

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13652

研究課題名(和文) マルチフェロイック混合原子価磁性鎖

研究課題名(英文) Multiferroic mixed-valence magnetic chains

研究代表者

宮坂 等 (Miyasaka, Hitoshi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50332937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：(i) ホールドープに対応する分子ドープされた混合原子価一次元磁性鎖、(ii) 温度誘起の中性イオン性転移を示す電子ドナー・アクセプター次元鎖、(iii) スピンパイエルズ転移様の分子転移を示す三次元格子、の3つの分子格子材料について、温度変化に対する構造転移とスピン配列の協奏現象について調べた。明確なマルチフェロイック現象を見出すことはできなかったが、新たな分子格子系で電荷、スピン、構造の相関した相転移を見出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Three types of multi-dimensional molecular network compounds, (i) a mixed-valence one-dimensional magnetic chain, (ii) an electron-donor/-acceptor alternating chain undergoing temperature-induced neutral-ionic phase transition, and (iii) a three-dimensional network compound undergoing quasi-Spin-Peierls transition, were investigated from the viewpoint of multiferroics that induces synergistic phenomena coupling magnetic spin ordering and electro-dipole ordering. We unfortunately could not find any data clearly indicate a multiferroic phenomenon, but succeeded in capturing a transition coupling between charge-ordering and structural phase transition by variations of dielectric signals.

研究分野：化学

キーワード：金属錯体格子、混合原子価低次元錯体、格子内電子移動、マルチフェロイック、電子ドナー・アクセプター、中性イオン性転移、ドーピング

1. 研究開始当初の背景

強磁性、強誘電性、強弾性などの性質を協奏的に発現する現象を「マルチフェロイック」といい、多重応答によるメモリ機能の拡張などの応用に向けて、マルチフェロイック物質は近年非常に注目を集めている物質である。特に、強磁性と強誘電性を協奏するマルチフェロイックは、磁気情報と電気情報の両者を使用できるため、単純に情報自由度が従来の2倍になり、まさに夢の材料である。しかし、このような物質は、合理的に設計できるものではなく、現在ではMnペロプスカイト酸化物などの非常に狭い範囲の物質でのみ発見されているのが現状である。そこで、本研究では、“分子系でマルチフェロイックを合理的に見出す”ことを目的とした。

本研究者らは、昨年、電子ドナー(D)・アクセプター(A)からなるイオン性 D^+A^- 鎖に中性の電子移動不活性種(例えばPと記述)をDの代わりに化学的ドーピングすることにより、P…P間のドメインサイズに関わらず、必ず A^0A^- の混合原子価が1組入ることを提案した。従って、Pドーピング量増加によりキャリアが増加するため、Pを介した隣接ドメイン間の電子的なホッピングがある場合は、伝導性が増加し、Pで電子的な輸送が断たれる場合には、混合原子価から発生する電気双極子の交換を誘電応答として見出せることを予想し、実際の化合物で前者の機構であることを証明した(H25—H26 挑戦的萌芽研究)。この伝導度向上の機構は、これまでにない全く新しい機構であり、予想通りの発見を得たが(*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17715)。実際の伝導度を見ると、伝導度はPを介したホッピング障壁に大きく依存した半導体挙動であり、ドーピング量にも因るが、ほぼ ~ 100 K以下では絶縁体であることがわかった。このことは、低温では、電子移動はドメインを越えず、混合原子価の移動を誘電応答として捉えることができる(上記後者の機構)ことを強く示唆している。また、これら化合物はドーピング量に従って、 $T_N \leq 15$ Kで反強磁性相転移を示し、磁気相転移は、ドメインのスピンを直接反映した双極子相互作用により説明できることを報告した(*Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4716)。即ち、本系に於いて、もし混合原子価の電気双極子を電氣的に固定できれば、磁気モーメントの鎖間の位置関係も制御されることになり、反強磁性磁気秩序と誘電性が密接に関わるはずである。

一方、当初想定していた上記の物質以外に、スピン配列と誘電応答が協奏することが期待される化合物を新に二種見出したため、それらも対象物質として検討した。一つは、温度誘起中性-イオン性転移(N-I転移)を示す一次元電子ドナー・アクセプター系であり、以前に初めて見出した一次元N-I転移化合物(*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*,

5338)に次いで二例目の物質である。この化合物は、以前のものよりも結晶が安定であり、N-I転移が一段階で起こる点でも非常に興味あるものであった(以前のものは、不安定且つ二段階で起こる特殊なものであったため、詳細な検討が困難であった)。二つ目の新規化合物は、電子ドナー・アクセプター系の三次元格子磁石に $TTF^+ \cdot TCNQ^-$ 塩が格子形成で挿入された化合物であり、spin-Peierls転移的(以下、擬spin-Peierls転移と表記)な $TTF^+ \cdot TCNQ^-$ 塩のカップリングにより、三次元格子を介した磁気秩序を阻害している物質である。

これら三種の新しい物質群について、磁気秩序と誘電応答の協奏という点で検討を行った。

2. 研究の目的

酸化還元不活性種の化学的ドーピングにより電子ホッピングを阻害された高対称混合原子価一次元磁性鎖やN-I転移磁性鎖、高対称混合原子価三次元磁石において、温度の低下による構造対称性の破れにより発生する電気双極子モーメントの誘電応答を精密測定し、磁気秩序との協奏現象(マルチフェロイック)を観測することを目的とする。

3. 研究の方法

現在までに本研究者により詳細に研究されてきた電子ドナー・アクセプターDA鎖、および D_2A 三次元ネットワークを基に、酸化還元不活性なユニットやドナー性の低いユニットをドナー(D)の代わりに化学的にドーピングした同構造化合物を合成し、電子移動による D^+A^- の電氣的な双極子と磁気秩序の協奏現象を米国カンタムデザイン社製MPMS及びPPMS中でモニターする。

4. 研究成果

(1) 混合原子価を有する一次元磁性鎖、 $[(Ru_2)_{1-x}(Rh_2)_x(2-MeO-4-CIPhCO_2)_4]BTDA-TCNQ] \cdot 2.5(benzene)$ の誘電測定

本化合物は、既知化合物(*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17715)であるが、混合原子価ドメイン内の双極子モーメントの凍結と磁気秩序形成を狙って極低温までの誘電測定を行った。しかし、残念ながら、粉末ペレットでの測定では、極低温まで明確な誘電応答が観測されなかった。これは、ドーピング分子である $[Rh_2]$ を介してある程度の長距離導電性が見られるためか、極低温においても混合原子価ドメイン内で、混合原子価の交換が非常に早いことに起因している。どちらにしても、誘電応答として混合原子価の双極子モーメントの凍結を見ることができなかったが、逆を言えば、以前の論文で発表したように、 $[Rh_2]$ ドーピング量を増やすことでキャリアを増やすことができ、導電性の向上に繋がるという結論をサポートするものである。

(2) 新規 N-I 転移一次元磁性鎖における一段階 N-I 転移時のスピン秩序と構造相転移、ホッピング電子とのカップリング観測

一段階 N-I 転移を示すドナー・アクセプター一次元鎖を見出した ($[\text{Ru}_2(3,4\text{-Cl}_2\text{PhCO}_2)_4\text{TCNQ}(\text{OEt})_2]\cdot\text{DCE}; 3,4\text{-Cl}_2\text{PhCO}_2^- = 3,4\text{-dichlorobenzoate}; \text{TCNQ}(\text{OEt})_2 = 2,5\text{-diethoxy-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane}; \text{DCE} = \text{dichloroethane}$)。この化合物は、 $T_c = 220 \text{ K}$ で一段階の N-I 転移を示すが (日本化学会第 97 春季年会 (慶応大学) 高橋優介発表) 高温側の中性状態 ($\text{D}^0\text{-A}^0$) では、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}] S = 1$ の常磁性、低温側のイオン性状態 ($\text{D}^+\text{-A}^-$) では、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+ S = 3/2$ と $\text{TCNQ}(\text{OEt})_2^- S = 1/2$ が反強磁性的に強くカップリングしたフェリ磁性一次元秩序を形成する。また、転移付近では、電荷の転移に加えて、構造転移を起こすため、それらに起因する過渡的な電気伝導性や誘電応答とのカップリングが期待できる。この化合物では、小さいながらも構造転移に起因する誘電応答が見られたが、より詳細な測定が今後必要である。また、この化合物は結晶溶媒 (DCE) を鎖間に含有しているが、この結晶溶媒を脱離しても結晶状態が保たれることが明らかとなった (結晶-結晶転移)。面白いことに、この溶媒脱離した化合物は、N-I 転移を示さなかった。今後詳細を明らかにする必要があるが、電子移動が僅かな構造の違い (と鎖間クーロン相互作用) に起因していることが明らかとなった。本系は溶媒の吸脱着で N-I 転移を制御できる初めての例である。外場による N-I 転移制御の格好のターゲットであり、今後も引き続き検討する。

(3) $\text{TTF}^+\text{-TCNQ}^-$ 塩が組み込まれた電子ドナー・アクセプター系三次元格子磁石における擬 spin-Peierls 転移

$[\text{Ru}_2^{\text{III}}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4] (2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2^- = 2,3,5,6\text{-tetrafluorobenzoate})$ と $\text{TTF}^+\text{-TCNQ}^-$ 塩を 2:1 比で反応させると、 $(\text{TTF})[\{\text{Ru}_2^{\text{III}}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}]$ が得られた。これは、以前に報告した二次元層状系の π -stacked pillared layer framework (π -PLF; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 569; *CrystEngComm* **2017**, *19*, 2300) とは異なり、 $[\{\text{Ru}_2^{\text{III}}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}]$ 部で以前報告した三次元格子 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7760; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 271) を作っており、格子間に TTF^+ が位置した特異な構造を造っていた。 TTF^+ は格子の TCNQ^- と π スタックを形成して擬一次元 π スタック構造を形成しているが、 $[\cdots\text{TTF}^+\cdots\text{TCNQ}^-\cdots\text{TTF}^+\cdots\text{TCNQ}^-\cdots]$ のように、 $\text{TTF}^+\cdots\text{TCNQ}^-$ で二量化に片寄った配列を作っている (\cdots は、相互作用距離というよりは、相互作用のない空孔に近い)。この二

量化への偏りは、温度低下により完全二量化に転移 (いわゆる spin-Peierls 転移のような転移) を起こし、結果として TCNQ^- の $S = 1/2$ スピンを消失させる。詳細については今後の研究継続が必要だが、三次元格子の磁気秩序と部分的な擬 spin-Peierls 転移が協奏した非常に興味ある系であると思われる。

今回、目標に掲げたマルチフェロイック物質の合理的設計には至らなかったが、磁気秩序とフォノンが関与する新たな物質系を見出すに至ったことは、極めて意義が成果であった。

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 12 件)

1. Stepwise fabrication of donor/acceptor thin films with a charge-transfer molecular wire motif, Y. Sekine, T. Yokoyama, N. Hoshino, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, T. Akutagawa, M. Haga, H. Miyasaka, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13983–13986. DOI: 10.1039/C6CC08310B 査読有
2. Regulation of NO uptake in flexible Ru dimer chain compounds with highly electron-donating dopants, J. Zhang, W. Kosaka, H. Fukunaga, S. Kitagawa, M. Takata, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 12085–12092. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02349 査読有
3. Copper Selenide as a New Cathode Material based on Displacement Reaction for Rechargeable Magnesium Batteries, Y. Tashiro, K. Taniguchi, H. Miyasaka, *Electrochimica Acta* **2016**, *210*, 655–661. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.202 査読有
4. *Trans*-heteroleptic carboxylate-bridged paddlewheel diruthenium(II, II) complexes with 2,6-bis(trifluoromethyl)benzoate ligands, Y. Sekine, W. Kosaka, H. Kano, C. Dou, T. Yokoyama, H. Miyasaka, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7427–7434. DOI: 10.1039/C6DT00569A 査読有
5. Construction of an Artificial Ferrimagnetic Lattice by Li-Ion Insertion into a Neutral Donor/Acceptor Metal-Organic Framework, K. Taniguchi, K. Narushima, J. Mahin, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 5238–5242. DOI: 10.1002/anie.201601672 and DOI: 10.1002/ange.201601672 査読有
6. Tuning of Stepwise Neutral-Ionic Transitions by Acceptor Site-Doping in Alternating Donor/Acceptor Chains, K. Nakabayashi, M. Nishio, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 2473–2480. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02858 査読有

7. Electron-Transferred Donor/Acceptor Ferrimagnet with $T_C = 91$ K in a Layered Assembly of Paddlewheel [Ru₂] Units and TCNQ, W. Kosaka, H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 10001–10006. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01776 査読有
 8. Crystal-to-crystal transformation of a graphite-like layered compound: a self-locking structure with position-variable intercalated molecules, M. Nishio, N. Motokawa, H. Miyasaka, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 7618–7622. DOI: 10.1039/c5ce01260k 査読有
 9. Charge-disproportionate ordered state with $\delta = 0.75$ in a chemically sensitive donor/acceptor D^{δ+}A^{2δ-} layered framework, H. Fukunaga, T. Yoshino, H. Sagayama, J. Yamaura, T. Arima, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 7795–7798. DOI: 10.1039/C5CC01633A 査読有
 10. The effect of chlorine and fluorine substitutions on tuning the ionization potential of benzoate-bridged paddlewheel diruthenium(II, II) complexes, W. Kosaka, M. Itoh, H. Miyasaka, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8156–8168. DOI: 10.1039/C5DT00505A 査読有
 11. Fully Electron-Transferred Donor/Acceptor Layered Frameworks with TCNQ²⁻, W. Kosaka, T. Morita, T. Yokoyama, J. Zhang, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 1518–1527. DOI: 10.1021/ic502513p 査読有
 12. Magnet Design via the Integration of Layer and Chain Magnetic Systems in a π -Stacking Pillared Layer Framework, H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 569–573. DOI: 10.1002/anie.201410057 査読有
- [学会発表](計 23 件)
1. 東京理科大学 2016年度分子連関相乗系研究部門成果報告会(東京理科大学東京神楽坂), 配位高分子における物質輸送とイオン輸送による磁気相制御, 宮坂 等(招待講演), 2017年3月31日
 2. 分子研研究会「金属錯体の情報制御と機能連動」(分子研), 動的格子空間制御による磁気スイッチング, 宮坂 等(招待講演), 2017年3月6–7日
 3. 3rd International Symposium on π -System Figuration (Nagoya University), *Porous Molecular Magnets designed by Dynamical π -figurations*, Hitoshi Miyasaka(依頼講演), 2017年1月27–28日
 4. KINKEN-KIST Joint Seminar (金研 講堂), *Porous Molecular Magnets*, Hitoshi Miyasaka (招待講演), 2016年10月24–25日
 5. 42th International Conference on Coordination Chemistry (Brest, France), *Magnetic Sponges for Solvents and Gases*, Hitoshi Miyasaka (招待講演), 2016年7月3–8日
 6. 2016年度 PHyMシンポジウム(東北大学片平キャンパス 南総合研究棟 1F大会議室), 多孔性分子磁石の科学, 宮坂 等(招待講演), 2016年6月15日
 7. 東京大学物性研究所短期研究会「第1回 固体化学フォーラム研究会: 固体物質・材料研究の現在と未来」(東京大学物性研究所(柏キャンパス)), 多孔性分子磁性体の研究, 宮坂 等(招待講演), 2016年6月14–15日
 8. 第1回ナノとマクロの時・光・空間をつなぐ分子組織化学研究会(名古屋大学化学科会議室), 多孔性磁石の創製—Postsynthetic methodによる磁気制御—, 宮坂 等(招待講演), 2016年6月11日
 9. 2nd Bordeaux Olivier Kahn Discussions (2nd BOOK-D) (Bordeaux, France), *Functional Layered MOFs: Nano-Design for Bulk Magnets*, Hitoshi Miyasaka (招待講演), 2016年5月26–28日
 10. 第8回東北大学研究会「金属錯体の固体物性最前線 — 金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して —」(東北大学理学部化学第4講義室(大学院講義室)), *Functional MOFs*, 宮坂 等(招待講演), 2016年2月19–21日
 11. 2016 Kumamoto Symposium on Two-Dimensional Nanomaterials (2016KST) (Kumamoto University), *Functional Layered MOFs: Nano-Design for Bulk Magnets*, Hitoshi Miyasaka (招待講演), 2016年2月4–6日
 12. 先端エネルギー材料理工共創研究センター第1回ワークショップ(先端エネルギー研究に関する科学技術政策と材料基盤研究の最新動向)(東北大学国際教育研究棟セミナー室1・2), イオン電池システムを用いた分子性材料の新機能開拓, 宮坂 等, 2016年1月22日
 13. 低炭素社会基盤材料融合研究センター第6回ワークショップ(低炭素社会実現のための基盤材料創製研究事業に係る研究プログラム 平成25年度採択助成研究成果報告会)(東北大学国際教育研究棟セミナー室1・2), 多孔性導電性分子磁石における特異的ガス吸着と電子・磁気相関の同時制御, 宮坂 等, 2016年1月22日
 14. The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015) (Honolulu, Hawaii, USA), *Supramolecular Assembly for the Design of Molecular Magnets*, Hitoshi Miyasaka (招待講演), 2015年12月15–20日

15. 8th French Research Organizations–Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials (FRONTIER 2015) (Tohoku University, Sendai), *Functional MOFs: toward the Synergistic Control of Electrons, Spins, Structures, and Chemical Interactions*, Hitoshi Miyasaka(招待講演), 2015年11月30日–12月3日
16. 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (第10回日中クラスター会議)(福州、中国), *Functional MOFs toward the Synergistic Control of Electrons, Spins, Structures, and Chemical Interactions*, Hitoshi Miyasaka (依頼講演 & organizing committee), 2015年10月23–26日
17. 日独二国間会議 (奈良女子大学), *Magnetic Sponges for Solvents and Gases*, 宮坂 等 (依頼講演), 2015年9月21–23日
18. 九州錯塩化学懇談会(九州錯懇 X 福岡、九州大学箱崎キャンパス), *箱崎の焼酎で繋がる人脈と学問—“磁石de分子”*, 宮坂 等 (招待講演), 2015年7月25日
19. 材料化学夏期講習会(東北大学 片平キャンパスエスパル), *分子格子で材料を考える*, 宮坂 等 (依頼講演), 2015年7月22日
20. 5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5) (The University of Hong Kong, Hong Kong China), *Functional MOFs toward the Synergistic Control of Electrons, Spins, Structures, and Chemical Interactions*, Hitoshi Miyasaka, 2015年7月12–16日
21. 2015 International Conference on Nanospace Materials (国立台湾大学), *Tuning of Gate-Opening Nanopores for Selective Gas Adsorption and the Control of Physical Properties*, Hitoshi Miyasaka (招待講演), 2015年6月23–25日
22. π 造形科学第2回シンポジウム(大阪市中央公会堂), π -集積型ピラードレイヤー構造による格子・空間物性制御, 宮坂 等, 2015年6月8–9日
23. 中央大学理工学部応用化学講演会(中央大学 後楽園キャンパス), *多次元格子内電子移動制御による機能創発*, 宮坂 等 (招待講演), 2015年6月1日

〔図書〕(計2件)

1. ナノ空間材料ハンドブック ナノ多孔性材料、ナノ層状物質等が切り開く新たな応用展開(有賀克彦監修), 第2章 金属錯体系(MOF類) 4節 酸化還元活性MOF —選択的ガス吸着と物性制御—, 高坂 巨、宮坂 等, エヌ・ティー・エス(NTS), **2016**, 164–175.
2. Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications, Barbara Sieklucka, Dawid

Pinkowicz, edited., Chapter 15, Conductive Molecular Magnets, Y. Sekine, W. Kosaka, K. Taniguchi, H. Miyasaka, **2016**, p369–404, Wiley-VCH

〔その他〕

1. 解説 分子パーツを組み上げて三次元磁性体を創る—新しい“ピラードレイヤー構造”というアプローチ, 「化学」化学同人, **2015**, 70 (5月号), 27-32.

ホームページ等

<http://www.miyasaka-lab.imr.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮坂 等 (MIYASAKA Hitoshi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 50332937