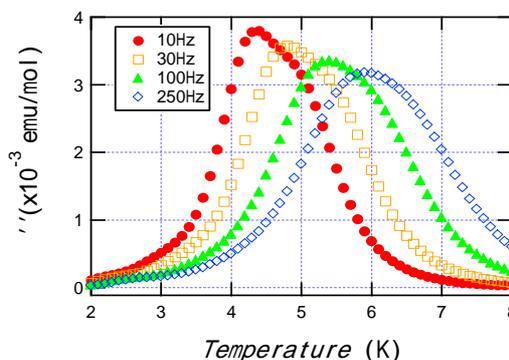


図 2 Mn11Cr の交流磁化率の虚部

Mn12 とほぼ一致した。

交流磁化率の温度依存性は特徴的な周波数依存性を示した(図2)。ピークの幅が広く、肩をもっていることから、2成分が重ね合わさっていると考えられる。Arrhenius プロットから求めたポテンシャル障壁の大きさは高温側が 68.8K でこれは  $S=10$  の Mn12 とほぼ一致しており、低温側はそれよりも 2 割程小さい 56.8K で  $S=19/2$  の Mn11Cr に由来していると解釈できる。

1.8K での磁化曲線を図 3,4 に示した。単結晶に 2 成分が含まれていることを示すため図 3 ではいったん 3T の磁場をかけた後 -1.2T まで測定を行い、その後 -0.2T まで走引してから -3T まで測定した。2 度目の -0.2T から -1.2T の走引でステップが見られないため -1.2T までのステップはすべて Mn11Cr に由来すると考えられる。そして、-1.2 から -2.5T までのステップは Mn12 に由来しており、その組成比はほぼ 1:1 であると解釈できる。また、ステップの間隔は 0.475T でほぼ一致していた。この間隔はゼロ磁場分裂定数  $D$  に比例するが Mn から Cr への置換はこのパラメーターにほとんど影響を与えないことが分かった。

図 4 の点線は 3T の磁場をかけた後 -3T まで測定を行い、再び 3T まで走引したものである。実線は途中 -1.2T で引き返したものである。その微分値(図 5)によると途中で引き返した場合は 0.05T 程小さい磁場でステップが現われている。

図 3 で示したように途中で引き返した場合と通常とでは Mn12 成分の磁気モーメントの向きが異なっている。すなわち Mn11Cr 成分は Mn12 成分による内部磁場の影響を受けていると結論できる。

Mn11Cr は Mn12 と比べ分子対称性が低いにもかかわらずほぼ等しい磁気異方性をもっている。さらに Mn11Cr ( $S=19/2$ ) は Mn12 ( $S=10$ ) とスピン偶奇が異なるため、QTM の理論と応用に対してより詳細な情報を期待できる。

【文献】 [1] L. Jin-Yu, X. Hao, Z. Jian-Zhong, X. Zheng, Y. Xiao-Zeng, Y. Kai-Pei, *Polyhedron* 15, 3325 (1996)

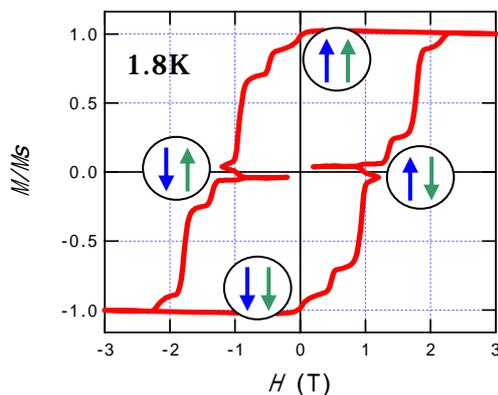


図 3 Mn11Cr の磁化曲線

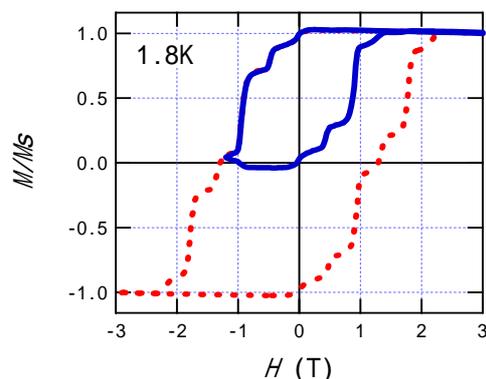


図 4 Mn11Cr の磁化曲線

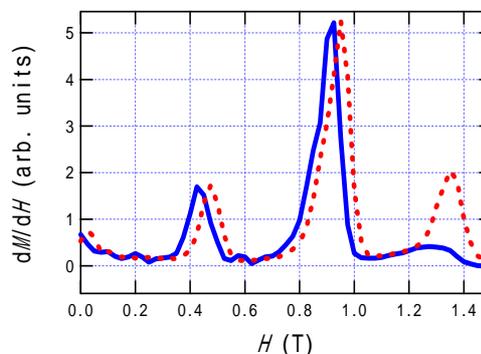


図 5 磁化曲線(図 4)の微分値