単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究

筑波大・数理物質 大塩寛紀、二瓶雅之、志賀拓也、小泉智史、星野哲久 東北大・金研 野尻浩之

1. はじめに

磁気異方性をもつ基底高スピンクラスター分子は、ブロッキング温度以下で磁化の反転が凍結され超常 磁性を示す単一分子磁石となる。単一分子磁石は量子スピントンネル、量子スイッチなどメゾスコピック系 特有の量子物性を示し、さらに磁気メモリー等の分子素子として期待される物質群である。このような量子 力学的な効果を利用した新しい物性を開拓するには、クラスター分子のもつ離散エネルギー準位を利用した 物性制御が重要な鍵となる。しかし、現在の量子スピン系に関する研究は偶発的に発見された系が個別に研 究されているのが現状であり、量子スピン現象の機構解明やコヒーレントな量子スピン系の開発など克服す べき問題点も多い。すなわち、無機化合物では実現不可能なサイズ制御に基づく新しい系の創出とその系統 的基礎研究が重要である。

2. 研究経過

金属イオンと有機配位子からなる金属錯体は、有機配位子の優れた分子性・設計性により金属イオンの多 彩な電子構造に基づく磁性と伝導性を系統的に制御することが可能である。我々は、この金属錯体の長所を活 用することにより、配位子のサイズやタイプを系統的に変えながら新しいナノサイズのスピンクラスターを合 成してきた。その結果、シッフ塩基多座配位子と金属イオンとの反応条件を最適化することで、多様な幾何構 造をもつ異核金属多核錯体や混合原子価多核錯体が得られる事を見出した。さらに、これまでの野尻浩之担当 教授との共同研究でそれらの磁気的性質について検討した結果、MnCu 異核金属複核錯体が*S* = 5/2 をもつ当 時世界最小の単分子磁石となる事や混合原子価 Mn7 核錯体がホイール構造をもつはじめての単分子磁石とな る事を明らかにした(H. Oshio et al, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 1208-1210, H. Oshio et al, *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 843-849.)。本研究では、単分子磁石を始めとする量子スピンクラスター系の合理的合成法の確立、および得ら れたクラスター分子の磁気構造を詳細に明らかにすることによる量子スピントンネルダイナミクスの制御の 可能性について検討した。具体的には以下の研究を行った。

(1) Mn8 核単分子磁石における低温磁性に関する研究

(2) 3d4f 多核錯体単分子磁石の低温磁性に関する研究

(3) 球状コアをもつ Mn13 核錯体における酸化状態と磁性との相関に関する研究

3. 研究成果

(1) Mn8 核単分子磁石における低温磁性に関する研究

単分子磁石の活性化障壁は $\Delta E = |D|S_z$ で表される。高いブロッキング温度をもつ単分子磁石を合成するには、分子が高いスピン基底多重度と大きな一軸磁気異方性をもつ必要がある。これまで数多くの多核錯体単分子磁石が報告されており、スピン基底多重度の高いものとしては、Fe19核錯体(S = 33/2、 $\Delta E = 15.7$ K)や Mn25核錯体(S = 51/2、 $\Delta E = 12$ K)が報告されている。しかしながら、これらの錯体は高い基底スピン多重度をもつにもかかわらず、磁気異方性が小さいため活性化障壁が小さい。また、多くの金属イオン間に反強磁性的相互作用が働き分子の対称性も低い為、厳密な磁気構造の決定が困難である。本研究では、比較的核数の少ないMn8核錯体を合成し、その低温磁性について検討を行った。その結果、全ての Mn イオン間に強磁性的相互作用がはたらくことにより、S = 16を基底状態にもつ単分子磁石となる事を明らかにした。

【実験】

2 座カルボキシ配位子 H₂dmacsa(図 1)と酢酸マンガン(II)4 水和物、トリエ チルアミン、2-アミノエタノールを MeOH 溶液中で反応させた。得られた反応 溶液にジエチルエーテルを拡散した後ゆっくり濃縮することで、褐色結晶とし て[$Mn^{III}_{8}(\mu_{4}-O)_{4}(dmacsa)_{4}(OMe)_{4}(OAc)_{4}(OCH_{2}CH_{2}NH_{3})_{4}]$ ·4MeOH (1)を得た。1 の HF-EPR 測定は単純透過法を用い、4.2–40 K の温度範囲で 95–195 GHz におけ る EPR スペクトルを測定した。サンプルは単結晶をもちいた。静磁場をもち いた極低温磁化測定は、³He 冷凍機を取り付けた MPMS SQUID 磁束計をもち い、450 mK において行った。結晶は容易軸方向にそろえて並べ、ストローに 固定した。





【結果・考察】

錯体 1 の構造を図 2 に示す。単結晶構造解析の結果、1 の晶系および空間群は、Tetragonal *P*42₁*c* であった。1 は、中心に八つの Mn(III)イオンからなる不完全ペンタキュバンコアをもち、4 つのμ₄-O²基、MeO⁻基、AcO⁻ 基、および OCH₂CH₂NH₃基で架橋されている。さらに、二座配位子 dmacsa²⁻がペンタキュバンコアをキャップ し、アミノ基と水素結合を形成することで、分子構造を安定化している。錯体1の側面図を図3に示す。分子の主軸はペンタキュバンコアに対して垂直に存在し、外側の四つの Mn(III)イオンの容易軸は分子の主軸に対して平行に配列している。
 ダ子の主軸
 第子の主軸
 第日の分子構造とコア構造
 図3 錯体1の側面図

DC 磁化率測定の結果(図 4)、300 K における $\chi_m T$ 値は 27.24 emu mol⁻¹ K であり、八つの磁気的に独立な Mn(III)イオンから予想される理論値(24 emu mol⁻¹ K) と良い一致を示す。温度の低下とともに $\chi_m T$ 値は急激な 増加を示し、5 K で 120.41 emu mol⁻¹ K に達した。これは、全ての金属イオン間に磁気軌道の偶然直行による 強磁性的相互作用が働くことに起因する。すなわち、錯体 1 は S = 16 を基底状態にもつ基底高スピン錯体であ ることがわかった。1 の AC 磁化率測定においては、単分子磁石に特徴的な周波数に依存した AC 磁化率が観 測された(図 5)。磁化率の虚部のピークトップから得られるアレニウスプロットから、錯体 1 の活性化障壁は、 $\Delta E = 40.63$ K ($\tau_0 = 1.46 \times 20^9$ s)と見積もられた。



錯体1の450 mKにおける磁化測定結果を図6に示す。その結果錯体1は、0 Oe および9000 Oe 付近大き なステップを伴う磁気ヒステリシスを示した。400 mK から110 Kにおける錯体1の比熱測定を行った結果、 磁気相転移に伴う熱異常は観測されなかったことから、この磁気ヒステリシスは単分子に由来するものであ り、固体中の長距離磁気秩序は存在しないことがわかった。また、0 Oe および9000 Oe 付近に観測されたステ ップは、Ms = ±16 間、および Ms = 16 と Ms = 15 間の量子スピントンネルによるものであると考えられる。錯 体1の磁気構造をより性格に明らかにする為、錯体1の単結晶をもちいた HF-EPR 測定を行った。ここで、磁 場は磁化容易軸に平行に印加した。得られた EPR スペクトルの温度依存を図7に示す。4.2 K では、4.2 T 付 近に強い吸収が観測された。温度の上昇とともに高磁場側のピークと比較して4.2 T 付近の吸収強度の減少が 観測された。これより錯体1は、負の磁気異方性(D<0)をもつことがわかった。D 値を決定するために、HF-EPR スペクトルの周波数依存性を以下のハミルトニアンをもちいてフィッテングを行った。

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{H} \cdot \hat{S} + D[\hat{S}_z^2 - 1/3S(S+1)] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + B_4^0 \hat{O}_4^0$$

HF-EPR スペクトルの共鳴磁場を周波数に対してプロットしたものを、図8に示す。ここで、図中の実線は核吸収ピークの共鳴磁場の周波数依存を上記のハミルトニアンでフィッティングした結果である。S=16を基底状態として解析を行った結果、DおよびEはそれぞれ、-0.138K、0.03Kと見積もられた。

以上より、錯体1は、全ての Mn(III)イオン間に強磁性的相互作用が働いた結果、S = 16、D = -0.138 K、E = 0.03 K、g = 2.03、 $\Delta E = 40.63$ K をもつ単分子磁石である事を明らかにした。

(2) 3d4f 多核錯体単分子磁石の低温磁性に関する研究



図 6 錯体 1 の磁気ヒステリシス 図 7 錯体 1 の HF-EPR スペクトル 図 8 錯体 1 の HF-EPR の周波数 依存

これまで、多様な単一分子磁石が報告されているが、希土類金属イオンを含む単一分子磁石の報告例は未 だ多くない。本研究において我々は、これまでの異核金属単一分子磁石合成法を応用することで、マンガンイ オンとテルビウムイオンからなる 3d-4f 異核金属単一分子磁石([Mn^{III}4Mn^{IV}Tb^{III}6]および[Mn^{III}12Tb^{III}6])を合成す ることに成功した。これらの系では、希土類金属イオンの大きな磁気異方性により基底スピン状態は離散的な エネルギーをもつことが予想される。本研究では、3d-4f 異核金属単一分子磁石における量子的な振る舞いを 磁化測定により検討する事を目的とした。

【実験】

五座シッフ塩基配位子 H2bemp(図 9)と酢酸マンガン(II)4水和物の MeOH 溶液 に、硝酸テルビウムを反応させ、室温でゆっくり濃縮することで、褐色結晶とし て[Mn₅Tb₆(O)₈(bemp)₂(OAe)₂(OAc)₆(NO₃)₂]·8H₂O (2)を得た。また、同様に H₂bemp と酢酸マンガン(II)4水和物の MeOH 溶液に、硝酸テルビウムを反応させ、さらに 酢酸マンガン(II)4 水和物を加えた後濃縮することで、 $[Mn_{12}Tb_6(O)_5(OH)_{14}(L1)_6(H_2L2)_2(L3)_2(OAc)_8(NO_3)_2(MeOH)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 20H_2O$ (3)2-formyl-6-[(2-hydroxyethyl)iminomethyl]-4-methylphenol, (HL1 = H₄L2 2-dihydroxymethyl-6-[(2-hydroxyethyl)iminomethyl]-4-methylphnol, HL3 2,6-diformyl-4-methylphenol)を得た。静磁場をもちいた極低温磁化測定は、³He 冷 凍機を取り付けた MPMS SQUID 磁束計をもちい、450 mK において行った。一方、 パルス磁場を用いた磁化測定においては、デルリンロッド上に結晶を容易軸方向 にそろえて並べ、0.5Kの温度においてパルス磁場をもちいて測定した。





【結果・考察】

 錯体 2 および 3 の構造を図 10 に示す。錯体 2 は、五つの Mn イオンと六つの Tb イオンからなる 3d-4f + 一核コア構造をもち、中心の Mn イオン上には擬二回軸が存在する。各金属イオンは架橋配位子 bemp²および O²基、MeO⁻基、AcO⁻基で架橋されている。一方、錯体 3 は、十二個の Mn イオンと六個の Tb イオンからな る 3d-4f 十八核コア構造をもつ。



り低温では再び急激に減少した。これは、金属イオン間の反強磁性的相互作用によるフェリ磁性的な挙動を示 したものと考えられる。また、低温領域での*XmT*値の急激な減少は分子間の反強磁性的相互作用および零磁場 分裂によるものと考えられる。以上より、コア構造が非常に複雑な為基底スピン状態の決定には至っていない が、錯体2および3がともにフェリ磁性的なスピン配列による基底高スピン状態をもつことがわかった。AC 磁化率測定の結果(図 12)、錯体2および3はともに周波数に依存した AC磁化率を示したことから、これらの ・錯体が単分子磁石であることが示唆された。アレニウスプロットから求めた核錯体のスピン反転に伴う活性化 障壁は、それぞれΔE = 17.76 K (2)、ΔE = 23.74 K (3)と見積もられ、錯体 3 はこれまでに報告された 3d-4f 異核 金属単分子磁石の中で最も高い活性化障壁を有することがわかった。



図 11 錯体 2、3 の DC 磁化率

図 12 錯体 2 (左)、3 (右)の AC 磁化率

錯体 2、3の磁化曲線を図 13 に示す。2の 500 mK における静磁場をもちいた磁化測定においては、時期 ヒステリシスは殆ど観測されなかった。500 mK におけるパルス磁場をもちいた磁化測定においては、明瞭な 磁気ヒステリシスが観測された。一方、500 mK における錯体3の静磁化測定においては、比較的大きな磁気 ヒステリシスを示した。各錯体の磁化挙動の違いについては、今後スピン基底多重度の決定や、HE-EPR によ る正確な磁気パラメータの決定を行うことにより検討を行う予定である。

以上より、マンガンイオンとテルビウムイオンをもちいることにより、二種類の 3d-4f 単分子磁石の合成 に成功した。

(3) 球状コアをもつ Mn13 核錯体における酸化状態と磁性との相関に関する研究

単分子磁石の酸化還元による酸化状態の制御は、単に個々のイオンのスピン状態を変えるにとどまらず、 分子内のスピン配列の対称性変化によりスピンのトポロジーに基づく特異な磁気的相互作用や量子スピント ンネルの確率制御などが期待される。しかしながら、そのような多様な酸化状態をとり得る単分子磁石はこれ まで殆ど例がない。本研究では多段階酸化還元挙動を示す単分子磁石合成を目的とした。

【実験】

五座シッフ塩基配位子 H₃bemp(図 9)と塩化マンガン(II)四水和物のメタノール溶液を室温で濃縮することによ り混合原子価 Mn13 核錯体[Mn^{IV}Mn^{III}12O₆(OH)₄(OMe)₂(L3)₆](NO₃)₄ (4(NO₃)₄)を褐色板状結晶として得た(図 11)。 また、4(NO₃)₄を[Fe(bpy)₃]³⁺を酸化剤として化学酸化することで一電子酸化体(4(PF₆)₅)および二電子酸化体 (4(PF₆)₆)を得た。核錯体の磁気的性質に関して錯体 1-3 と同様に測定した。

【考察】

4⁴⁺には中心の Mn イオン上に擬 3 回軸が存在し、結晶学的に独立 な7つの Mn イオンからなる。中心の Mn1 イオンは6つの酸化物イオ ンが配位した六配位八面体構造をもち+4の酸化数をもつ。Mn2-7は配 位構造及び結合長から Mn^{III}イオンと考えられる。Mn2, 4, 6 は六配位 八面体構造を持ち、互いに配位子 L1 のアルコキソ基で架橋されてい る。一方、Mn3,5,7は七配位五方両錐構造をもち、水酸化物イオン及 びメトキソ基で架橋された環状構造を形成している。その結果、4⁴⁺ は中心の Mn^{IV}Mn^{III}。環状七核構造錯体の上下を Mn^{III}, ユニットがキャ ップすることによる特異な球状コア構造を持つ。一電子酸化体 (4(PF₆)₅)および二電子酸化体(4(PF₆)₆)は、4(NO₃)₄と同様の構造をもつ。 金属イオンの配位結合長から、一電子および二電子酸化体において は、12 個存在する Mn(III)イオンのうち、それぞれ一個および二個が Mn(IV)イオンに酸化されている事がわかった。その結果、4(NO3)4、一 電子酸化体(4(PF₆)₅)、および二電子酸化体(4(PF₆)₆)のコア構造の酸化状態はそれぞれ、[Mn^{IV}Mn^{III}₁,)]。



 $[Mn^{IV}_2Mn^{III}_{11}]$ 、 $[Mn^{IV}_3Mn^{III}_{10}]$ で表される。

4(NO₃)₄、一電子酸化体(4(PF₆)₅)、および二電子酸化体(4(PF₆)₆)の磁化測定率測定結果を図 14 に示す。Mn13 核コアが酸化されるのに伴い、室温における_{Xm}T 値は増加した。これは、Mn(IV)イオンが増加することによる 磁気構造のフラストレーションの解消によるものと考えられる。これに伴い、低温における磁化率の値も増加 した。すなわち、各錯体のスピン基底状態は 4(NO₃)₄<4(PF₆)₅<4(PF₆)₆の順で高いことがわかった。AC 磁化 率においては、磁化率の虚部にピークトップは観測されないものの、酸化が進むにつれて応答が大きくなるこ とがわかった。AC 磁化率の周波数依存性は単分子磁石に特有の遅い磁気緩和によるものと考えられ、磁化率 の虚部の周波数依存性から、酸化が進むにつれてスピン反転の活性化障壁は大きくなるものと考えられる。



図 14 各酸化状態における cmT-T 曲線



500 mK における 4(NO₃)₄、一電子酸化体(4(PF₆)₅)、および二電子酸化体(4(PF₆)₆)の磁気ヒステリシス測定 の結果を図 16 に示す。静磁場およびパルス磁場をもちいた測定はともに同様の傾向をしめし、酸化状態が多 核につれて、磁気ヒステリシスが大きくなることがわかった。特にパルス磁場をもちいた測定では顕著に観測 され、保持力の増大に伴い量子スピントンネルによるステップの位置も変化する事がわかった。個の挙動の変 化については、磁化の温度依存測定による基底スピン状態の決定や HF-EPR 測定による磁気構造の詳細な検討 により明らかにしていく予定である。



図16 各酸化状態における磁気ヒステリシス曲線

4. まとめ

本研究では、新たな単分子磁石の合成と、それらにおける磁気構造と量子スピンダイナミクスとの相関の 解明を目的とし、以下に挙げる成果を得た。

- (1) Mn8 核単分子磁石における低温磁性に関する研究
- 高い対象性をもつ Mn8 核錯体(1)を合成し、その低温磁性について明らかにした。その結果、全ての Mn イオン間に強磁性的相互作用が働くことで、錯体 1 が大きな基底スピン多重度と一軸磁気異方性(*S* = 16、 *D* = -0.138 K)をもち、比較的大きな活性化障壁(Δ*E* = 40.63 K)をもつ単分子磁石である事を明らかにした。 (2) 3d4f 多核錯体単分子磁石の低温磁性に関する研究
- これまでに我々が確立した異核金属多核錯体合成法を希土類金属イオンに適用することにより、[Mn₅Tb₆]
 (2)および [Mn₁₂Tb₆] (3)コア構造をもつ 3d-4f 単分子磁石の合成に成功した。磁気測定の結果、錯体 3 はこれまで報告された 3d-4f 単分子磁石のなかで最も大きな活性化障壁(ΔE = 23.74 K)をもつことがわかった。
 (3) 球状コアをもつ Mn13 核錯体における酸化状態と磁性との相関に関する研究
- 多段階の酸化還元を示す混合原子価 Mn13 核錯体を化学酸化することにより、一電子および二電子酸化 体の単離に成功した。核錯体の磁気測定の結果、酸化状態が高くなるにつれてスピン基底状態が大きくな

り、その結果単分子磁石のスピン反転に伴う活性化障壁が大きくなる事を明らかにした。

- 5. 発表(投稿)論文
- "Hetero-metal Mn-Cu and Mn-Ni Clusters with Tridentate Shiff-base Ligands", M. Nihei, A. Yoshida, S. Koizumi, H. Oshio, Polyhedron, 26 (2007) 1997-2007.
- "Rational Syntheses of Multi-nuclear High-spin complexes", H. Oshio, M. Nihei, Bull. Chem. Soc. Jpn., 80 (2007) 608-620.
- "Manganese(III,IV) and Manganese(III) Oxide Clusters Trapped by Copper(II) Complexes", S. Yamashita, T. Shiga, M. Kurashina, M. Nihei, H. Nojiri, H. Sawa, T. Kakiuchi, and H. Oshio, Inorg. Chem., 46 (2007) 3810-3812.
- "Wheel-Shaped Single-Molecule Magnet of [Mn^{II}₃Mn^{III}₄]: Quantum Tunneling of Magnetization under Static and Pulse Magnetic Fields", S. Koizumi, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenbein, H. U. Güdel, F. Fernandez-Alonso, and H. Oshio, Chem. Eur. J., 13 (2007) 8445-8453.
- 5) "Alkoxo-bridged Cobalt(II) Cube and Its Radical Adduct", K. Mitsumoto, S. Koizumi, T. Shiga, H. Nishikawa, Y. Chi, and H. Oshio, Chem. Lett., 9 (2007) 1154-1155.
- "Syntheses, Structure and Magnetic Properties of Mixed-valence Pentanuclear [Mn^{II}₃Mn^{III}₂] and Hexanuclear [Co^{II}₄Co^{III}₂] Complexes Derived from 3-formylsalicylic acid, T. Shiga, H. Oshio, Polyhedron, 26 (2007) 1881-1884.