

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540351

研究課題名（和文）フラストレーションを持つ単分子磁石連結2次元ネットワークにおける磁気ダイナミクス

研究課題名（英文）Dynamics of Single Molecular Magnet 2d-networks with frustration

研究代表者

齊藤 敏明（SAITO TOSHIAKI）

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：80170512

研究成果の概要（和文）：本研究では2次元スピニアイスを実現するため、連結された単分子磁石（SMM）ユニットの層状ネットワーク $[\text{Mn}(5\text{-Rsaltmen})]_4 [\text{M}(\text{CN})_6]_x \text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{R}=\text{H}, \text{Me}$; $\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) の合成と、その構造の同定および磁気的な測定・緩和解析を行った。その結果、 $\text{M}=\text{Mn}$ では、SMMユニットの異方性容易軸が交互に垂直に並び、かつ、M錯体で強磁性的に連結された層状構造を持つことにより、強い幾何学的フラストレーションが発生、スピニアイス的なDavidson-Cole型の緩和を示すことがわかった。また、 $\text{M} = \text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$ では、乱れによりスピニアイス状態は $x = 0.1$ で融解し、 $x > 0.3$ で磁気秩序を持つことが示された。その他、Mによる違い、A、Rを変えたことによる構造の変化と磁気的性質の関係を調べた。

研究成果の概要（英文）：In order to realize the 2D-spin ice system, we synthesized layered single molecular magnet (SMM) networks $[\text{Mn}(5\text{-Rsaltmen})]_4 [\text{M}(\text{CN})_6]_x \text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{R}=\text{H}, \text{Me}$; $\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$), and measured the magnetic properties, in particular analyzing the magnetic relaxation. From the results, we found that the system with $\text{M}=\text{Mn}$ is a strongly frustrated system, and the relaxation model is the Davidson-Cole type indicating that the system is spin ice-like. The origin of the frustration is a competition between the orthogonally oriented two uniaxial axes of the single molecular magnet unit and the ferromagnetic interaction between the SMM unit and the M complex in 2D plane. We also observed that for a disorder introduced system ($\text{M} = \text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$), the spin ice state of $x=0$ is melted for $x=0.1$ and ordered into a randomly frozen state for $x>0.3$. In addition, the relation between the structure and the magnetic properties is studied for various M, R, and A.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：スピニアイス、単分子磁石ネットワーク、フラストレーション、物性実験、ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

幾何学的フラストレーションの研究では、対象となる系は主に反強磁性的な相互作用を持つ三角格子、カゴメ格子、パイロクロア格子などである。これに対して、異方性と強磁性的な相互作用が関与するフラストレーション系の研究は少ないが、よく知られているものにスピナイスがある。パイロクロア格子 A サイトの希土類イオン間には強磁性的な相互作用が働くが、正四面体の頂点と重心とを結ぶ線上に磁気異方性容易軸があり、いわゆる 2-in 2-out のスピ配置が安定となつて、系全体としては巨視的な縮退が存在する。これ以外に、異方性と強磁性的な相互作用がからむフラストレーション系としては「ランダム異方性を持つ磁性体 (RAM)」が知られている。典型的な RAM はアモルファスの遷移金属と希土類の合金で、やはり希土類が一軸異方性 (D) を持つが、その局所的な異方性容易軸がランダムに分布するので、強磁性的相互作用 (J) と競合を起し、スピングラス (SG) と似たような性質を示す。一方で、単分子磁石 (Single-Molecule Magnet; SMM) は一軸異方性を持つ高スピン分子である。研究代表者の齊藤は SMM ユニットの二軸異方性を持つので、図 1 のように交互に直交する容易軸を持ち、かつ、相互作用が強磁性的であるように SMM ユニットの錯体で連結したネットワークを持つ系がもし作製できれば、幾何学的フラストレーションが存在し、低温で巨視的な縮退が存在する「2次元のスピナイス的状态」が実現可能ではないか、と考えた。このような系はそれまで知られていなかった。このような動機から本研究を開始した。

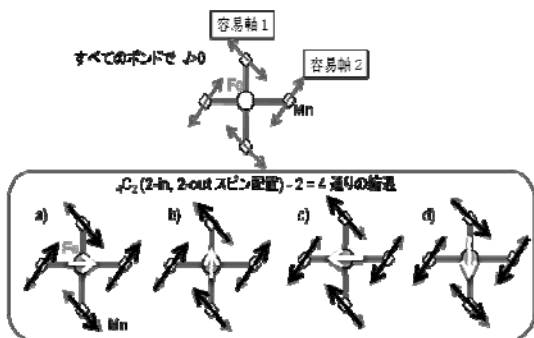


図 1 直交する異方性容易軸を持つ強磁性ユニット。図中、Mn は SMM ユニットの Mn サレン系ダイマーを、Fe はそれを連結する強磁性錯体を表す。

2. 研究の目的

図 1 のモデルに対応したものと予備実験で作製した SMM ユニットの Mn サレン系ダイマーを M イオン錯体で結合した層状 2次元

ネットワーク $[\text{Mn}(5\text{-Rsaltmen})]_4[\text{M}(\text{CN})_6]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{H}$, $\text{A}=\text{ClO}_4$) は、M を Cr, Mn, Fe, Co と変えても同形構造で合成できるので、ネットワークの磁気結合を様々に変化させる事ができ、これより多彩な磁気基底状態が予想される (図 2)。特に強磁性的に連結した $\text{M}=\text{Mn}$ や Fe においては、SMM ユニットの異方性と M 錯体との強磁性的交換相互作用の間でフラストレーションが生じる事が予想される。本研究では、この 2次元幾何学的フラストレーション系に対してそのダイナミクスや相転移を、交流磁化率の緩和解析を中心に明らかにすることを目的とする。さらに、R や A などを変えて合成し、SMM の構造変化 (相互作用の変化)、ネットワーク層間隔の変化 (2次元性の確認) による磁性の変化を調べる。

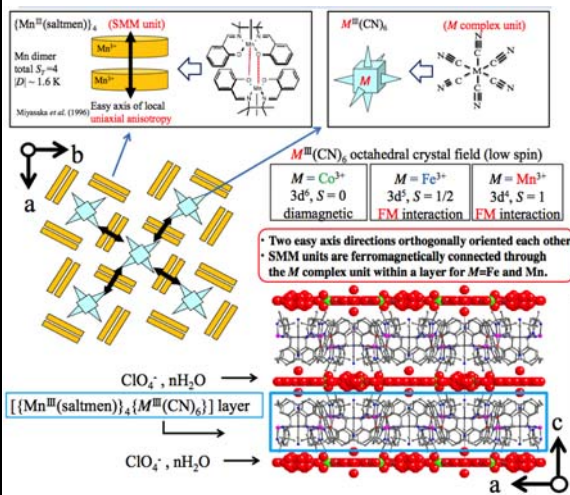


図 2 合成した層状 2次元磁気ネットワーク

3. 研究の方法

本研究の進め方としては、 $[\text{Mn}(5\text{-Rsaltmen})]_4[\text{M}(\text{CN})_6]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}$, Fe, Co; $\text{R}=\text{H}$, Me; $\text{A}=\text{ClO}_4^-$, PF_6^- , CF_3SO_3^-) の合成と、その磁気的な測定・緩和解析に分かれる。

(1) 合成では、Mn ダイマー錯体の配位子 (saltmen) 5 位の置換基 R、ヘキサシアノメタレートを中心金属イオン M、カウンターアニオン A を変えて、それぞれ同形のネットワーク錯体を得ることができる。既報の合成法または改良した合成法によって、結晶サンプルを作製し、単結晶 X線構造解析・粉末 X線回折・元素分析・熱分析・IR 測定を用いて化合物を同定する。

(2) 磁気的な測定は MPMS を使用し、交流帯磁率の温度変化 ($2\text{ K} \sim 300\text{ K}$)、磁場変化 (50 kOe まで)、周波数変化 ($0.5\text{ Hz} \sim 1.5\text{ kHz}$) を詳細に測定する。緩和解析としては Cole-Cole、Davidson-Cole、Havriliak-Negami model

などの多緩和モデルを使用する。これにより、緩和時間の分布、平均緩和時間などの温度変化、磁場変化を調べることができる。また、磁気相転移の有無や、残留エントロピーの状態を調べるため、磁気比熱の測定を行う。これにより、スピンアイスとの関連を調べる。

(3) 本研究で得られた結果の理解を深めるために、パイロクロア系のスピンアイスを合成し比較をおこなう。

4. 研究成果

(1) SMM ユニットの性質のみを調べるため、M=Co ($S=0$, R=H, A = ClO₄⁻) を合成、化合物同定し、その磁氣的性質を調べた。

[Co(CN)₆]³⁻は反磁性錯体なので、SMM (Mn-Mn ダイマー錯体) が磁氣的に分断されることが期待される。実際、磁化率測定からは、Mn-Mn ダイマー部分のみに相当する磁性 (ネットワークを組まず、SMM の単純な集合体とみなせる) が観測され、 $S=4$ のスピン基底状態を持ち、かつ、大きな一軸磁気異方性を持つことがわかった。

(2) この系の2次元性について調べた。具体的には、このネットワーク錯体の層間距離をAによって変え、その磁氣的性質の変化を調べた。すなわち、合成した [Mn(saltmen)]₂(A)₂ (A = ClO₄⁻, PF₆⁻) は、その層内構造の変化はほとんどなしに層間距離が 12.6 Å (ClO₄⁻) から 15.5 Å (PF₆⁻) へと変化した。しかし、その磁氣的性質はほとんど変化がなかった。これにより、この層状ネットワークの層間結合は弱く、測定温度範囲で2次元的な磁気構造を持つと考えられる。また、層面に垂直な磁場と平行な磁場で磁化曲線を調べた結果、図1のように、スピンは層面に寝ているような配置を持つことが支持された。

(3) M=Fe, Mn, (R=H, A = ClO₄⁻) を合成、化合物同定し、その基本的な磁性 (磁化曲線、磁化や交流帯磁率の温度変化、周波数変化、直流磁場依存性) と比熱の測定を行い、緩和解析を行った。その結果、両者とも M=Co の場合と大きく異なる磁氣的性質が観測され、この系は、2次元の強磁性ネットワークを形成し、強い幾何学的フラストレーションを持つことがわかった。特に、M=Mn は2次元のスピンアイスの候補となりえることが示唆された。その起源は、SMM の一軸異方性の容易軸が交互にほぼ直交し、なおかつ、[M(CN)₆]³⁻錯体で強磁的に連結されていることにあると考えられる。すなわち、図1のようなモデルを定性的に実現した系と考えられる。

具体的には、

① M=Mn ($S=1$) の場合は、ワイス温度 $\theta \sim +8.3$ K。2 K まで磁氣的なオーダーがない (また、比熱にも異常がない)。しかし、Debye

型の緩和を持つ単純な SMM 集合体 (M=Co) とは異なり、スピンアイスとして知られているパイロクロア化合物で見られる Davidson-Cole 型の緩和が観測された (図3)。また、磁場下でも M=Co とは異なる緩和を見せた。この結果は、M=Mn 系には一様な幾何学的フラストレーションが存在し、測定温度範囲内で磁気秩序相は現れないが、スピン間には相関がある事を示している。また、これまで合成物質では国内外で報告例が無い2次元スピンアイス的な状態になっていることが予想される。

② M=Fe ($S=1/2$) の場合は、ワイス温度 $\theta \sim +7.5$ K。緩和モデルは Cole-Cole 型で、緩和時間は 2.6K 付近で6桁近く増大し、鋭いピークを持つ (図3)。しかし、比熱にははっきりとした異常がない。緩和モデルが Cole-Cole である事や磁場下での緩和解析から、RAM の磁気転移であることが示唆された。このことは、M=Mn の場合と異なり、一部のフラストレーションが何らかの乱れにより解消され、低温で RAM の相への磁氣的なオーダーが生じたことを示している。実際、M=Fe の試料は M=Mn の試料と異なり、結晶水が多く抜けていることが構造解析からわかった。この構造の乱れは磁氣的な構造にも乱れを生じさせる。このような、スピンアイス状態が乱れて融解し、磁気秩序を持つという報告例は国内外を通して無い。

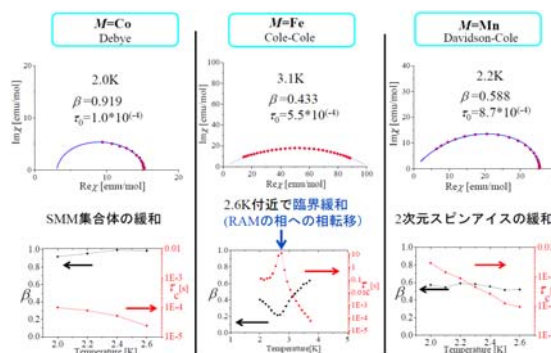


図3 M=Co, Fe, Mn における緩和解析の結果。ここで、 τ は分布の平均緩和時間 (ただし、Davidson-Cole では分布の上限値)。 β は緩和時間の広さの目安を与え、 $\beta=1$ の時は分布が無い系 (Debye) に一致し、 β がゼロに近づくほど分布は広がる。

(4) 乱れがフラストレーションに与える効果

上の結果は、この系のスピンアイス状態が何らかの乱れによって、RAM の相に秩序化した、という可能性がある事を示唆する。この2次元スピンアイス的な単分子磁石ネットワークへの乱れの効果を調べるため、M=Mn を出発物質として、Mn の一部を非磁性の Co^{III} と

強磁性の Fe^{III} で置き換えた $\text{M} = \text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$ と $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$ を合成した。この連結部の乱れが磁気転移に与える影響を緩和の観点から調べた結果、Co, Fe 置換共に $x=0.1$ ですでに Davidson-Cole 型の緩和が成り立たなくなっており、スピンアイス状態が融解しているのではないかと考えられる。Co 置換では 2 K までの範囲では相転移は見られなかったが、Fe 置換においては $x = 0.4$ で 3 K から 2 K に向かって緩和時間が 4 桁程度長くなり、分布も急速に広がった。これは 2 K 以下での磁気相転移を示唆している。また、 $x=0.7$ では 2.3 K で明確な転移が観測された。緩和モデルは $x \geq 0.3$ で Cole-Cole モデルにフィットし、緩和時間や緩和の分布の特徴的な温度変化から、 $x = 0.7$ の相転移は $x = 1.0$ と同様に RAM の相への転移だと考えられる。これらの結果は、磁性のネットワークを維持した状態で、わずかな乱れによりスピンアイス状態が融解し、またある程度の乱れによって磁気秩序相 (RAM の相) への転移が起きるということを示している。これはスピン液体が乱れにより SG へ秩序化することに類似しているが、これまで報告例は無かった。

(5) 上記の少量の乱れがスピンアイス状態を融解する、という結果は、典型的なスピンアイスであるパイロクロア化合物でもおこりえるのか。そのような観点の研究はこれまで国内外でほとんど知られていない。そこで、本研究での結果の理解を深めるため、パイロクロア系についても実験を並行して行った。特に、我々はスピンアイスユニットを形成する A サイトではなく、これまで報告例のなかった B サイトを乱した $\text{Dy}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ と $\text{Dy}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_7$ を作製し、交流磁化率測定から緩和解析を行った。その結果、A サイトよりも B サイトへの乱れの効果の方が、緩和にはるかに大きな影響をもたらすことがわかった。すなわち、Sn 置換では $x = 0.01$ の時点で、Zr 置換では $x = 0.005$ において、緩和時間が約 3 倍短くなり Davidson-Cole 型の緩和から外れることがわかった。これは、B サイトへの乱れが間接的に A サイトのフラストレーションを部分的に解消し、スピンアイス状態を融解したと考えられる。一方、比較に行った A サイトの Dy の Y による希釈では、 $x = 0.1$ においてもほとんど変化がなかった。すなわち、直接的にスピンアイスルールを壊すような Dy の希釈よりも、これまで注目されていなかった B サイトの乱れのほうが大きな効果をもたらすことも新規にわかった。この意外な結果の理由はまだはっきりとはわかっていない。

(6) 2次元ネットワーク層内の構造変化の影響を調べるために Mn ダイマー-SMM ユニットの

$[\text{Mn}(5\text{-Rsaltmen})]_2^{2+}$ の 5 位に置換基を導入したネットワーク $[\text{Mn}(5\text{-Rsaltmen})_4]_4[\text{M}(\text{CN})_6]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{H}$ or Me , $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{A} = \text{ClO}_4^-$ or CF_3SO_3^-) を合成した。これまで調べてきた無置換体 ($\text{R} = \text{H}$) のネットワークでは、その結晶構造において、SMM ユニットの連結する $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 錯体の Fe イオンを中心に 4 回対称軸を持つ対称性の高い構造 (空間群 $I4/m$) であったのに対し、置換基として Me 基を導入した場合、同様のネットワーク構造であるが、結晶の非対称単位において 4 つの Mn ダイマー-SMM ユニットの全て非等価となる対称性が低い構造 (空間群 $P-1$) となった。それに伴い磁気層内の構造は、Mn-Mn 間距離が 4 種類となり、 $2.502 \sim 3.466 \text{ \AA}$ ($\text{A} = \text{ClO}_4^-$)、 $2.496 \sim 3.673 \text{ \AA}$ (CF_3SO_3^-) のように結合長が短い部分と長い部分が現れた。また Mn-N-C-Fe の結合角は $152.3 \sim 155.4^\circ$ (ClO_4^-)、 $150.8 \sim 156.6^\circ$ ($\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) と 4 種類の角度となった。Mn-Mn 間距離と Mn-N-C-Fe の結合角は、それぞれの金属イオン間の強磁性的相互作用に大きく影響することが知られている。そのためネットワーク構造内の磁氣的相互作用も全て異なることが予想される。直流磁化率を測定すると、非対称ではあるが、ネットワーク内は強磁性的相互作用が働くことが明らかとなった。またその交流磁化率は、ほとんど周波数依存性を示さないが、遅れの成分は依然大きいことから、磁氣的フラストレーションがわずかに残る強磁性に近い磁性を示すことが明らかとなった (図 4)。

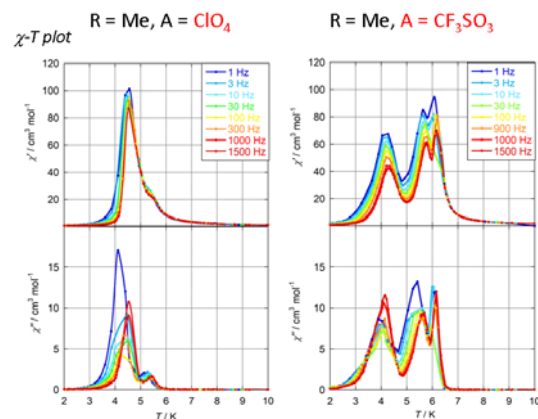


図 4. 層内の Mn 錯体に Me 基を導入した 2 次元ネットワーク錯体における交流磁化率

層内に Me 基を導入することによって構造に歪みが生じ、場所によって異なる磁氣的相互作用が引き起こされたため、フラストレーションが解消されたと考えられる。このことは、無置換体 ($\text{R} = \text{H}$) のネットワークにおける対称性の高い構造が、磁氣的フラストレーションの発生に重要であったことを逆説的に示唆している。

(7) $M = Mn$ に関して比熱より残留エントロピーを求め、図 1 のモデルで求めた値と比較する事が 2D スピンアイスであることを更に支持することになる。比熱測定の結果は、残留エントロピーの存在を示唆しているが、この系の格子比熱の差し引きの問題もあり、定量的な解析を現在進めている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Chihiro Kachi-Terajima, Megumi Ishii, Toshiaki Saito, Chikahide Kanadani, Takunori Harada, and Reiko Kuroda, “Homochiral 1D Helical Chain Based on an Achiral Cu(II) Complex”, 査読有, *Inorg. Chem.* 51, 2012, 7502–7507. DOI: 10.1021/ic202708e
- ② Chihiro Kachi-Terajima, Katsuya Yanagi, Toru Kaziki, Takafumi Kitazawa, Miki Hasegawa, “Luminescence Tuning of Imidazole-based Lanthanide(III) Complexes [Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy]”, 査読有, *Dalton Trans.*, 40, 2011, 2249–2256. DOI: 10.1039/c0dt01046d
- ③ Chihiro Kachi-Terajima, Erina Mori, Tasuku Eiba, Toshiaki Saito, Chikahide Kanadani, Takafumi Kitazawa, and Hitoshi Miyasaka, “Mn^{III} Salen-type Single-molecule Magnet Fixed in a Two-dimensional Network”, 査読有, *Chem. Lett.* 39, 2010, 94–95. DOI: 10.1246/cl.2010.94

[学会発表] (計 14 件)

- ① 石井梨夏子、加知千裕、齊藤敏明、赤星大介、宮坂等、層状二次元ネットワーク錯体の置換基、アニオン変化による磁気的フラストレーションの変化、錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 09 月 21 日、富山大学(富山県)
- ② 竹下智博、加知千裕、齊藤敏明、赤星大介、連結 Mn(III) salen 系錯体を分子ブロックに用いた集積型金属錯体の磁気特性、錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 09 月 21 日、富山大学(富山県)
- ③ 児玉悠太、山中祐貴、赤星大介、齊藤敏明、B サイトを乱した $Dy_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ におけるスピニアイスの融解、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 09 月 18 日、横浜国立大学(神奈川県)

- ④ Yuta Kodama, Yuki Yamanaka, Daisuke Akahoshi and Toshiaki Saito Melting of the spin ice state in $Dy_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ without dilution of rare-earth ion, international Conference on Magnetism (ICM2012), 2012 年 07 月 10 日, Bexco(Busan, Korea)
- ⑤ Yuta Kodama, Rikako Ishii, Chihiro Kachi-Terajima, Hitoshi Miyasaka, Daisuke Akahoshi and Toshiaki Saito, Crossover of magnetic relaxation from 2D-spin ice like state to ordered state in layered single molecular magnet networks, international Conference on Magnetism (ICM2012), 2012 年 07 月 10 日, Bexco(Busan, Korea)
- ⑥ 児玉悠太、鶴田宏輔、赤星大介、齊藤敏明、B サイトを乱した $Dy_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ におけるスピニアイスの融解、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 24 日、関西学院大学(兵庫県)
- ⑦ 児玉悠太、加知千裕、中村健太、石井梨夏子、赤星大介、宮坂等、齊藤敏明、2 次元スピニアイス的な単分子磁石ネットワークにおける乱れの磁気転移に与える影響、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 22 日、富山大学(富山県)
- ⑧ 花島健太郎、大熊雄貴、児玉悠太、赤星大介、齊藤敏明、スピネル化合物 $Co(Al_{1-x}B_x)_2O_4$ (B = Co, Rh) の磁気的フラストレーションに及ぼす B サイトの乱れの効果 II、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 22 日、富山大学(富山県)
- ⑨ 中村健太、山岸皓彦、田村堅志、加知千裕、齊藤敏明、赤星大介、粘土鉱物層間への単分子磁石インターカレーションとその磁性、第 61 回錯体化学討論会。2011 年 9 月 17 日、岡山理科大学(岡山県)
- ⑩ 中村健太、山岸皓彦、田村堅志、加知千裕、齊藤敏明、赤星大介、層状ケイ酸塩への単分子磁石インターカレーション、第 55 回粘土科学討論会 2011 年 9 月 15 日、鹿児島大学(鹿児島県)
- ⑪ 加知千裕、中村健太、赤星大介、齊藤敏明、北澤孝史、宮坂等、単分子磁石の 2 次元ネットワーク錯体における磁化緩和ダイナミクス、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月、震災のため中止(発表は有効)
- ⑫ 中村健太、加知千裕、山岸皓彦、赤星大介、齊藤敏明、北澤孝史、粘土鉱物層間にインターカレートした単分子磁石の磁性、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月、震災のため中止(発表は有効)

- ⑬ 花島健太郎, 児玉悠太, 赤星大介, 齊藤敏明、スピネル化合物 $\text{Co}(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)_2\text{O}_4$ (B = Co, Rh) の磁氣的フラストレーションに及ぼすBサイトの乱れの影響、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月、震災のため中止 (発表は有効)
- ⑭ Chihiro Kachi-Terajima, Tasuku Eiba, Toshiaki Saito, Chikahide Kanadani, Daisuke Akahoshi, Takafumi Kitazawa, Hitoshi Miyasaka, Slow Relaxation of Magnetization on a Two-Dimensional Network Based on Mn(III) Salen-Type Single Molecule Magnet, International Conference on Molecule-based Magnet (ICMM2010), 2010 年 10 月, Beijing (China)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 敏明 (SAITO TOSHIAKI)
東邦大学・理学部・教授
研究者番号 : 80170512

(2) 研究分担者

加知 千裕 (KACHI CHIHIRO)
東邦大学・理学部・准教授
研究者番号 : 80453851

(3) 連携研究者

なし