

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04800

研究課題名(和文)レアメタルフリーナノサイズ分子磁石合成の新展開-量子相制御と量子巨大応答-

研究課題名(英文)New prospect for the synthesis of rare-metal free nanosized molecular magnets: control of quantum phase/giant response

研究代表者

姜 舜徹 (Kang, Soonchul)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90597006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,600,000円

研究成果の概要(和文)：申請者はこれまでに、Feイオン42個からなるナノサイズ分子磁石(Fe₄₂：磁石の大きさが90ポアの世界最高値を示す)の開発に成功してきた。本研究ではFe₄₂核ナノサイズ分子磁石のFeイオンをMnイオンやNiイオンに置換することで新奇機能を発現する新規ヘテロメタル混合原子価ナノサイズ分子磁石の開発を目的として研究を行った。その結果、Fe₂₄Mn₁₈、Fe₂₄Ni₁₈の新規ナノサイズ分子磁石の合成に成功した。その結果、42核から成る金属イオンケージ骨格は柔軟に混合原子価状態を変化させることができ、また磁気特性も強磁性、反強磁性と制御できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

資源枯渇が懸念される中、環境負荷の低減と省エネルギーの両立を目指す現代社会においては、自動車やコンピューターなどに多用されている磁気記録材料のレアメタルフリー化や高密度化が求められている。物質の最小単位である原子や分子からエレクトロニクス素子を組み上げる、ボトムアップ式によるイノベーションが、今後より一層求められていくことは間違いない。本研究の化合物のような有機材料・錯体分子を用いる希少金属元素を用いない分子性材料の開発研究には、自然界にない新しい物質を創り出すことで、エネルギー・環境問題の解決など、社会の持続的発展を支えるイノベーションへの貢献が期待される。

研究成果の概要(英文)：We previously reported the synthesis of Fe₄₂, a cyanide-bridged nanocage that exhibits an unusually large $S = 45$ spin ground state. The structure is composed of 42 Fe sites and cyano groups that enable the introduction of magnetic interactions. In this study, we replaced the Fe sites by Mn and/or Ni ions to develop new mixed-valence magnetic molecules containing hetero-metal ions that have both fascinating polyhedral structures and electronic and spin states that can be switched by external perturbation at the single cluster level. Here we report nano-sized molecular magnets that contains 18 Fe ions and 24 Mn and/or Ni ions. These molecules are mixed-valent compounds, and its mixed-valence state can be changed, yielding ferromagnetic or antiferromagnetic behavior in the 42 nuclear nanocages.

研究分野：無機化学

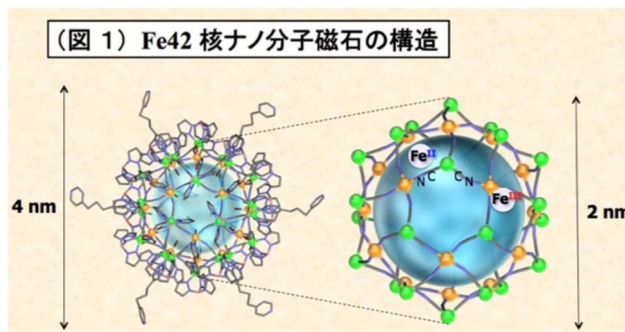
キーワード：金属錯体 超分子 分子磁石 ナノ材料

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子メモリや分子スイッチなど、単一分子に、従来の電子素子の機能を担わせることを目指した分子エレクトロニクスの研究競争が世界的に展開されている。その中でも、ナノメートルサイズの分子一つ一つが強力な磁石としての機能を示す、ナノサイズの分子磁石が実現できれば、従来の常識を越える高密度の磁気記録や超高速な計算機などの開発が可能となる。強力なナノサイズ分子磁石の開発のためには、構成原子中の電子のスピンという小さな磁石の向きをそろえることで、分子一つが大きな磁気モーメントをもつ必要がある。しかしながら、原子を化学結合でつなげた単一分子内では、スピンは互いに打ち消しあうことがほとんどであり、巨大な磁気モーメントをもつナノサイズ分子磁石を人工的に作ることは非常に困難な課題である。

これまでに我々は、分子の構造や鉄(Fe)原子間の磁氣的相互作用を精密に設計することにより、磁石の大きさが 90 ポーアの世界最高値を示すナノサイズ分子磁石(Fe_{42})を創成することに成功している(図 1)。磁気元となる原子磁石の大きさは、自然界で最も大きな希土類元素でも 10 ポーアに留まる。希土類や貴金属のような希少で高価な物質ではなく、地球にありふれて存在する、炭素、窒素、酸素、鉄などで構成された分子を用いて希土類原子の 9 倍という強さの巨大な分子磁石の合成に成功し、世界記録を樹立した。高密度記録材料としてのナノ材料はこれまで、フェライト磁気ナノ粒子などが、強い磁石となるナノメートルサイズの磁性粒子として幅広く開発が進められてきた。しかしながら、従来の無機ナノ粒子は一般にサイズの分布を伴うため、個々のナノ粒子の磁気特性が完全に均一な物質を得ることは困難である。一方、 Fe_{42} 核ナノサイズ分子磁石は、大きさ、及び磁気特性の不均一性が全くない理想的な物質であり高密度記録材料などへの応用に、より適している。また Fe イオン部分を、Mn、や Ni イオンなどで一部置き換えることにより、その磁気特性を強磁性から反強磁性へと自在に制御することが可能である。



2. 研究の目的

本研究では、 Fe_{42} 核ナノサイズ分子磁石を基盤として、金属原子が持つスピン、電荷、軌道の自由度を活用し、その電子状態を制御することで、新奇機能を有するナノサイズ分子磁石の開発を目指し研究を行った。具体的には、Fe 以外の金属を Fe_{42} 核ナノサイズ分子磁石に導入し、異種金属イオンから構成されるヘテロメタル混合原子価状態を生み出すことでその磁性、光学物性の物性制御を試みた。

3. 研究の方法

目的とするヘテロメタルナノサイズ分子磁石は $\text{X}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [$\text{X} = \text{Mn}, \text{Ni}$] と L-ascorbic acid を溶かした水溶液と、錯体配位子 $\text{Li}[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$ ($\text{Tp} = \text{hydrotris}(\text{pyrazolyl})\text{borate}$)、有機配位子 1,3-di(4-pyridyl)propane (dpp) を溶かした水溶液を試験管中で反応させることで立方体結晶として得た(図 2)。得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析及び SQUID

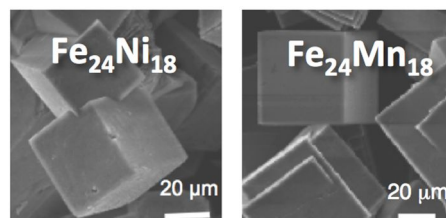


図 2. $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{18}$, $\text{Fe}_{24}\text{Mn}_{18}$ 錯体結晶の SEM 画像

による磁化率の温度依存性の測定を行った。また XPS 測定、メスバウアー測定によりその電子状態の解析を行った。光学特性は、UV-Vis-NIR、および FT-IR の分光光度計により評価した。

4. 研究成果

図 3 に Fe₂₄X₁₈ 錯体： $[\{Fe(Tp)(CN)_3\}_{24}\{X(H_2O)_2\}_6\{X(dpp)(H_2O)\}_{12}(CF_3SO_3)_6] \cdot nH_2O$ [X = Mn, Ni]の結晶構造図を示す。本錯体は炭素と窒素からなるシアノ基で 24 個の Fe イオンと 18 個の X イオンが架橋され、計 42 個の金属イオンによる直径 1.5 ナノメートルの中空状構造をとる球状錯体である。本構造は Fe₄₂ 核錯体と同型構造であるが、導入した 18 個の X イオンは星型立方八面体の頂点に位置している(図 3, オレンジ色)。すなわち立方八面体の構成面、正三角形 8 枚と正方形 6 枚のうち、正方形 6 枚のみが星型化された多面体構造をとっている。プラトンの立体(正多面体)やアルキメデスの立体(半正多面体)の形を持つ分子は、多くの化学者の興味を引き、その人工合成が達成されてきているが、凸型の表面を持つ「星形多面体」は、その複雑な構造ゆえに合成が難しい。一方、本研究では錯体配位子 Li[Fe(Tp)(CN)₃] (Tp = hydrotris(pyrazolyl)borate) と有機配位子 1,3-di(4-pyridyl)propane (dpp)を用いることで、遷移金属イオンを Fe, Mn, Ni と異なるものを選択したとしても、一義的に同型の星形多面体構造を取りうることを見出した。

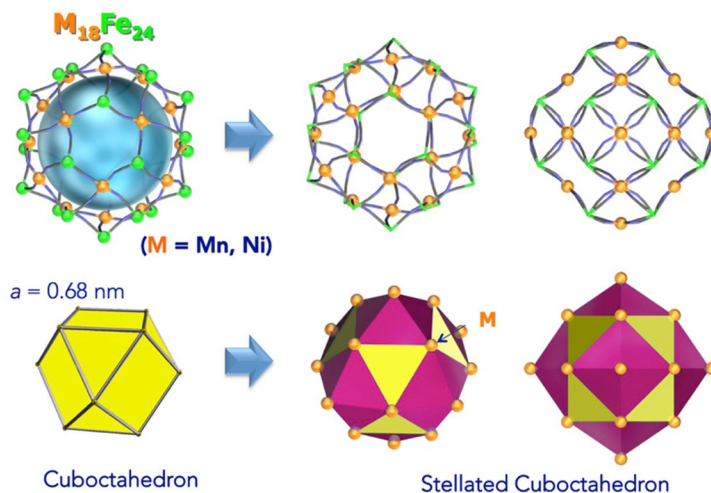
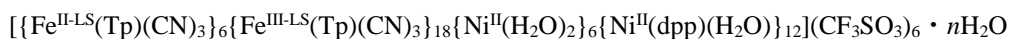


図 3. 星型立方八面体構造(オレンジ色の頂点：Mn, Ni イオン)

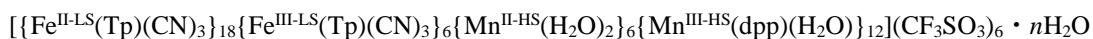
一方で XPS 測定, メスバウアー測定でそれぞれの金属価数を評価すると、それらの混合原子化状態は Fe₄₂ 核錯体： $[\{Fe^{II}(Tp)(CN)_3\}_{24}\{Fe^{III}(H_2O)_2\}_6\{Fe^{III}(dpp)(H_2O)\}_{12}](CF_3SO_3)_6$ とは大きく異なっていた。図 4, 5 に Fe₂₄Ni₁₈ および Fe₂₄Mn₁₈ 錯体の XPS スペクトルを示す。この図は、横軸が電子の結合エネルギー、縦軸が放出光電子の相対強度を表している。測定時の試料の温度は室温である。一般に XPS スペクトルには、注目原子とその周囲からの電子状態の影響が反映される。電子状態の変化は内殻準位 XPS スペクトルにおいて、ピークの化学シフト, サテライト形状などに現れる。これらのシフトや形状を調べることにより、電子状態の知見を得ることができる。

図 4 に示す Fe₂₄Ni₁₈ 錯体の XPS スペクトルでは大きなサテライトピークが見られるものの Ni イオンはシャープな 2 個のみのピークが検出された。一方で、図 5 に示す Fe₂₄Mn₁₈ 錯体では Mn^{II} と Mn^{III} の 2p_{1/2} 準位, 2p_{3/2} 準位線に由来するピークにピーク分割でき、そのピークの比が Mn^{II}: Mn^{III} = 1:1.98 で検出された。また、それぞれの錯体において Fe イオンにおいては Fe^{II} と Fe^{III} イオンに由来するピークが検出され混合原子価状態をとっていることが示唆された。これらの XPS スペクトルのピーク面積およびメスバウアースペクトル測定による Fe イオンのスピン状態評価から、Fe₂₄Ni₁₈ 錯体および Fe₂₄Mn₁₈ 錯体の電子状態は下記のように示すことができ、Fe₄₂ 錯体とは大きく異なった。

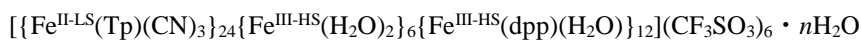
Fe₂₄Ni₁₈ 錯体 :



Fe₂₄Mn₁₈ 錯体 :



Fe₄₂ 錯体 :



これは42核からなる金属ケージ骨格がとりうる混合原子化状態が、非常に柔軟であることを示している。一方で、Fe₂₄Ni₁₈ 錯体および Fe₂₄Mn₁₈ 錯体の UV-Vis-NIR スペクトル測定では Fe₄₂ 錯体では見られなかった、混合原子価錯体特有の Fe^{II}-Fe^{III} 間での電荷移動吸収(800-1600 nm 領域)が見られなかった(図6)。その理由としては、Fe^{II}-Fe^{III} 間の金属間距離が Fe₄₂ 錯体の場合、4.8 Å であったものが Fe₂₄Ni₁₈ 錯体および Fe₂₄Mn₁₈ 錯体では 6.8 Å 以上になったことがあげられるが、それ以上にシアノ基で架橋された Fe^{II}-Fe^{III} イオンが存在しなくなったことがより大きな原因である。

図7aに Fe₂₄Mn₁₈ 錯体の $\chi_m T$ -T プロットを示す。測定は、2-300 K の温度範囲で外部磁場 10000 Oe で行った。室温では、 $\chi_m T$ 値は 89.2 cm³mol⁻¹K で、これは、6 個の Fe^{III-LS} のスピン中心($S = 1/2$)と 6 個の Mn^{II-HS} のスピン中心($S = 5/2$)、12 個の Mn^{III-HS} のスピン中心($S = 4/2$)から予測されるスピンオンリー値(64.5 cm³mol⁻¹K, with $g = 2.0$)よりも大きい。また低温領域で $\chi_m T$ 値は急激に減少し、Curie-Weiss 則により、キュリー定数は $C = 84.8$ cm³mol⁻¹K, キュリー温度は $\theta = -3.5$ K であった。以上のことから、Fe₂₄Mn₁₈ 錯体はシアノ基を介した Fe^{III-LS} と Mn^{III-HS} 間での反強磁性的な相互作用を示すことがわかった。これは、強磁性的な相互作用を示す Fe₄₂ 錯体とは反対の性質である。

一方、Fe₂₄Ni₁₈ 錯体は Fe₄₂ 錯体と同様に強磁性的相互作用を示し(図7b)、キュリー定数は $C = 33.2$ cm³mol⁻¹K, キュリー温度は $\theta = 11.8$ K であった。また 2 K での飽和磁化は $S = 54/2$ を示した(Fe₄₂ 錯体は $S = 90/2$)。さらに興味深いことに交流磁化率測定において、ゼロ磁場でのゆるやかな周波数依存の磁気緩和が観測され、Fe₂₄Ni₁₈ 錯体が単分子磁石特性を有することがわかった。これは、Fe₄₂ 錯体が単分子磁石特性を得るためには、脱水による構造異方性を導入することが必要であったこととは対照的である。すなわち Fe₄₂ 錯体では対称性の非常に高い星型多面体の頂点に位置する 18 個の Fe^{III-HS} イオンのみがスピン源であったこととは対照的に、Fe₂₄Ni₁₈ 錯体では (Ni^{II})₁₈ (Fe^{III-LS})₁₈ と 2 種類のスピン源が存在し、 $S = 54/2$ と大きな基底スピン状態(磁気モーメント)を実現しているためである。本研究では、Fe₄₂ 核ナノサイズ分子磁石の金属イオン置換合成により Fe₂₄Mn₁₈, Fe₂₄Ni₁₈ の混合原子化ナノサイズ分子磁石の合成に成功した。その結果、42 核から成る金属イオンケージ骨格は柔軟に混合原子価状態を変化させることができ、また磁気特性も強磁性、反磁性と制御できることが明らかとなった。

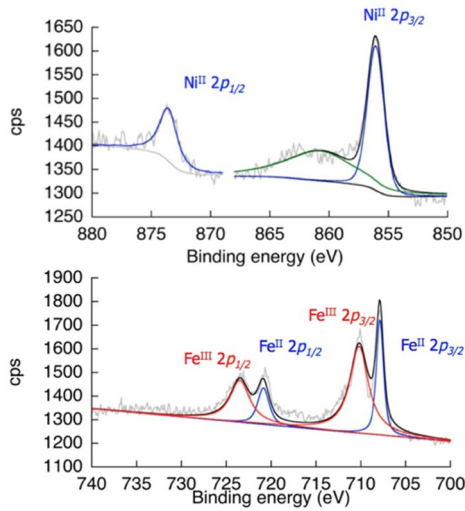


図 4. Fe₂₄Ni₁₈ 錯体の XPS スペクトル

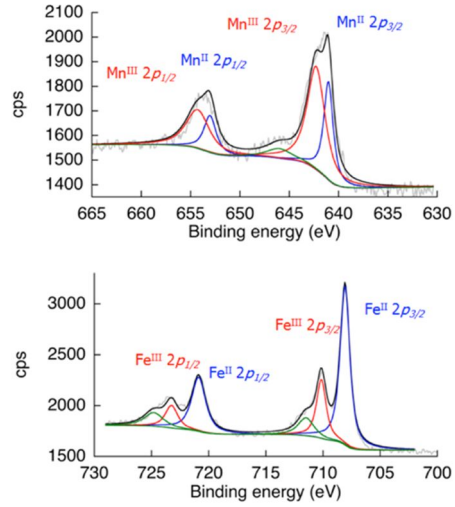


図 5. Fe₂₄Mn₁₈ 錯体の XPS スペクトル

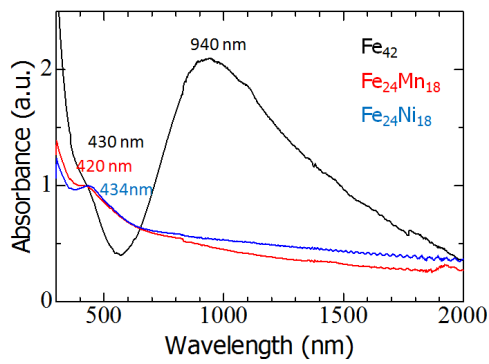


図 6. Fe₂₄Ni₁₈, Fe₂₄Mn₁₈ 錯体の UV-Vis

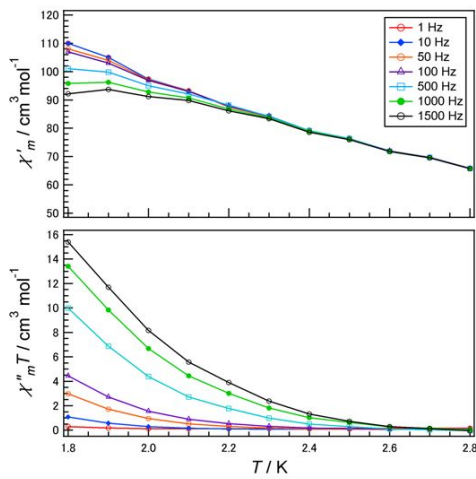


図 8. Fe₂₄Ni₁₈ 錯体の交流磁化率

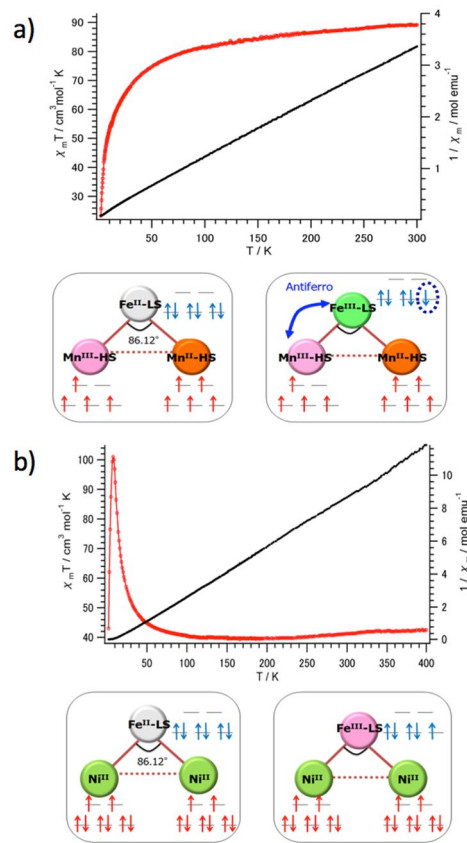


図 7. Fe₂₄Mn₁₈ 錯体(a), Fe₂₄Ni₁₈ 錯体(b)の $\chi_m T$ -T プロット

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Baker Michael L., Wu Shu-Qi, Kang Soonchul, Matsuzawa Satoshi, Arrio Marie-Anne, Narumi Yasuo, Kihara Takumi, Nakamura Tetsuya, Kotani Yoshinori, Sato Osamu, Nojiri Hiroyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Electron-Transfer Activity in a Cyanide-Bridged Fe42 Nanomagnet	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10160-10166
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.9b01216	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Noguchi, M. Nakano, S. Kang, O. Sato, S. Seki	4. 巻 2
2. 論文標題 Paramagnetism Enhancement by in situ Electrochemical Hole Doping into Prussian Blue Thin Film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 1004-1008
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7QM00615B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福永 雅大・姜 舜徹・矢吹 彰広
2. 発表標題 二次元性薄膜材料を用いた自己伝播発熱化学反応波の評価
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲葉 久晃・姜 舜徹・矢吹 彰広
2. 発表標題 次元制御した酸化鉄ナノロッドの熱電変換材料の作製及び特性評価
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田坂 和也・岡崎 義史・姜 舜徹・矢吹 彰広
2. 発表標題 非水溶液系熱化学電池の性能評価
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡崎 義史・田坂 和也・姜 舜徹・矢吹 彰広
2. 発表標題 オクタシアノ金属錯体のゼーバック効果測定
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江草 大介・姜 舜徹・矢吹 彰広
2. 発表標題 銅ペロブスカイト材料を用いた有機無機ハイブリッド膜の熱電特性
3. 学会等名 第21回化学工学会学生発表会(京都大会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲葉 久晃, 姜 舜徹, 矢吹 彰広
2. 発表標題 PEDOT-PSS/金属ナノ粒子有機無機ハイブリッド膜の熱電特性
3. 学会等名 第20回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福永雅大, 姜 舜徹, 矢吹彰広
2. 発表標題 自己伝播発熱化学反応波の評価
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江草 大介, 岸 祐介, 姜 舜徹, 矢吹 彰広
2. 発表標題 化学液相法を用いたセレン化銅薄膜の作製と熱電特性評価
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岸 祐介, 江草 大介, 姜 舜徹, 矢吹 彰広
2. 発表標題 硫化銅系薄膜の熱電特性
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡崎 義史, 田坂 和也, 浅井 蒼平, 姜 舜徹, 矢吹 彰広
2. 発表標題 熱化学電池における最適溶媒条件の探索
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅井 蒼平, 姜 舜徹, 矢吹 彰広
2. 発表標題 鉄トリフラート酸化還元対の有機溶媒系熱化学電池
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----