

3A11 Mn12 骨格をもつ半整数スピン単分子磁石の構造と磁性

(名大院理¹ 分子研² 東北大金研³)

蜂須賀秀和¹ 阿波賀邦夫¹ 横山利彦² 野尻浩之³

【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

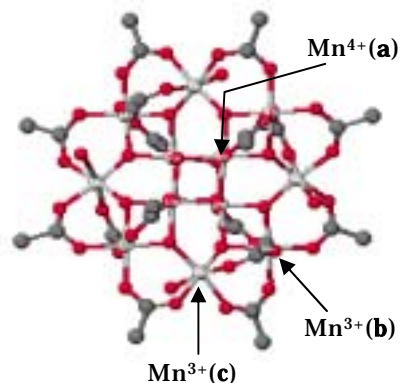


図 1 Mn12 の構造

磁気モーメントと、各 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。我々はこれまで、Mn12 クラスターの Jahn-Teller 同位体や異種金属として Cr を導入した Mn11Cr などの系を用いることにより、単分子磁石のメカニズムを考察してきたが、今回新たに、Fe を導入した Mn11Fe と一電子還元した $[\text{Mn}_{12}]^-$ の系について報告する。

【実験】 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の混合物を KMnO_4 で酸化することにより、Mn11Fe/Mn12 晶溶体 ($\text{Mn}_{11}\text{Fe}^*$) を合成した。また、文献[1]の方法に従い、Mn12 をプロピオン酸で配位子交換した後、 PPh_4I で還元することにより、スピン数 $S=19/2$ をもつ $(\text{PPh}_4)^+[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ を合成した。これらのクラスターの分子構造を決定するため、X線構造解析、蛍光 X線分析を行った。また、HFEP R により基底状態のスピン数 S と磁気異方性に由来する D 値を求めた。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 Mn11Fe* の分子構造と結晶構造は、純粋な Mn12 のものとはほぼ一致した。また、蛍光 X線分析の結果、合成する際の $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の混合比により、Fe の含有量が変化することが確認された。

交流磁化率の温度依存性は特徴的な周波数

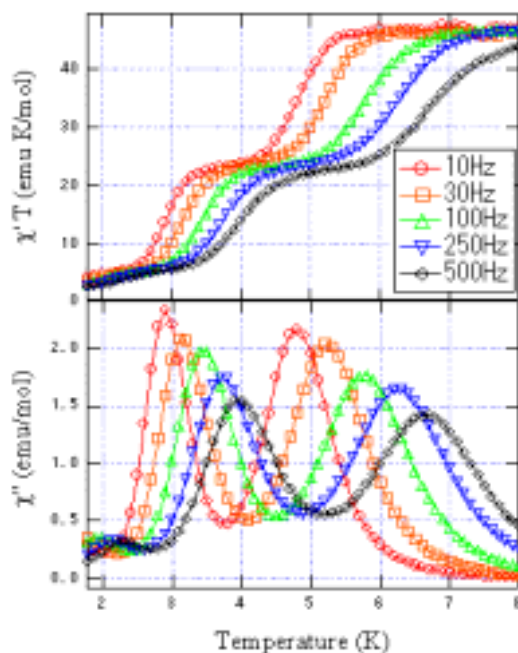


図 2 Mn11Fe* の交流磁化率

依存性を示し、3つの緩和過程が存在することが分かった(図2)。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から順に、65.3 K, 39.5 K, 32.6 Kであった。Feの含有量を増加させると、一番高温側のピークの高さが減少し、逆に2,3番目のピークの高さが増加したことから、一番高温側のピークはMn12、残りの2つはFeが導入されたものに由来していると考えられる。また、一番高温側のポテンシャル障壁の大きさは純粋なMn12のものとはほぼ一致している。

単結晶を用いた1.8 KでのMn11Fe*の磁化曲線を図3に示した。他の単分子磁石と同様にヒステリシスを示しているが、その形は独特である。これは、Mn11Fe*に2つ以上の成分が含まれているためであると解釈できる。すなわち、緑色の点線で示した1.8 KでのMn12の磁化曲線と青色の破線で示した推測される1.8 KでのMn11Feの磁化曲線を重ね合わせることで、赤色の実線で示したMn11Fe*の磁化曲線が観測されたと考えられる。また、この試料ではMn12とMn11Feの存在比はほぼ1:1であると考えられる。

直流磁化率の温度依存性により得られた χ_p -Tプロットを図4に示した。Mn11Fe*では純粋なMn12に比べて有効磁気モーメントが多少小さいが、磁気的なふるまいはMn12とほとんど同じである。Mn12骨格に異種金属としてFeを4原子だけ導入した化合物として[Mn₈Fe₄O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄] (Mn₈Fe₄)がすでに報告されている[2]。Mn₈Fe₄はMn12と異なり、単分子磁石的な挙動をまったく示さないことは大変興味深い。Mn11Feでは分子構造はMn12とほぼ一致しているにもかかわらず、MnからFeへの置換によりポテンシャル障壁は小さくなっていることから、e_g軌道への電子数の増加は分子内の反強磁性的相互作用を弱めている可能性が考えられる。

なお、当日はMn11Fe*のHF-EPRの結果とともに、半整数スピン単分子磁石であるMn11Cr、[Mn12]⁻の系について比較検討した結果を報告する。

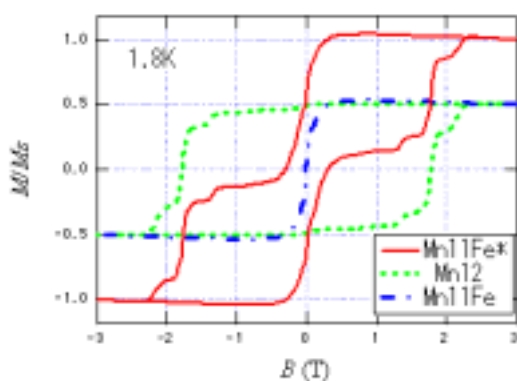


図3 Mn11Fe*の磁化曲線

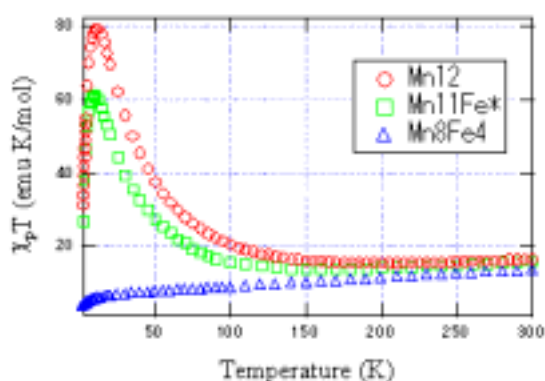


図4 χ_p -Tプロットの比較

- 【文献】 [1] Hilary J. Eppley et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301.
 [2] Ann R. Schake et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 181.