研究紹介4

単分子磁性体 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(H_2O)_3]$ の磁場中での熱容量

一般に，強磁性体をどんどん小さくしていくと，結晶粒の磁気異方性エネルギーが熱エネルギーと同程度になり，あたかも1結晶粒子が1スピンのように振る舞うようになっていわゆる「超常磁性」を示すようになります．この時，粒子の磁化はアレニウス型の緩和現象を示します．温度が低くなると，磁化反転がだんだん遅くなり，ブロッキング温度と呼ばれる温度で磁化反転は凍結してしまいます．しかし，希にブロッキング温度以下でも磁壁を通り抜けて磁化反転が起こることがあります．この現象は「量子トンネリング」と呼ばれています．

近年ある種の金属クラスター磁性体が1分子で磁石になるというショッキングな報告が全世界を流れました．このような磁性体は「単分子磁性体」と呼ばれ，現在最もホットな話題の一つとなっています．

Mn_{12} クラスター錯体 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]\cdot 2MeCO_2H\cdot H_2O$ は代表的な単分子磁性体です．Fig. 1 に示したように，Mn_{12} クラスターは強磁性的に相互作用した4個の Mn (IV)（スピン量子数 $S=3/2$）から成るキュバン状の内部クラスターの周りに同じく強磁性相互作用した8個の Mn (III)（$S=2$）から成る外部リングが結合した構造をとっています．両者の間には強い反強磁性的相互作用が働いているため，基底状態のスピン量子数は $S=10$ となっています．さらに8個の Mn (III) に基づくヤーン・テラー歪みにより，このクラスターには1軸性の強い磁気異方性が生じます．それ故この系はイジング的となり，スピンエネルギー準位は次式のように書き表されます．

$$E_m = Dm^2 - g\mu_B Hm \qquad (1)$$

ここで D は1軸性零磁場分裂定数，m はスピン磁気量子数，g は磁気回転比，μ_B はボーア磁子，H は外部磁場です．もし D が負ならば，Fig. 2 のように21重縮重した $S=10$ のスピン基底状態は1個の1重項と10個の2重項に分裂し，$m=\pm 10$ が最低エネルギー状態となります．H が $D/g\mu_B$ の整数倍の時，量子トンネリングが起こり，磁化が反転できるようになります．

今回の単分子磁性体 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(H_2O)_3]$ はカリフォルニア大学サンディエゴ校の Hendrickson 教授のところで合成されました．Mn_{12} クラスター錯体としては珍しく，基底状態が $S=9$ ということが磁気測定からわかっています．私たちはこの錯体の磁気的性質を詳しく調べる目的で，零磁場での熱容量測定を断熱型熱量計で，磁場中での熱容量測定を Quantum Design 社製の緩和型熱量計 PPMS6000 で行いました．

Fig. 3 (a) に零磁場での熱容量測定結果を示します．顕著な磁気熱異常は観測されませんでした．0.5 K 以下に見られる小さな熱容量の増加は Mn 核の超微細相互作用による熱異常です．5 K 以下の熱容量を，格子熱容量を表すデバイ関数と (1) 式から得られるスピンのショットキー熱容量，そして Mn 核の超微細相互作用による熱容量を表す温度の−2乗の項を用いてフィッティングを試みましたが，満足のいく

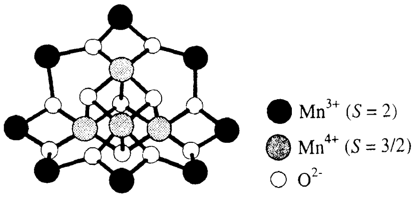

Fig. 1. Structure of Mn12 cluster in $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]\cdot 2MeCO_2H\cdot H_2O$

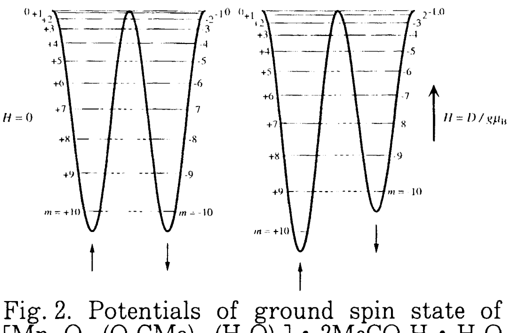

Fig. 2. Potentials of ground spin state of $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]\cdot 2MeCO_2H\cdot H_2O$ at $H=0$ (left) and $H=D/g\mu_B$ (right).

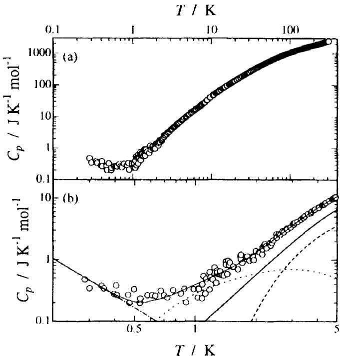

Fig. 3. Molar heat capacities of $[Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(H_2O)_3]$ at zero magnetic field at temperatures below 310K(a) and below 5K(b). Various curves stand for the following meaning. Thick solid curve: Debye heat capacity, dashed and dotted curves: Schottky heat capacities with two D's, dash-dotted curve: T^{-2} term, and thin solid curve: resultant heat capacity.

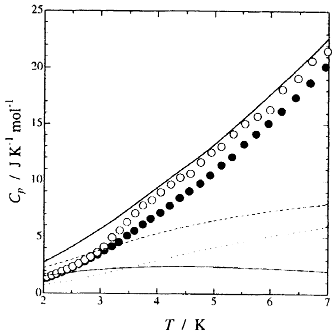

Fig. 4. Molar heat capacities of $[Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(H_2O)_3]$ crystal at 0 T (●) and 0.7 T (○). Dotted and dashed curves stand for the Schottky heat capacities arising from the energy scheme given by Eq. (1) with $H = 0.7$ T when the conversion between spin-up and spin-down may not and may be allowed, respectively. Thin solid curve implies the difference between these two Schottky heat capacities. Thick solid curve is the sum of the heat capacity measured at 0 T and the Schottky difference.

結果は得られませんでした．しかし 2 種類の D の値を使うと，Fig. 3 (b) に示されるように非常にうまく実測の熱容量を再現しました．この 2 種類の D は交流磁化率測定で観測された 2 種類の磁気緩和に対応し，「ヤーン・テラー異性体」と呼ばれています．

Fig. 4 に量子トンネリングの起こる 0.7 T の磁場における熱容量を示します．ブロッキング温度である 3.5 K 付近にガラス転移のような熱容量ジャンプが観測されました．この熱容量ジャンプを量子トンネリングが起こる時と起こらない時のスピンのショットキー熱容量の差に零磁場での熱容量を加えた値と比較したところ，両者はほぼ一致しました．このことは量子トンネリング機構の妥当性を示唆します．

今回の研究は磁場中での熱容量測定が有効であることを如実に示しています．しかし残念なことに，今回は粉末結晶での実験だったので，量子トンネリングによる熱異常があまり明瞭には観測されませんでした．量子トンネリングによる熱異常をより明確にとらえるため，同族の Mn_{12} クラスター錯体の単結晶を用いた磁場中での熱容量測定を現在準備中です．

（宮崎裕司）

発 表

宮崎裕司，Ashis Bhattacharjee，David N. Hendrickson，齋藤一弥，徂徠道夫，第35回熱測定討論会（東京），2C1020（1999）．

Magnetic field dependent heat capacity of the single-molecule magnet $[Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(H_2O)_3]$

Heat capacities of the single molecular magnet $[Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(H_2O)_3]$ were measured without external magnetic field by adiabatic calorimetry. No distinct thermal anomaly was observed. Best fitting to the experimental heat capacities below 5 K with two uniaxial zero-field splitting parameters implies the existence of Jahn-Teller isomers. Heat capacities of the polycrystalline sample were also measured with applied magnetic fields by a relaxation method. A step-like heat capacity anomaly was observed around the blocking temperature $T_B \approx 3.5$ K. The magnitude of the anomaly showed a maximum at 0.7 T. The step-like heat capacity anomaly around T_B under 0.7 T can be fairly well accounted for if one assumes that the conversion between spin-up and spin-down is allowed above T_B by the resonant quantum tunneling while it is not allowed below T_B.

(by Y. Miyazaki)