希土類イオンを含む多核錯体の単分子磁石挙動とその機構

研究代表者名 電通大・量子物質・石田尚行

## 研究分担者名

## 東北大学・金属材料研究所・野尻浩之、電通大・量子物質・岡澤 厚、渡邉 亮

## 1. はじめに

情報記録材料のダウンサイジングに向けて単分子磁石の開発が注目を集めている。この材料は、大きな磁気モーメントと異方性を持つことが必要条件である。我々はこれまでに希土類(特に重希土類) Ln(4f) イオンと 3d イオンを含む物質を合成し、その交換相互作用とエネルギー準位を高周波 EPR と磁 化過程により評価してきた。高周波 EPR は、本来の高分解能に加えて周波数可変の実験も行えるために、 エネルギー構造を精密に決定できる。単分子磁石の異方性を決定付けるゼロ磁場分裂の実測について、高周 波 EPR はこれまでにも広く利用されてきた。一方、単分子磁石に内在するイオン間の交換相互作用の決定にも 高周波 EPR が有効であることを示してきたことは、我々の独創的な点である。

これまでの成果をまとめると以下の通りである<sup>1-4)</sup>。(1)単分子磁石特有の磁化の量子トンネルを伴ったヒステリシスを示す。(2) 4f 金属と Cu の間には反強磁性的相互作用が働く。(3) そのカップリング定数を磁化過程測 定により定めて Zeeman ダイヤグラムを描くことにより、磁化の量子トンネルを説明できる。(4) 高周波 EPR によりエネルギー準位を、より直接的にかつ精密に決定できる。

今回の試料は 3d-4f のカップルした独特な電子構造を有する磁性体群である。希土類の交換相互作用の大きさを決めること自体、これまで類例の少ない研究と位置づけられる。これまで主として行ってきた Cu イオンを基調にして様々な希土類イオンとの間の交換相互作用を研究することは、系統性の点から有益である。そして、前述の我々の研究手法の妥当性や応用発展性を検証できる。単分子磁石の合成開発において分子設計指針を得ることができる。

## 2. 研究経過 5,6)

試料は、一次元配列した菱形四核構造の  $[Ln^{III}_2Cu^{II}_2]_n$ のさまざまな重希土類置換したアナログ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) である。これら物質群は我々のオリジナルであって、種々の分析化学、分光学的手法を用いて同定を済ませてある。単結晶を用いた X 線結晶構造解析により、構造は全て同形であることを確認した。図1に一例として  $[Tb_2Cu_2]_n$ の結晶構造図とその構造式を示す。菱形四核の中央に対称心があり、結晶学的に独立な Ln と Cu はそれぞれ1種だが、Cu-N-O-Ln を通した超交換相互作用は2種存在する。Ln の配位構造は、8つの酸素原子からなる捻れ四角柱型である。Cu は5配位ピラミッド型である。



Figure 1. Crystal structure of  $[Tb_2Cu_2]_n$  with the thermal ellipsoids at the 50% probability level. Two repeating units are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Structural formula of  $[Tb_2Cu_2]_n$ .

これらの磁化測定を行うと磁化のステップが観測された。図2に例として [Tb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]nと [Tb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]nの測 定結果を示す。ステップの段差が 4 µB に相当することから、これを Cu スピンの反転に帰属することが でき、ゼロ磁場では基底フェリ状態であることがわかる。フェリ状態からフェロ状態へのエネルギー準 位交差の磁場はこのステップの場所を読めばよいが、高周波 EPR の読み取りの方が高精度であること は、序に述べた通りである。



Figure 2. Magnetization curves for  $[Ln_2Cu_2]_n$  measured at 0.5 K, where Ln = (a) Tb and (b) Dy. Derivative curves are also shown in the bottom figures. The arrows indicate the positions of the magnetization jumps.

図3に  $[Tb_2Cu_2]_n$  錯体の高周波 EPR スペクトルを一例として示す。g=2 に近いものは  $Cu^{2+}$  由来の EPR 吸収である。磁場軸に正の切片(5.80(8) T; 図3bのε)が得られた。この値は図2aの交差磁場と 一致する。交差磁場が正の値を持つことは、Cuイオンに Tb から負の分子場が加わっており、外部場を 増加するとその分子場が打ち消されて、共鳴磁場が下がるものと説明される。さらに、この系では g=9  $\sim 12$ や  $g = 13 \sim 16$  程度の Tb 由来の吸収も観測された (図 3 b の  $\alpha \geq \beta$ )。

この分子場の大きさから交換相互作用を算出できる。図3cの番号付けに基づいて次のハミルトニア ンを用いた。Ln のスピンは Ising 型に取り扱った。

$$\hat{H} = -J_{\rm A}(\hat{J}_2^z \bullet \hat{S}_1 + \hat{J}_4^z \bullet \hat{S}_3) - J_{\rm B}(\hat{J}_4^z \bullet \hat{S}_1 + \hat{J}_2^z \bullet \hat{S}_3) + \mu_{\rm B}H^z(g_1S_1 + g_2J_2^z + g_3S_3 + g_4J_4^z)$$
(Eq. 1)

ただし、今回の  $[Tb_2Cu_2]_n$  のデータからでは、 $J_A$  と  $J_B$  の分離は難しく、ここでは両者の平均値として、 J/k<sub>B</sub> =- 0.77(2) K と求められた。



Figure 3. (a) Selected HF-EPR spectra of  $[Tb_2Cu_2]_n$  measured at 4.2 K as a function of frequency. The spectra are offset in a linear scale of the frequency. (b) Frequency-field diagram for [Tb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Solid lines represent the best linear fittings. Dotted lines are shown for a guide to the eye. (c) Exchange coupling scheme for [Ln<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]. The ground ferrimagnetic spin structure is drawn with arrows.

[Dy<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>] の EPR 測定結果を図4に示す。この測定では、Dy 由来のシグナルが現れないなどの好条 件に恵まれて、分解能が大変に良い。図4bの赤矢印で示した吸収は青矢印で示したものに比べて大変 弱い。強い吸収は基底状態からの遷移で、弱い吸収は励起状態からのものである。具体的には、青矢印 の遷移は、[Cu(↓)Dy(↑)Dy(↑)Cu(↓)]から [Cu(↑)Dy(↑)Cu(↓)] への吸収であって、ゼロ磁場にお ける分裂幅が -2(JA + JB) J-S で表される。赤矢印の遷移は、エネルギー準位で上に位置する  $[Cu(\uparrow)Dy(\uparrow)Dy(\downarrow)Cu(\uparrow)]$ の関係する遷移であり、ゼロ磁場における分裂幅が  $-2(J_A - J_B)$  チ・S で表され る。図4cに示されるように、両者の交差磁場がそれぞれ、5.56(3)Tと4.50(6)Tであることから、JAと J<sub>B</sub>をそれぞれ、-0.895(8)Kと-0.061(8)Kと決定することができた。



Figure 4. (a) Selected HF-EPR spectra of  $[Dy_2Cu_2]_n$  measured at 4.2 K as a function of frequency. The spectra are offset in a linear scale of the frequency. (b) Expanded HF-EPR spectra at 4.2 K showing a minor absorption band (denoted with red up arrows) together with a major one (blue down arrows). (c) Frequency-field diagram of two EPR absorption bands (major: blue filled square, minor: red filled triangle) observed at 4.2 K for  $[Dy_2Cu_2]_n$ . Solid lines represent the best linear fittings.

以上、 $J_A$  と  $J_B$  とが分離できる場合とできない場合の2例の結果を示した。他の重希土類置換化合物 Ln = Ho と Er についても対応する測定を行った。式1に従って、それぞれの交換相互作用定数の値を 見積り、この場合には $J_A$  と  $J_B$  の平均値だけを求めることができた。これまでに得られた [Ln<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 錯 体 (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) における平均値 J について Ln イオン依存性をまとめたものが図5である。 この図中の Gd-Cu のデータは、かつて SQUID による磁化率から Heisenberg スピンのモデルを用いて 求めたものである。それを含めて、Ln = Gd~Er において良い相関が得られた。



Figure 5. Plot of the 4f–3d exchange parameters in  $[Ln_2Cu_2]_n$  as a function of the atomic number of the Ln ions. Solid line is shown for a guide to the eye.

この依存性の説明であるが、重希土類では全角運動量は軌道角運動量とスピン角運動量の和となるこ とと 4f 軌道にある不対電子数が関わっていると考えられる。すなわち、4f の磁性軌道と Cu イオンの 磁性軌道に重なりがあれば両者は反強磁性的にカップルする。4f スピンの角運動量の方向は全角運動量 の方向とも一致するので、4f-Cu 間の交換相互作用は反強磁性的となる。4f 軌道における不対電子数は、 Gd<sup>3+</sup> が半充填の7個であり、それ以降は、順に一つずつ減ずる。磁性軌道の種類と数が減れば、 4f(Ln)-3d(Cu) 軌道間の重なりも減り、反強磁性的カップリングは小さくなる。

3. 研究成果

希土類イオンの置換に関して、本研究のような明瞭な相関を示した研究は前例がない。今回の結果は、 4f イオンと 3d イオン間の相互作用の大きさに関して定量的な評価を与えるものとして、磁気材料科学的に重要である。

ー連の研究を通じて、我々の研究手法の妥当性や応用発展性を検証した。すなわち、このような 3d-4f 系化 合物に対する、Ising スピンとしての取り扱いと交換相互作用のモデルは、これまでに我々が開発してきた、  $[Ln_2Cu]^{1}$ 、 $[Ln_4Cu]^{2}$ 、 $[Ln_2Cu_2]^{3}$ 、 $[Ln_2Ni]^{4}$ 、および、今回の  $[Ln_2Cu_2]_n^{5.6}$ の全てに対して広く一般的に適用す ることができた。磁化測定では主として基底スピン状態を反映したデータが得られるのに対して、EPR 手 法は励起状態のエネルギー準位に関する知見も得られる。これは磁化測定と EPR 測定を相補的に用い ることが、この種の研究に有効であることを物語っている。 4. まとめ

単分子磁石の特徴である磁化の量子トンネルは、エネルギー準位の交差磁場の場所で起こる。本稿では省いたが、ここで検討されたいずれの構造の分子も Ln = Tb と Dy の場合に単分子磁石挙動を示した。その量子トンネルを示す磁場については、Cu スピンの反転は図2に描かれている通りであるが、それに加えて、弱磁場の領域にヒステリシスを伴って Ln スピンの反転に帰属される磁化のジャンプが見いだされた。この磁場についても、本研究により提案された交換モデルは実験値をよく再現する。本モデルに従えば、反強磁性カップルを有する系では交差磁場が正であるが、逆に強磁性カップルを有する系であれば、交差磁場は負となる。この場合には量子トンネル効果による磁化を損失する経路を失うので、磁性材料として保磁力の強い単分子磁石が開発できる可能性がある。このように材料開発の場における設計指針を得ることができた。

合金を基調とした永久磁石には軽希土類イオンである Nd<sup>3+</sup> や Sm<sup>3+</sup> を含むものがある。本系を軽希 土類誘導体へ研究を展開することは興味深い。予備的な実験によれば、[Ln<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(Ln = Nd と Sm)に 強磁性的カップリングが観測されている。ヘテロ金属錯体の交換相互作用の微視的理解が進めば、単分 子磁石を目指した錯体の開発のみならず広く希土類磁性材料開発の指針が得られる。今回の結果はその 端緒を開くものとして意義深い。

参考文献

- "Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation," F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1440-1441 (2006).
- "Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin [Dy<sub>4</sub>Cu] Single-Molecule Magnet," S. Ueki, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *Chem. Phys. Lett.*, 440, 263-267 (2007).
- "Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, *Polyhedron*, 26, 1970-1976 (2007).
- 4) "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets [Dy<sub>2</sub>Ni] and [Dy<sub>2</sub>Cu]," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, 47, 9763-9765 (2008); Correction: *Inorg. Chem.*, 48, 3292 (2009).
- "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain [Dy<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]<sub>n</sub> Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Mater.*, 20, 3110-3119 (2008).
- "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]<sub>n</sub> Compounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, *Polyhedron*, in press (doi:10.1016/j.poly.2008.12.035).