

研究紹介 3

高スピンクラスター錯体 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{R}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3\text{COO}^-$, Cl^-) の磁場中での熱容量

化学合成のめざましい進歩により、多種多様な金属錯体が作られるようになってきました。その中である種の多核クラスター錯体がいわゆる「単分子磁性体」もしくは「ナノスケール磁性体」と呼ばれる極めて特異な磁性体になり、基礎と応用の両面から近年大きな注目を集めています。このような錯体の最大の特徴は大きなスピン量子数を基底状態としてもち、強い磁気異方性を示すという点です。本レポート No. 21 で紹介した Mn_{12} クラスター錯体はその代表例です。

さて、今回話題にする二つの高スピンクラスター錯体は $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{Hhmp} = 2\text{-hydroxymethylpyridine}$; $\text{OAc}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$) (今後それぞれ Mn_4OAc および Mn_4Cl と記します) ですが、Fig. 1 に示すように、強磁性的に相互作用した2個の Mn(II) (スピン量子数 $S = 5/2$) と2個の Mn(III) ($S = 2$) から成る Mn_4 クラスターが2個の OAc^- または Cl^- によって1次元的に結合した構造をとっています。基底状態のスピン量子数は $S = 9$ と大きな値となります。また Mn(III) はヤーン・テラー歪みを起こすので、 Mn_4 クラスターは磁気異方性の強いイジング性を示します。しかし Mn_4 クラスター間には弱い反強磁性相互作用が存在するため、これらの錯体は単分子磁性体ではありません。両者の錯体は基本的には $S = 9$ の1次元反強磁性イジングスピン系とみなすことができます。しかし、 Mn_4OAc 錯体では Mn_4 ク

ラスターの磁化容易軸が1次元鎖内で完全に平行に並んでいるのに対し、 Mn_4Cl 錯体ではわずかに傾いて並んでいるといった違いがあります。私たちは研究室既設の Quantum Design 社製の緩和型熱量計 PPMS 6000 を用いて両者の錯体について磁場中での熱容量測定を行い、磁氣的性質を熱力学的立場から調べました。

Fig. 2 に Mn_4OAc および Mn_4Cl 錯体の零磁場および 9 T の磁場下でのモル熱容量を示します。両者の錯体とも、零磁場下では低温側になだらかな熱異常が見出されました。この熱異常は磁場の増加と共に減少し、9 T ではほとんど見られなくなりました。しかし、磁気相転移による熱容量ピークは観測されませんでした。9 T での熱容量から正常熱容量を決め、全体の熱容量から差し引いた磁気熱容量を計算しました。その結果を Fig. 3 に示します。低温側の磁気熱異常が磁場の増加と共に減少していく様子が明確に見られます。零磁場での磁気熱容量から磁気エントロピーを見積もったところ、 Mn_4OAc 錯体では $\Delta S = 22.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 Mn_4Cl 錯体では $\Delta S = 20.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、何れも $S = 9$ のスピンの秩序化による期待値 $R \ln 19 = 24.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (R : 気体定数) に近い値となりました。

次に、零磁場における磁気熱容量を用いて Mn_4 クラスター間に働く磁気相互作用を計算

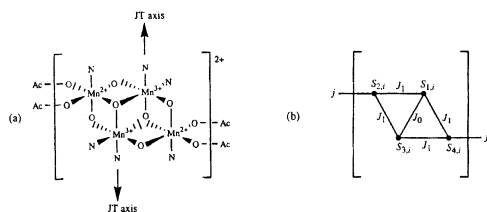


Fig. 1. (a) Schematic structure of $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Mn_4OAc) cluster. Arrows represent Jahn-Teller elongation axes of Mn^{3+} ions. (b) Schematic diagram of various exchange interaction paths in Mn_4OAc cluster.

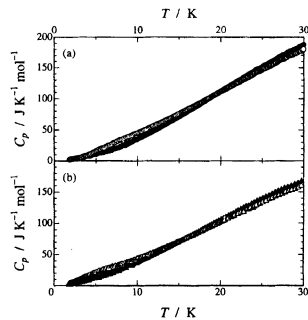


Fig. 2. Molar heat capacities of (a) $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ and (b) $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ at 0 T ($\circ, \triangle$) and 9 T ($\bullet, \blacktriangle$).

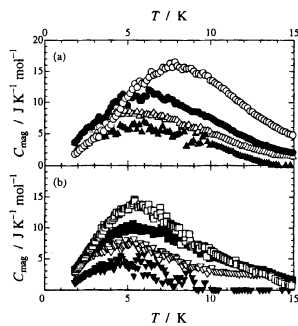


Fig. 3. Magnetic heat capacities of (a) $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ and (b) $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ at 0 T ($\circ, \square$), 3 T ($\bullet, \blacksquare$), 5 T ($\triangle, \nabla$), and 9 T ($\blacktriangle, \blacktriangledown$).

しました。Fig. 1(b) において、もしクラスター内磁気交換相互作用が全て強磁性的ならば、スピンハミルトニアンは近似的に次式のように書くことができます。

$$H = \sum [-2j' S_i \cdot S_{i+1} + D'(S_i^z)^2 + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i] \\ (S_i = S_{1,i} + S_{2,i} + S_{3,i} + S_{4,i}) \quad (1)$$

ここで、 g は磁気回転比、 μ_B はボーア磁子、 $\mathbf{B}$ は磁場で、 $D' = (8/81)D$ 、 $j' = (25/324)j$ とおきました (D : Mn(III) の 1 軸性零磁場分裂因子)。計算は粉末平均と平均場近似を使って 2 クラスター間のみで行いました。Fig. 4 にその結果を示します。いずれの錯体でも、クラスター間の磁気交換相互作用を入れた計算値の方が実測値に良く合いました。この時の j' の値は Mn_4OAc 錯体では $j'/k_B = -0.09$ K、 Mn_4Cl 錯体では $j'/k_B = -0.08$ K となり (k_B : ボルツマン定数)、確かに両者の錯体ともクラスター間に弱い反強磁性相互作用が働いていることが

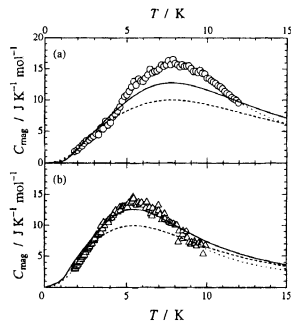


Fig. 4. Comparison between experimental and theoretical magnetic heat capacities at 0 T for (a) $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Mn_4OAc) and (b) $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ (Mn_4Cl). Solid curves represent theoretically estimated C_{mag} values with $D'/k_B = -0.45$ K and $j'/k_B = -0.09$ K for Mn_4OAc and with $D'/k_B = -0.28$ K and $j'/k_B = -0.08$ K for Mn_4Cl . Dashed curves indicate theoretically estimated C_{mag} values with $D'/k_B = -0.49$ K for Mn_4OAc and with $D'/k_B = -0.34$ K for Mn_4Cl . Dotted curves show C_{mag} values extrapolated down to 0 K and up to infinite temperature.

わかります。すなわち、 $S = 9$ の 1 次元反強磁性イジングスピン系と見なすことができることが熱容量測定から強く示唆されます。なお、今回の研究はカリフォルニア大学サンディエゴ校の Hendrickson 教授との共同研究で行われました。

(Ashis Bhattacharjee, 宮崎裕司)

発表

A. Bhattacharjee, Y. Miyazaki, M. Nakano, J. Yoo, G. Christou, D. N. Hendrickson, and M. Sorai, *Polyhedron*, **20**, 1607 (2001).

Magnetic Field Dependent Heat Capacity of the High-Spin Cluster Complex $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{R}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, Cl^-)

Heat capacities of two high-spin cluster complexes $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Mn_4OAc) and $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ (Mn_4Cl) ($\text{Hhmp} = 2\text{-hydroxymethylpyridine}$; $\text{OAc}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$) under magnetic field were measured by the relaxation method. Broad heat capacity humps were observed at low temperatures under zero magnetic field for both complexes. These humps decreased as the magnetic field increased. However, both complexes exhibited no magnetic phase transition. The magnetic entropy at zero magnetic field were estimated to be $\Delta S = 22.7$ J $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ for Mn_4OAc and $\Delta S = 20.1$ J $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ for Mn_4Cl , both of which agree fairly well with the expected value for $S = 9$ spin systems $R \ln 19 (= 24.5$ J $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1})$, where R is the gas constant. From the comparison between the experimental and theoretical magnetic heat capacities at zero magnetic field, it is strongly suggested that both Mn_4OAc and Mn_4Cl possess the nature of $S = 9$ one-dimensional antiferromagnetic chains.

(by A. Bhattacharjee & Y. Miyazaki)