

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

配位基對高自旋分子量子穿透之影響

The effect of ligand on quantum tunneling in high spin molecules

計畫編號：NSC 89-2113-M-006-012-

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：蔡惠蓮 執行機構：國立成功大學化學系

電子信箱(E-mail)位址：hltai@mail.ncku.edu.tw

計畫參與人員：卓庭義, 蕭宏安, 魏至偉, 吳俊賢(碩士班研究生兼任助理)

一、中文摘要

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4](1)$ 及 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4](2)$ 的結構解析及磁性本文將報導。其 dc 磁化率的測量顯示兩者都是高自旋分子。有階梯狀磁滯迴路性也顯示量子穿透的現象。ac 磁化率隨不同頻率而有不同, 證明其因零磁場分裂值而造成不小的不等向性能差。

關鍵詞：量子穿透, 零磁場分裂值, 不等向性

Abstract

The crystal structures and magnetic properties of complexes $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4](1)$ and $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4](2)$ were reported. The dc magnetic susceptibility measurements indicate that both complexes are high spin species. Their stair-like hysteresis loops indicate the quantum tunneling phenomena. Frequency dependent ac susceptibilities are the results of anisotropy energy, which comes from axial zero-field splitting.

Keywords: quantum tunneling, axial zero-field splitting, anisotropy

二、緣由與目的

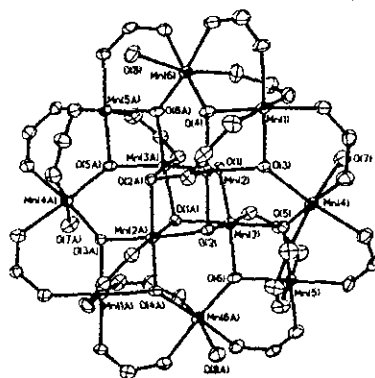
此研究計畫的目的, 合成高自旋分子 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_n\text{X}_{3-n})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, 其中 X 為

鹵素。探討此類高自旋分子在低溫時, 磁化學的量子穿透是否會受鹵素拉電子作用而有影響。高自旋分子, 因有負值的軸方向零磁場分裂(D), 而有磁性不等向性。此不等向性提供能量差(DS_z^2),¹ 導至有磁緩可視為是單分子磁鐵, 可為奈米磁性材料。

三、結果與討論

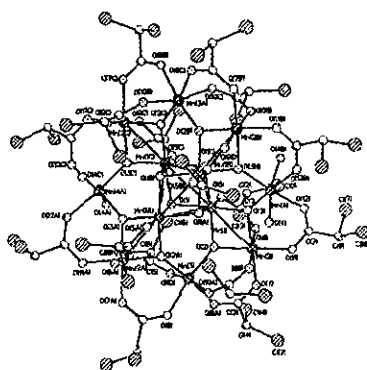
合成 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (化合物 1) 及 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (化合物 2) 並有 X-ray 結構解析。

化合物 1 的 X-ray 結構如圖一, 其結構中心由 4 個 Mn^{IV} 所構成 Mn_4O_4 立方體, 所有 Mn 以八面體的方式鍵結, 而其他 8 個 Mn^{III} 原子以接近平面方式環繞在立方體四周, 並透過 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ 與 Mn_4O_4 立方體連接, 此外共有 16 個梭基, 其中 8 個在赤道位置上架橋於外圍 8 個 Mn 原子, 另外 4 個則在垂直位置架橋於外圍 8 個 Mn^{III} 與內部 4 個 Mn^{IV} , 4 個在垂直位置架橋於外圍 8 個 Mn 原子, 四個 H_2O 配位基則分別鍵結在 Mn(4)、Mn(4A)、Mn(6)、Mn(6A) 上。



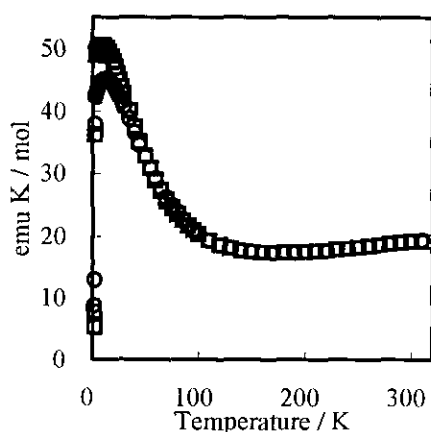
(圖一)

化合物 2 的 X-ray 結構如圖二，結構大致與化合物 1 相同，只有在四個 H_2O 配位基則分別以成對形式鍵結在 $\text{Mn}(4)$ 、 $\text{Mn}(4A)$ 金屬上。



(圖二)

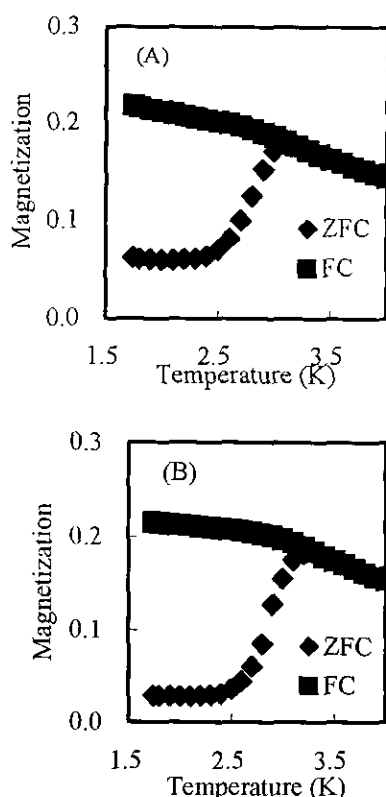
外加磁場 1 kG 下，化合物 1 及化合物 2 從溫度 2 K 到 310 K 的磁性測量為圖三，化合物 1 的 χ_{MT} 在 9.98 K 有最大值為 $44.91 \text{ emu K mol}^{-1}$ 。假設基態 $S=9$ ，且 g 值設為 2，其僅有電子自旋的 χ_{MT} 值推算為 $45 \text{ emu K mol}^{-1}$ ，因此推論化合物 1 其基態為 $S=9$ 。化合物 2 的 χ_{MT} 在 9.01 K 有最大值為 $50.58 \text{ emu K mol}^{-1}$ 。假設基態 $S=10$ 或 9，且 g 值設為 2，其僅有電子自旋的 χ_{MT} 值推算分別為 55 及 $45 \text{ emu K mol}^{-1}$ ，而實驗值介於兩者間，而通常 g 值不會大於 2 太多，因此推論化合物 2 其基態為 $S=10$ 。



(圖三)

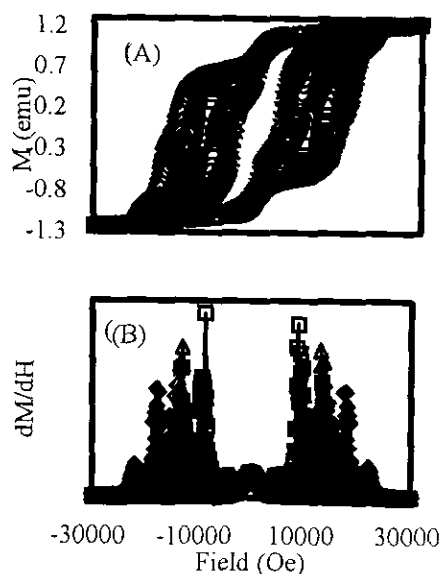
化合物 1、2 的零磁場冷卻-磁場冷卻磁化率圖分別為圖四(A)與圖四(B)，若樣品的不等方向性能量夠大時，則其零磁場冷卻的磁性曲線，與磁場冷卻的磁性曲線會

分歧，其分歧點稱為固定(blocking)溫度。² 從圖四(A)，(B)中化合物 1、2 固定溫度分別為 3.2, 3.3 K。



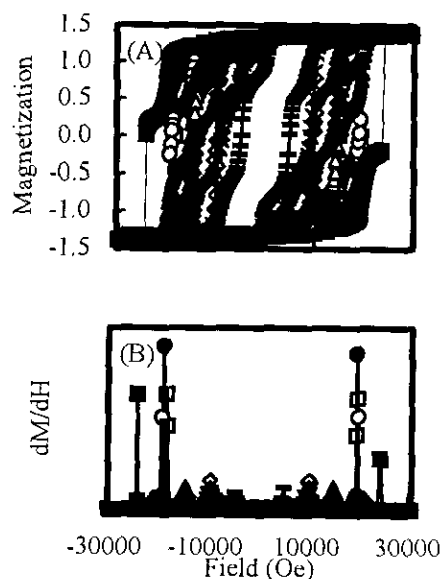
(圖四)

在溫度 2.6、2.5、2.4、2.3、2.2、2.1、2.0、1.9、1.8 及 1.7 K 的條件下，測量化合物 1 在外加磁場 30 kOe 到 -30 kOe 再回到 30 kOe 的磁動量變化(磁滯迴路) [圖五(A)]。由圖中看出隨著溫度下降，其矯頑磁力(Coercive Force)加大，此外，都具有階梯狀的現象。為了使磁動量變化率更加明顯，將磁動量對磁場微分[圖五(B)]，從圖五(B)中看出階梯所在的特定磁場下磁動量劇烈變動，即磁動量對磁場微分有最大值。將每個溫度的階梯出現所對應的磁場作整理，發現在負磁場方向有 5 個階梯，且溫度越高則階梯所出現所在的位置就越往低磁場方向位移，具有線性關係，其斜率為 4408 Oe/step ，得知其特定磁場間隔(ΔH)為 4408 Oe 。由的 $\Delta H = |D|/g\mu_B$ 得知其 $|D|$ 值為 $0.59 \text{ K}(0.41 \text{ cm}^{-1})^3$ ，而不同方向性能量 ($|D|S^2$) 為 47.79 K ，此結果小於 AC 求得 74.70 K ，而比較接近於磁化衰減求得 50.33 K 。



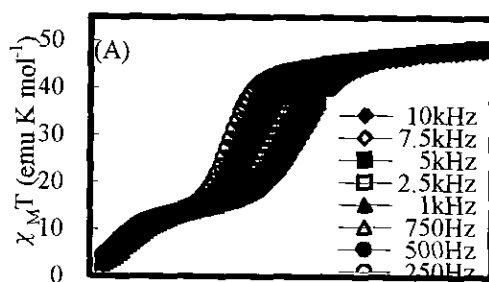
(圖五)

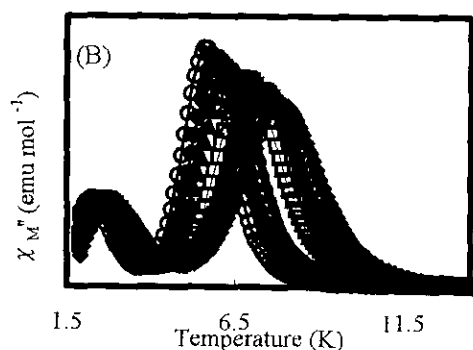
化合物 2 在外加磁場 30k Oe 到 -30k Oe 再回到 30k Oe 的磁動量變化[圖六(A)]。將磁動量對磁場微分[圖六(B)]。將每個溫度的階梯出現所對應的磁場作整理，發現在負磁場方向有 5 個階梯，且溫度越高則階梯所出現所在的位置就越往低磁場方向位移，具有線性關係，其斜率為 4826 Oe/step，得知其特定磁場間隔(ΔH)為 4826 Oe。由公式 $\Delta H = |D|/g\mu_B$ 得知其 $|D|$ 值為 0.65 K (0.45 cm^{-1})，而等方向性能量 ($|D|S_z^2$) 為 64.77 K，此結果小於 AC 求得 79.93 K，而大於磁化衰減求得 57.08 K。



(圖六)

交流磁化率(AC)以不同頻率(ω)的弱磁場(1 高斯)，測樣品感應到的磁性。將化合物 1 以 8 種頻率分別為 250、500、750、1k、2.5k、5k、7.5k、10k Hz，測量在 50 K 到 1.9 K 溫度範圍內的磁性變化，其結果分別為實數部分[圖七(A)]與虛數部分[圖七(B)]。其磁化率隨不同頻率而有不同。在圖七(A)中，其 $\chi_M T$ 在 1.9 K 的值為 3.10 emu K mol^{-1} ，隨著溫度上升而增加，形成兩個階梯狀。第一個階梯狀約在 4.2 K 附近，其 $\chi_M T$ 值為 13.36 emu K mol^{-1} ，第二個階梯狀約在 10.03 K 附近，其 $\chi_M T$ 值為 46.17 emu K mol^{-1} ，此實驗值與 DC 在此溫度測量的結果接近，其基態為 9。而虛數部分，從圖七(B)中看出其磁緩現象有兩種，分別在低溫部分 2.2 到 2.9 K，以及高溫部分 5.07 到 8.00 K，利用高斯曲線求得訊號最高點所對應的溫度，則在訊號虛數部分有最高值，此頻率為其所對應下的溫度之磁緩速率($\omega\tau=2\pi$)，將不同頻率所對應的溫度求得，不等方向性能量(anisotropy energy)以及 τ_0 (attempt frequency)值。⁴ 得知其低溫部分的不等方向性能量為 33.48 K， τ_0 值 6.65×10^{-9} s；其高溫部分的不等方向性能量為 74.70 K，約為低溫所得結果兩倍， τ_0 值為 3.0×10^{-8} s，這樣的不等方向性能量實驗值比過去發表的單分子磁鐵所測量到的值來的高，但也不是唯一的；在過去的文獻中 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{-Bu}^t)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ 其在 AC 上所得的不等方向性能量為 73.4 K。⁵ 由於 DC 與 AC 實數部分均證明了化合物 1 基態為 9，而等方向性能量為 $|D|S_z^2$ ，所以其 $|D|$ 值在低溫部分為 0.41 K (0.29 cm^{-1})，高溫部分為 0.92 K (0.64 cm^{-1})。

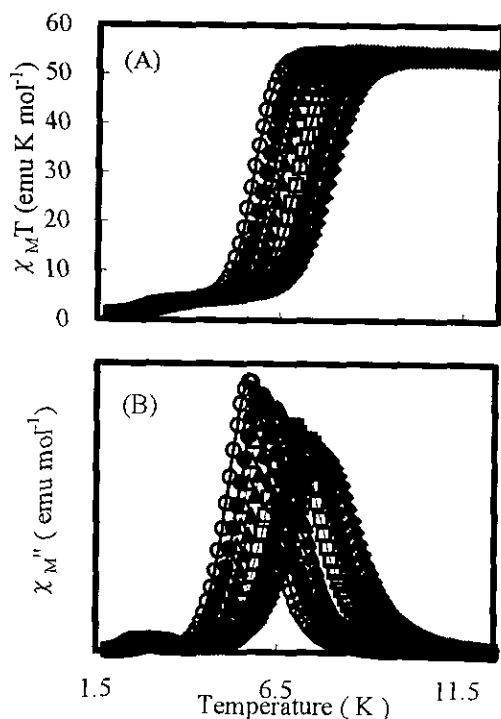




(圖七)

化合物 2 裝入樣品器中，以 8 種頻率分別為 250、500、750、1k、2.5k、5k、7.5k、10k Hz，測量在 50 K 到 1.9 K 溫度範圍內的磁性變化，其結果分別為實數部分[圖八(A)]與虛數部分[圖八(B)]。其磁化率隨不同頻率而有不同。在圖八(A)中，其 $\chi_M T$ 在 1.9 K 的值為 $1.20 \text{ emu K mol}^{-1}$ ，隨著溫度上升而增加，形成兩個階梯狀。第一個階梯狀約在 3.8 K 附近，其 $\chi_M T$ 值為 $4.00 \text{ emu K mol}^{-1}$ ，第二個階梯狀約在 10.30 K 附近，其 $\chi_M T$ 值為 $54.10 \text{ emu K mol}^{-1}$ ，此實驗值較 DC 在此溫度測量的結果大，由於直流磁化率的外加磁場極小，其實驗值較直流磁化率準確，因此認定其基態為 10。

虛數部分，從圖八(B)中看出其磁緩現象有兩種，分別在低溫部分(LT range) 2.62 到 3.42 K，以及高溫部分(HT range) 5.75 到 7.84 K，利用高斯(Gaussian)曲線求得訊號最高點所對應的溫度，則在訊號虛數部分有最高值，此頻率為其所對應下的溫度之磁緩速率($\omega\tau=2\pi$)。將不同頻率所對應的溫度求得不等方向性能量以及 τ_0 值，得知其低溫部分的不等方向性能量為 42.00K， τ_0 值 $3.15 \times 10^{-9} \text{ s}$ ；其高溫部分的不等方向性能量為 79.93K，約為低溫所得結果兩倍， τ_0 值為 $2.49 \times 10^{-8} \text{ s}$ 。由於 DC 與 AC 實數部分均傾向於化合物 2 基態為 10，而不等方向性能量為 $|D|S_z^2$ ，所以其 $|D|$ 值在低溫部分為 0.42 K (0.29 cm^{-1})，高溫部分為 0.80 K (0.56 cm^{-1})。



(圖八)

四、計畫成果自評

研究內容與原計畫相符，已完成 $X=\text{Cl}, \text{Cl}_2$ 中性的合成，結構解析，並已在 Chem. Lett. 發表。⁶ 而磁滯迴路的研究將和台大物理系張慶瑞教授合作，完整的磁性研究結果將發表在學術期刊上。

五、參考文獻

1. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873.
2. *Nature* **1993**, *365*, 141-143.
3. *Nature* **1996**, *383*, 145-147.
4. *J. Mag. Mag. Mater.* **1995**, *140-144*, 379-380.
5. Sun, Z. In *Polynuclear Transition Metal Complexes and Single-molecule Magnets*, Ph. D. Dissertation, UCSD, San Diego, 1998
6. *Chem. Lett.* **2000**, 346-347.
7. 卓庭義, 1999, 碩士畢業論文.