

単分子磁石 Mn₄ クラスターの 分子間相互作用および圧力による磁気挙動変化

(東北大院理¹・CREST²・都立大院理³・九工大工⁴)

○中田 一弥¹・平賀 広貴¹・山下 正廣^{1,2}・宮坂 等^{2,3}・梶原 孝志¹・高石 慎也¹・美籐 正樹^{2,4}

【序】単分子磁石としてふるまう多核金属クラスターは、量子効果が巨視的に観測されるため^[1]、従来の古典磁石にはない興味深い性質を示す化合物群として、盛んに研究が進められている。最近では、水素結合やファンデルワールス接触といった弱い分子間相互作用によって磁気結合した単分子磁石が、個々のそれとは異なる新たな量子的振る舞いを示すことが明らかになった^[2]。これは、分子間相互作用が単分子磁石の性質に劇的な変化を与え、新しい物性の開拓につながることを暗示している（量子効果の制御など）。そこで本研究では、分子間に磁気相互作用を導入する目的で、単分子磁石であるマンガン四核クラスターに分子間相互作用のパスを作りうる安息香酸誘導体を導入し、その磁気挙動について検討を行った。

【実験】合成は常圧下、室温で行った。過塩素酸マンガンと2-ヒドロキシメチルピリジン (hmpH) をアセトニトリルに溶かし、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドを加えた。10分攪拌した後、4-フルオロ安息香酸(fba)あるいは2,3,5,6-テトラフルオロ安息香酸(tfba)を加え、さらに一時間攪拌した。得られた茶色溶液をろ過し、トルエンを加えることで黒色ブロック状結晶 [Mn₄(hmp)₆(H₂O)₂(fba)₂](ClO₄)₂ (**1**)および[Mn₄(hmp)₆(H₂O)₂(tfba)₂](ClO₄)₂ (**2**)をそれぞれ得た。

【結果】<構造>上記で得られた化合物について、それぞれ単結晶 X 線構造解析を行った。**1** および **2** は、4つのマンガンイオンが hmp⁻ のオキシイオンによって架橋されたダブルキューバン骨格を有していることがわかった(Figure 1)。マンガンイオンの価数は、結合長および Bond Valence Sums による考察、ヤーンテラー軸の存在から、中心の二つが三価、外側の二つは二価であることがわかった。ただし **1** と **2** では、金属周りの結合長や角度に大きな違いは見られないものの、外側の二つのマンガンイオンの配位環境は **1** で七配位、**2** では六配位と異なる。分子間のパッキングを見ると、**1** では約 3.4 Å のπ-πスタッキングが存在し、一方 **2** では約 3.2 Å の複数の安息香酸のフッ素原子間のファンデルワールス接触が見ら

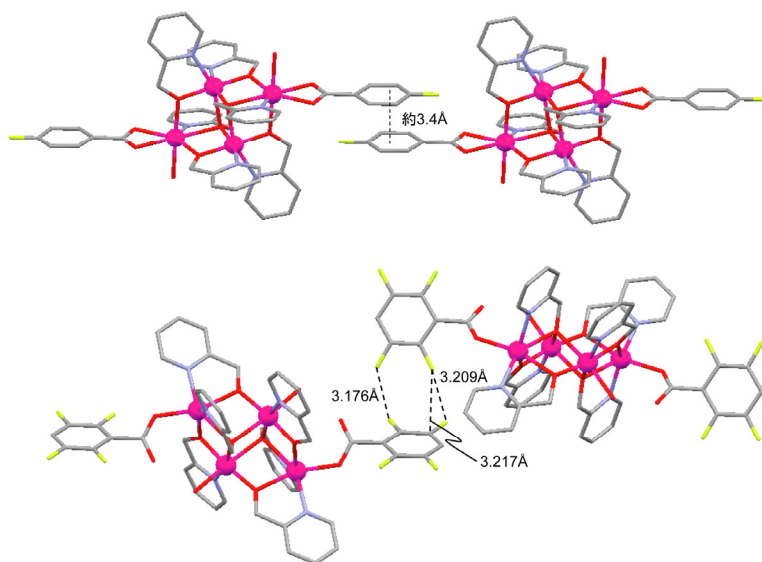


Figure 1 Structure of **1** (top) and **2** (bottom)

れ

れ、ともに一次元的なネットワークを形成している。そこで、これらの化合物に磁気的な分子間相互作用があるかを調べるために、磁気測定を行った。

<磁性>まず **1** の磁気測定を行った(Figure 2)。室温の χT の値は $14.74 \text{ emu K mol}^{-1}$ であり、4つのマンガンイオンに期待される値とほぼ一致する。温度の低下にともない、 χT は上昇し極大を示したのち、ゼロ磁場分裂と思われる χT の減少が見られた。これを四核モデル(J_{wb} : $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$, J_{bb} : $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$)を用いて $10 \sim 300 \text{ K}$ の範囲でフィッティングしたところ、 $J_{wb}/k_B = 0.59 \text{ K}$, $J_{bb}/k_B = 10.32 \text{ K}$ が見積もられ、 $S_T = 9$ の単分子磁石として振舞っていることが示唆された。次に、単分子磁石としての振る舞いを確認するために、交流磁化率の測定を行った。交流磁化率の虚数部の周波数依存($1 \sim 1000 \text{ Hz}$)が観測され(Figure 2 inset)、単分子磁石であることが示唆された。

同様に **2** の磁気測定を行った(Figure 2)。室温の χT の値は $14.73 \text{ emu K mol}^{-1}$ であり、**1** と同様に4つのマンガンイオンに期待される値とほぼ一致する。温度の低下にともない、 χT の値はわずかに上昇し、 60 K 付近から急激な減少が見られた。また磁化率 χ も 18 K において Néel 点が観測されたことから、分子間の反強磁性的な相互作用があると考えられる。そこで分子場近似を導入した四核モデルにより $10 \sim 300 \text{ K}$ の範囲で χT をフィッティングしたところ、 $J_{wb}/k_B = 4.04 \text{ K}$, $J_{bb}/k_B = 2.17 \text{ K}$, $zJ/k_B = -0.30 \text{ K}$ が見積もられ、分子間の反強磁性的な相互作用があることがわかった。また低温の χT の値はほぼ 0 に近く、交流磁化率の測定においても虚数部が観測されなかったことから、分子間で反強磁性的な相互作用によりクラスターの磁化が反平行に打ち消しあっていると考えられる。以上から、**1** と **2** が類似の構造を持つ化合物であるにもかかわらず、それぞれの分子間の相互作用の大きさによって、全く異なる挙動を示すことがわかった。

【考察】**1** と **2** では、安息香酸どうしの重なりによる相互作用のパスがあるにもかかわらず、**2** は顕著な分子間の反強磁性的な相互作用が存在する (**1** は無視できるくらい小さい)。そこで、DFT 計算によりそれぞれの安息香酸上のスピン密度を見積もったところ、芳香環およびフッ素原子上のスピン密度は、**1** に比べて **2** のほうが大きな値を示した。したがって **2** では、スピン密度の大きい安息香酸同士の重なりにより反強磁性的な相互作用が生じたと考えられる。**2** のスピン密度が **1** に比べて大きいのは、芳香環上のフッ素原子の数の違いに加えて、カルボン酸が配位しているマンガンイオンの配位数 (**1**: 七配位、**2**: 六配位) の違いに由来すると考えられる。これらの複合的な要因が芳香環状のスピン密度の分布に影響を与え、**1** と **2** の磁気挙動の違いにつながったと考察される。

なお当日は、これらの結果に加えて **1** の圧力効果についても報告する。

【References】

- [1] L. Thomas *et al.* *Nature* **1996**, 383, 145.
 [2] W. Wernsdorfer *et al.* *Nature* **2002**, 416, 406.

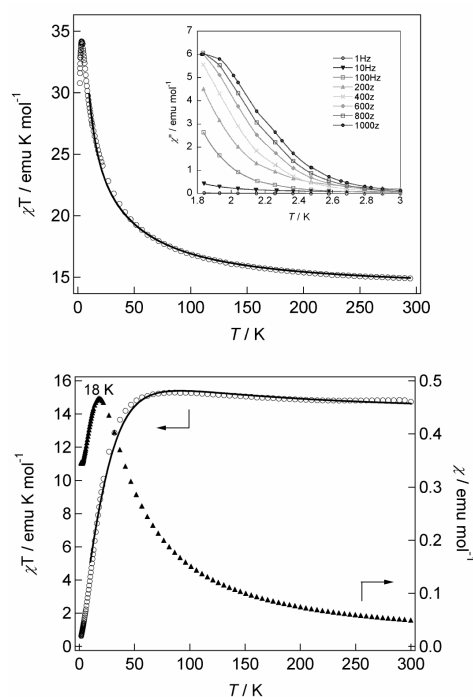


Figure 2 Magnetic properties of **1** (top) and **2** (bottom)