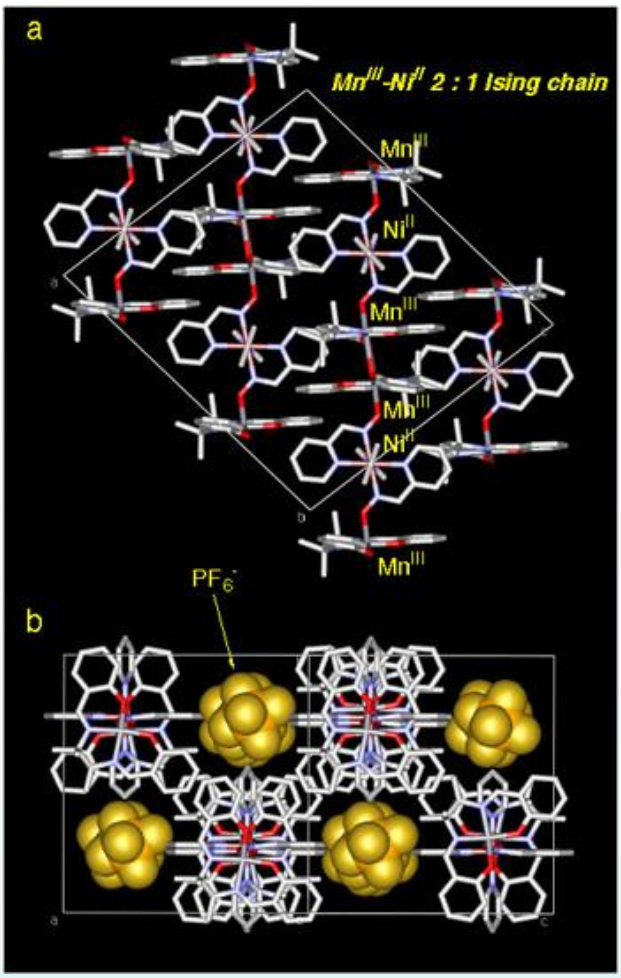
單鏈磁石之有序結構控制及其磁性質

分子磁性材料(Molecular magnet)是相當有潛力的奈米磁石來源，其主要應用是作為磁記錄之用。這類型奈米尺度之新磁性結構之所以成為熱門的研究題目，主要就是因為密度越高的磁紀錄媒體所需之磁區結構也要越小，傳統上有多種物理法可合成單磁區磁性顆粒，不過以化學法已可合成高磁矩之單分子磁性材料，例如錳系材料 $Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4$ 就顯示具有極高的自旋基態(S=10)，這類材料被定義為單分子磁石(Single Molecule Magnet ;SMM)。一般磁性材料之磁性質主要是來自於其在三度空間中有序排列而且互相偶合的電子自旋,如果自旋只形成零維或一維的排列其實是不會形成有效的磁性質，所以上述的 SMM 是形成超順磁性而難以應用。另有一類介穩態的磁石是類似於單鏈磁石(Single Chain Magnet ;SCM)的結構，性質接近於超順磁性，要設計出這類型的材料系統必須考慮三個必要的要素：首先，自旋必須顯示出很強的單軸異向性使其磁化能“凍結”在同一方向上；其次，這個材料也必須具有自發磁化才能稱作磁石，而且在這個鏈上呈“凍結”狀態的磁矩不能互相抵消掉；最後，鏈和鏈之間必須維持磁性隔離以免形成三維的磁性有序結構。這個研究的目標是以金屬錯化合物來建構這種類型的單鏈磁石，主體是以錳和鎳為主的異質金屬一維系統的單鏈磁石$[Mn(saltmen)]_2[Ni(Pao)_2(Py)_2](ClO_4)_2$(其中 $Saltmen^{2-}$ 為 N，N’－(1，1，2，2-tetramethylethylene) Bis(Salicylideneiminate)以及 pao-為 Pyridine-2-aldoxime))，其合成方法是將$[Mn(Saltmen)_2(H_2O)_2\ (ClO_4)_2]$和$[Ni(Pao)_2(Py)_2]$溶於甲醇中在室溫下反應 30 分鐘，產物過濾後靜置 2~3 天形成黑棕色的$[Mn(Saltmen)]_2[Ni(Pao)_2(Py)_2](ClO_4)_2$ 結晶，由 X-ray 分析可得知其結構如圖一所示，圖一(a)是 ac 平面的投影，整個鏈是沿著這個平面伸展，為了清楚顯示結構，所以對應的陰離子(ClO_4^-)並未畫上去，圖一(b)是沿著鏈的投影，由圖中可以看到陰離子位於鏈跟鏈之間，金屬離子形成$[-Mn-(O)_2-Mn-ON-Ni-NO-]_n$的交錯結構，金屬離子(Mn-Ni)在鏈鏈之間最近的距離是 10.39 Å，因此配位基的π電子不會重疊，所以也能維持鏈和鏈之間的磁性隔離，其磁矩偶合比以往的研究小 100 倍。SQUID 量測結果(圖二)顯示此化合物之居里常數 C 為 6.8emu.K/mol，和預估值(7 emu.K/mol，為 $2Mn^{III}$ 和 Ni^{II} 之和)相當接近，其磁陀常數(g， Gyromagnet- ciratio)為 1.97，也比理論值 2 來得小，這表示應該是仍有小量的反磁性結構存在，因此可以解釋何以 C 值有差異。其外斯常數(Weiss Constant，θ)顯示主要的自旋交互作用是反鐵磁性，所以 Mn^{III}-Mn^{III} 之間的鐵磁性交互作用比反鐵磁性的 Ni^{II}-Mn^{III} 來得小，其磁化具有慢的緩弛效應(圖三)，此效應可以單純的 Debye 緩弛模型解釋，所得結果顯示在 1.8K 之下，此結構之磁化可以保持約 5 個月，因此有資格稱為”磁石。這些証據顯示主要的磁性分子之交互作用都在鏈之中，且磁矩可以保持住，因此可得知此分子滿足前述一維磁性結構(SCM)之要件。很容易理解的是，這種新的異質金屬單鏈



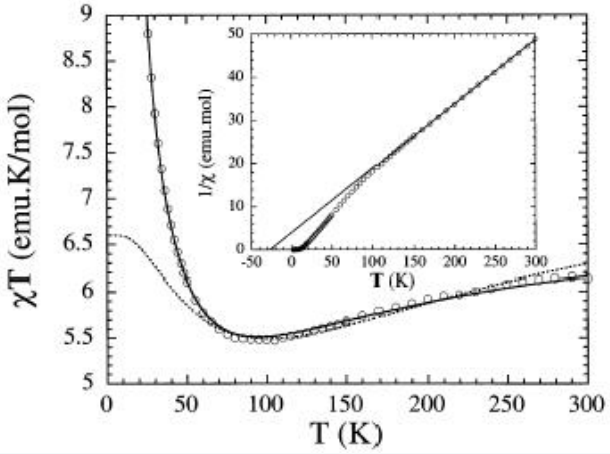
▲ 圖一單鏈磁石 $Mn_2(saltmen)_2Ni(Pao)_2(Py)_2](ClO_4)_2$ 的結構圖(a)為在 ac 面的投影；(b)沿鏈方向的投影

磁石中之過渡金屬及大的配位基可以有相當多的選擇，因此得以用來調整其磁性質，而有可能應用於諸如分子級或奈米級之記錄材料。

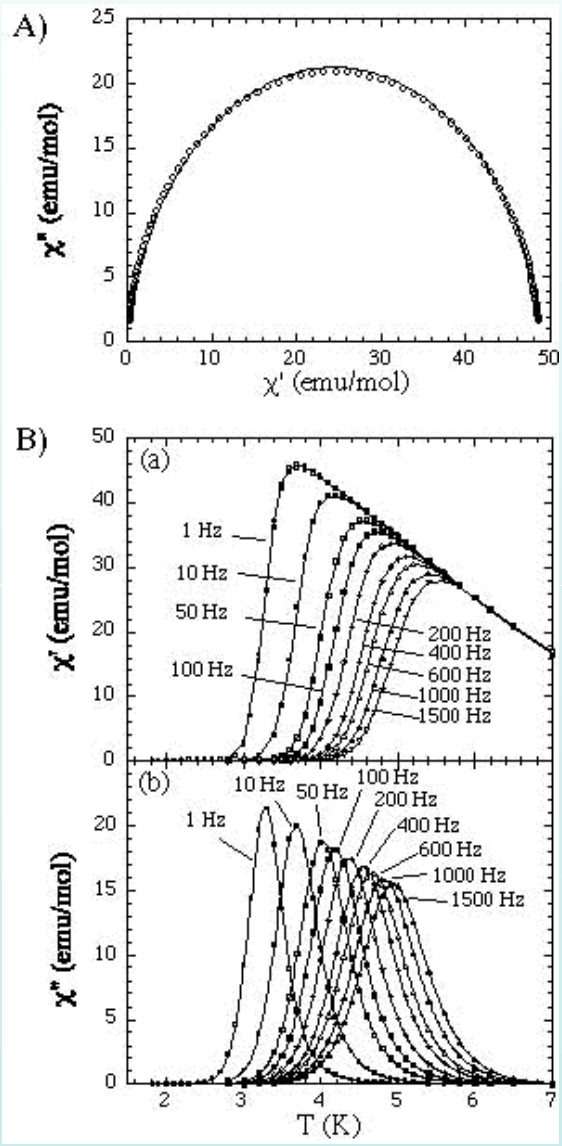
工研院材料所正研究員　唐敏注

參考資料：

R. Clérac，H. Miyasaka，M.Yamashita and C. Coulon，“Evidence for Single-Chain Magnet Behavior in a MnIII-NiII Chain Designed with High Spin Magnetic Units: A Route to High Temperature Metastable Magnets”，J. AM. CHEM. SOC. 2002，124，12837-12844



▲ 圖二 1000Oe 下所量得之磁化率-溫度積(χ x T)，插圖是 1/χ vs T，由圖中可求得 C=6.8emu.K/mol，θ=-26K



▲ 圖三　Cole-Cole plot 及交流磁化係數之溫度性質