

令和元年6月24日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05421

研究課題名(和文) 動的スピン平衡によるスピンプラストラーション及び連鎖する特異な磁気秩序の開拓

研究課題名(英文) Development of the spin frustration due to dynamical spin equilibrium and its induced successive magnetic phase transitions

研究代表者

小島 憲道 (Kojima, Norimichi)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：60149656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：集積型金属錯体(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[Mn(II)Fe(III)(C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S)<sub>3</sub>]を開発し、Mn(II)とFe(III)間の磁気相互作用がFe(III)の動的スピン平衡のため0.1 μsより速い時間で強磁性相互作用と反強磁性相互作用が交互に働き、この動的スピン平衡と連鎖する磁気相互作用のフラストラーションのため、この系は2段階の特異な磁気相転移を起こすことを明らかにした。30 Kで起こる磁気相転移では、Mn(II)スピンのみ磁気整列し、23 Kで起こる2段階目の磁気相転移でMn(II)スピンとFe(III)スピンのともに磁気整列することを磁気測定および<sup>57</sup>Feメスバウアー分光法で明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

A[Mn(II)Fe(III)(C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S)<sub>3</sub>] (A = cation)において、Fe(III)の動的スピン平衡現象を媒介とした磁性金属イオン間磁気相互作用のフラストラーションが生まれる。A = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Pにおいては、Fe(III)の低スピン状態とMn(II)スピンの間には強磁性相互作用が発現するが、Fe(III)の高スピン状態とMn(II)スピンの間には反強磁性相互作用が発現する。このような動的スピン平衡と連鎖する磁気相互作用のフラストラーションが磁気相転移に与える影響は全く未知の分野であり、分子磁性のみならず広く物性科学に波及効果をもたらすものである。

研究成果の概要(英文)： We have synthesized (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[Zn(II)Fe(III)(mto)<sub>3</sub>] (mto = C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S) consisting of Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> and Zn(II)O<sub>6</sub> octahedra and investigated the spin state of the Fe(III) site. ESR and <sup>57</sup>Fe Mossbauer spectra revealed that the rapid spin equilibrium in which the high spin state and the low spin state exchange in the time scale of 0.1 ns < τ < 0.1 μs occurs at the Fe(III) site. In the case of (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[Mn(II)Fe(III)(mto)<sub>3</sub>], there exists a rapid spin equilibrium (τ < 0.1 μs) between the high-spin and low-spin states at the Fe(III) site, which induces the frustration of internal magnetic field between the ferromagnetic and antiferromagnetic interactions at the Mn(II) site. Owing to the frustration of internal magnetic field at the Mn(II) site due to the rapid spin equilibrium at the Fe(III) site, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[Mn(II)Fe(III)(mto)<sub>3</sub>] undergoes the successive magnetic phase transitions at 30 K and 23 K. At 30 K, only Mn(II) spin is ordered, while both of the Mn(II) and Fe(III) spins are ordered at 23 K.

研究分野：物性化学

キーワード：集積型金属錯体 スピנקロスオーバー 動的スピン平衡 メスバウアー分光 スピンプラストラーション  
イオン 逐次相転移 連鎖物性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属イオンの配位子場がスピントロニクスオーバー領域にあり、低スピン状態と高スピン状態が非常に速い時間スケールで交互に変動する動的スピントロニクスオーバー現象がこれまで Fe(III)錯体で報告されているが、このようなスピントロニクスオーバー錯体を組み入れた集積型金属錯体では、動的スピントロニクスオーバー現象と連鎖する特異な磁気相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピントロニクスオーバー錯体には見られない新しい現象が期待される。

一般に硫黄原子が六配位した Fe(III)S<sub>6</sub> は低スピン状態をとり、酸素原子が六配位した Fe(III)O<sub>6</sub> は高スピン状態をとることが知られている。従って、Fe(III)サイトが3個の酸素原子と3個の硫黄原子に囲まれた Fe<sup>III</sup>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> の配位環境になれば、Fe(III)のスピン状態はスピントロニクスオーバー領域に位置すると考えられる。実際、Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> の配位環境にある単核金属錯体 [Fe(III)(mtc)<sub>3</sub>] (mtc = monothiocarbamate) において、高スピン状態と低スピン状態が 10<sup>-7</sup> s より速い時間スケールで入れ替わる動的スピン平衡が確認されている[1]。そこで本研究では、Fe(III)サイトのスピン状態がスピントロニクスオーバー領域にある集積型金属錯体 A[M(II)Fe(III)(mto)<sub>3</sub>] (A = 対イオン; M = Zn, Mn, Fe; mto = C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S) を開発し、Fe<sup>III</sup>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> のサイトにおける動的スピン平衡とそれに連鎖して起こる特異な磁性現象に関して系統的な研究を行う着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、動的スピン平衡現象を集積型金属錯体に導入することにより、Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> サイトの動的スピン平衡現象に連鎖して起こる Fe(III)-M(II)間内部磁場の揺動が全く新しい型のスピントロニクス系を生み出し、特異な磁気秩序状態を発現させることを研究目的とした。これまで、三角格子、カゴメ格子、パイロクロア格子など多種多様なスピントロニクス系の磁性研究が精力的に行われてきたが[2]、これらのスピントロニクス系は近接するスピン間の幾何学的構造に由来するものであった。本研究課題では、スピントロニクスオーバー領域にある Fe(III)のスピン状態が低スピン状態と高スピン状態の動的スピン平衡にあることによって発現する金属イオン間の内部磁場のスピントロニクスおよびこれに連鎖して起こる未開拓の磁性現象を体系的に研究するものであり、全く新しい分子磁性を創出する可能性を持っている。

### 3. 研究の方法

① A[M(II)Fe(III)(mto)<sub>3</sub>] (A = (n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P, etc.; M = Mn, Fe, Zn, etc.; mto = C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S) の開発 : シュウ酸ジエチル(diethyl oxalate)と水酸化カリウム(KHS)を脱水エタノール中で反応させた後、これに水酸化カリウム(KOH)を反応させることにより、K<sub>2</sub>(mto)を合成した。次に、K<sub>2</sub>(mto)の水溶液に Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O の水溶液を加えて反応させた後、塩化アニリニウム (anilinium chloride, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>Cl) の水溶液を滴下することにより (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[Fe(III)(mto)<sub>3</sub>] を析出させた。析出した (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[Fe(III)(mto)<sub>3</sub>] のメタノール溶液に MCl<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O (M = Zn, Mn, Fe, etc.) のメタノール溶液を反応させた後、ABr のメタノール溶液を滴下することにより A[M<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(mto)<sub>3</sub>] を合成した。

② 物性測定 : A[M<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(mto)<sub>3</sub>] における Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> サイトの動的スピン平衡現象を測定するため、観測時間スケールが 10<sup>-7</sup> s の <sup>57</sup>Fe メスバウアー分光測定および 10<sup>-10</sup> s の X-band ESR 測定を行った。また、磁気モーメントの温度依存性を調べるため、磁化率を 300 K - 2 K の温度領域で測定し、磁気相転移を調べるため磁化測定および交流磁化率の測定を行った。

### 4. 研究成果

Fe(III)錯体において、硫黄原子が六配位した Fe(III)S<sub>6</sub> では Fe(III)は低スピン状態(t<sub>2g</sub><sup>5</sup>; S = 1/2)をとることが多く、酸素原子が六配位した Fe(III)O<sub>6</sub> では Fe(III)は高スピン状態(t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>; S = 5/2)をとる。従って、Fe(III)が3個の酸素原子と3個の硫黄原子に囲まれた Fe<sup>III</sup>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> の配位環境になれば、Fe(III)のスピン状態はスピントロニクスオーバー領域に位置すると考えられる。スピントロニクスオーバー領域にある Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> では、室温から極低温まで高スピン状態と低スピン状態が共存する錯体があるが、観測時間スケールが 10<sup>-7</sup> s の <sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法で高スピン状態と低スピン状態が分離できる静的スピン平衡を示す錯体 [Fe(III)(mtk)<sub>3</sub>] (mtk = monothiol-β-diketonato) [3] および高スピン状態と低スピン状態が識別できない動的スピン平衡を示す錯体 [Fe(III)(mtc)<sub>3</sub>] (mtc = monothiocarbamate) [1] が報告されている。

動的スピン平衡の指標となるのは、高スピンから低スピンへの緩和速度の見積りである。振動準位間の重なりを通じた量子トンネリングによる高スピンから低スピンへの緩和速度は式(1)で与えられる[4]。

$$W_{mm'} = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} \beta_{HL}^2 |\langle \chi_{m'} | \chi_m \rangle|^2 \delta(E_{m'}, E_m), \quad (1)$$

ここで  $\beta_{HL}$  はスピン-軌道相互作用の二次の項  $\beta_{HL} = \langle \psi_{LS} | H_{SO} | \psi_{HS} \rangle$ 、 $\hbar \omega$  は金属-配位子間振動モードのエネルギー、 $\delta(E_{m'}, E_m)$  は  $\delta$  関数である。 $|\langle \chi_{m'} | \chi_m \rangle|^2$  は低スピン状態および高スピン状態の振動準位間の重なりを通じた Franck-Condon 因子である。低温の場合、高スピン状態は基底振動準位のみに熱分布したと考えると緩和速度は式(2, 3)で表される[4]。

$$k_{HL}(T \approx 0) = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} \beta_{HL}^2 |\langle \chi_n | \chi_0 \rangle|^2, \quad n = \frac{\Delta E_{HL}^0}{\hbar \omega}, \quad (2)$$

$$|\langle \chi_n | \chi_0 \rangle|^2 = \frac{S^n e^{-S}}{n!}, \quad S = \frac{1}{2} f \Delta Q_{HL}^2 / \hbar \omega, \quad (3)$$

ここで  $\hbar \omega$  は振動エネルギー、 $f$  は力の定数、 $\Delta Q_{HL}$  は高スピン状態—低スピン状態間の金属—配位子結合長差を表している。 $S$  は Huang—Rhys 因子であり、高スピン状態と低スピン状態におけるポテンシャルエネルギーの相対的な横ずれを表しており、 $S$  の値が小さいほど緩和速度が速くなる傾向にある。一般に、Fe(II)錯体では  $\Delta Q_{HL} = 0.16 - 0.21 \text{ \AA}$ 、Fe(III)錯体では  $\Delta Q_{HL} = 0.12 \text{ \AA}$  であるため、動的スピン平衡を探索する上で Fe(III)錯体が最適である。

本研究では、最初に  $A[M(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  ( $A = n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) $_4\text{N}$ , ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) $_4\text{P}$ , etc.;  $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$ ) の粉末 X 線回折による結晶構造解析を行うとともに、 $[M(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  錯体における Fe(III) のスピン状態を  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定および ESR 測定により調べた。この系は、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{dto})_3]$  ( $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ) と同様に非対称な配位子 ( $\text{mto}$ ) が M(II) と Fe(III) を交互に架橋して二次元蜂の巣構造  $[M(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]_\infty$  を形成し、この二次元層はカチオン層  $A^+$  をはさんで交互に積層している。ESR 測定の結果、この系における Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> サイトはすべて 300 K 以下で高スピン状態と低スピン状態が共存すること、温度の低下とともに低スピン状態の割合が増加することが判明した。 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定においては、この系の多くの錯体では高スピン状態と低スピン状態が識別でき、静的スピン平衡を示すが、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Cd}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3][5]$ 、および  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  では Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> サイトにおいて高スピン状態と低スピン状態が  $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$  秒という速い時間スケールで入れ替わる速いスピン平衡 (動的スピントロソオーバー現象) を示すことが分かった。これにより、対イオン  $A^+$  のサイズを小さくすることにより、二次元蜂の巣構造  $[M(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]_\infty$  のサイズを制御し、動的スピン平衡を示す最適の集積型金属錯体を構築することが可能になった。

そこで、Fe(III)スピンの動的スピン平衡が引き起こす金属イオン間内部磁場のフラストレーションおよびこれに連鎖して起こる磁性現象を研究するため、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  を合成し、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定、ESR 測定、磁化率測定および磁化測定を行った。

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  では、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定から Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> サイトで動的スピン平衡が起こっていること、磁気測定の結果からは 30 K 以下で磁気秩序化が起こることが分かった。ところが、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルからは、磁気秩序が生じる 30 K では Fe(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> サイトのスピンは常磁性状態のままであり、23 K 以下で Fe(III)スピンは磁気秩序状態を示すことが分かった。このことは、30 K では Fe(III)スピンは速いスピン平衡のため長距離秩序が発生せず Mn(II)スピンのみが整列し、23 K で初めて Fe(III)スピンが整列することを意味している。図 1 に  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  の磁化 ( $M$ )、交流磁化率 ( $\chi'$ ,  $\chi''$ ) および  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル、図 2 にギブズエネルギーから眺めた  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  の相図を示す。

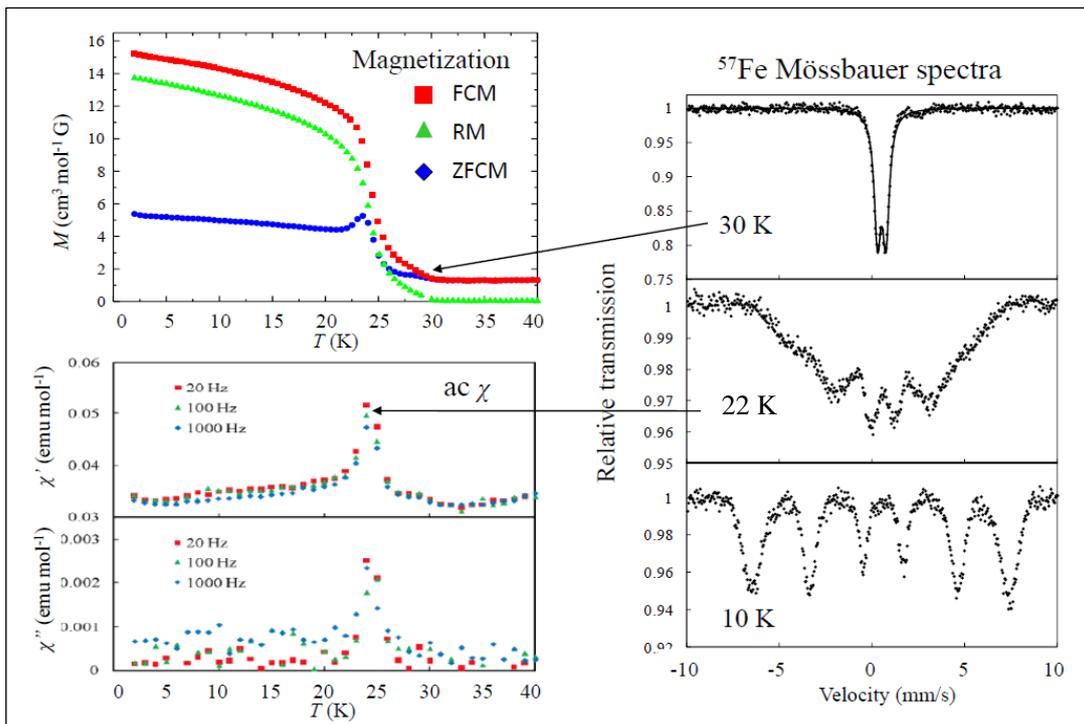


図 1.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{mto})_3]$  の磁化 ( $M$ )、交流磁化率 ( $\chi'$ ,  $\chi''$ ) および  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル。FCM: 磁場中冷却磁化, RM: 残留磁化, ZFCM: 零磁場冷却後の磁化 (昇温過程) [5]。

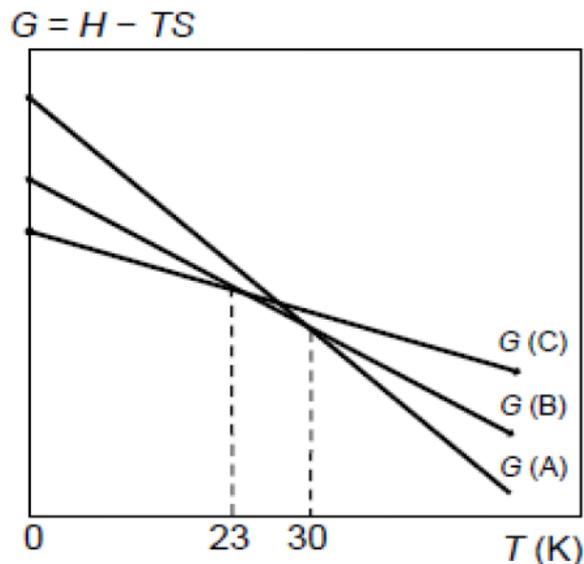


図 2. ギブズエネルギーから眺めた  $(C_6H_5)_4P[Mn(II)Fe(III)(mto)_3]$  の相図[5]。G(A), G(B), G(C)はそれぞれ A 相, B 相および C 相のギブズエネルギーの温度変化を表す。A 相 : Mn(II)スピンおよび Fe(III)スピンが常磁性状態。B 相 : Mn(II)スピンのみ磁気整列状態、Fe(III)スピンは常磁性状態。C 相 : Mn(II)スピンおよび Fe(III)スピンともに磁気整列状態。

以上のように、 $(C_6H_5)_4P[Mn(II)Fe(III)(mto)_3]$ において Fe(III) $O_3S_3$  サイトにおける速いスピン平衡（動的スピントロソオーバー現象）が Fe(III)スピンの磁気秩序化を抑制し、Mn(II)スピンと Fe(III)スピンが異なる温度で磁気秩序化する逐次磁気相転移を起こすことを見出した。

#### 引用文献

- [1] K.R. Kunze, D.L. Perry, L.J. Wilson, *Inorg. Chem.*, **16**, 594 (1977).
- [2] “Introduction to Frustrated Magnetism,” C. Lacroix, P. Mendels, F. Mila (Eds.), (Springer, 2011).
- [3] M. Cox, J. Darken, B.W. Fitzsimmons, A.W. Smith, L.F. Larkworthy, K.A. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1192 (1972).
- [4] A. Hauser, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, P. Gülich, H. A. Goodwin (Ed.), Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, 2004, pp. 155-198.
- [5] K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima, *Chem. Lett.*, **39**, 872 (2010).
- [6] N. Kojima, A. Okazawa, in *Modern Mössbauer Spectroscopy: New Challenges Based on Cutting-Edge Techniques*, Y. Yoshida, G. Langouche (Eds.), Springer-Nature, 2019, Ch. 6.

#### 5. 主な発表論文等

- 1) M. Enomoto, I. Watanabe, N. Kojima, “Dynamical Behavior of the Charge Transfer Phase Transition in Dithiooxalato-Bridged Iron Mixed-Valence System,” *Current Inorg. Chem.*, **6**, 49-60 (2016).
- 2) S. Goda, M. Nikai, M. Ito, D. Hashizume, K. Tamao, A. Okazawa, N. Kojima, H. Fueno, K. Tanaka, Y. Kobayashi, T. Matsuo, “Synthesis and Magnetic Properties of Linear Two-coordinate Monomeric Diaryliron(II) Complexes Bearing Fused-ring Bulky “Rind” Groups,” *Chem. Lett.* **45**, 634–636 (2016)
- 3) A. Sugahara, H. Kamebuchi, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima, “Control of Spin-Crossover Phenomena in One-Dimensional Triazole-Coordinated Iron(II) Complexes by Means of Functional Counter Ions.” *Inorganics*, **5**, 50-1-23 (2017)
- 4) N. Shida, Y. Suzawa, M. Inaba, A. Okazawa, N. Kojima, M. Enomoto, “Magnetic Properties of V-substitution Effect an Iron Mixed-Valence Complex,” *Polyhedron*, **136**, 143-148 (2017)
- 5) R. Tanaka, A. Okazawa, H. Konaka, A. Sasaki, N. Kojima, N. Matsushita, “Unique Hydration/Dehydration-Induced Vapochromic Behavior of a Charge-Transfer Salt Comprising Viologen and Hexacyanidoferrate(II),” *Inorg. Chem.* **57**, 2209-2217 (2018)
- 6) R. Tanaka, A. Okazawa, N. Kojima, N. Matsushita, “Ionic Crystal Containing Protons ( $H^+$ ) as Counter Cations: Preparation and Crystal Structure of a Salt of 4,4'-Bipiperidine-1,1'-dium and Hexacyanidoferrate(II),” *Chem. Lett.*, **47**, 697-699 (2018)
- 7) M. Itoi, A. Okazawa, J. Yamaura, S. Maki, T. Komatsu, I. Maurien, E. Codjovi, K. Boukheddaden, F. Varret, N. Kojima, “Structural Insight into Order-Disorder Transition and Charge-Transfer Phase Transition in an Iron Mixed-Valence Complex  $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$  with a Two-Dimensional Honeycomb Network,” *Inorg. Chem.*, **57**, 13728-13738 (2018)
- 8) A. Okazawa, Y. Terakado, T. Ishida, N. Kojima, “Triplet biradical with double bidentate sites based on *tert*-butyl pyridyl nitroxide as a candidate for strong ferromagnetic couplers,” *New J. Chem.*, **42**, 17874-

17878 (2018)

- 9) M. Enomoto, H. Ida, A. Okazawa, N. Kojima, “Effect of Transition Metal Substitution on the Charge-Transfer Phase Transition and Ferromagnetism of Dithiooxalato-Bridged Hetero Metal Complexes, (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup><sub>1-x</sub>Mn<sup>II</sup><sub>x</sub>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>],” *Crystals*, **8**, 446-462 (2018)
- 10) N. Kojima, A. Okazawa, “Metal complexes and light-induced phase transitions.” in *Mössbauer Spectroscopy II: New Developments and Prospects for the Future of Mössbauer Spectroscopy*. Y. Yoshida and G. Langouche (Eds.) (Springer-Nature, 2019). Chapter 6.

〔雑誌論文〕 (計 16 件)

〔学会発表〕 (計 39 件)

〔図書〕 (計 3 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.toyotariken.jp/fellow/norimichi-kojima/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：岡澤 厚

ローマ字氏名：Okazawa, Atsushi

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院総合文化研究科

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：30568275

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：榎本 真哉

ローマ字氏名：Enomoto, Masaya