

平成 21 年 4 月 13 日現在

研究種目：特別研究促進費
研究期間：2008～2008
課題番号：20900108
研究課題名（和文） 有機-希土類複合系における単分子磁性の光制御を指向した研究
研究課題名（英文） Synthetic and magnetic studies of Lanthanide based Single-molecule Magnets
研究代表者 梶原 孝志 (KAJIWARA TAKASHI) 東北大学・大学院理学研究科・助教 研究者番号：80272003

## 研究成果の概要：

個々の分子が磁石として振る舞う単分子磁石(single molecule magnet, SMM)の合成に際し、重希土類金属イオンを用いる手法が注目を集めている。本研究では Tb(III), Dy(III), Ho(III)等の希土類イオンに着目し、磁気異方性発現のメカニズムと強化について結晶場の設計という観点から詳細の解明を試み、分子設計によって磁気異方性と単分子磁石挙動をコントロールするための新たな手法について提示した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,800,000	0	1,800,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：単分子磁石, 希土類, 磁性

## 1. 研究開始当初の背景

個々の分子が磁石として振る舞う単分子磁石(single molecule magnet, SMM)は、分子磁性の分野で非常に注目を集めている物質群である。分子内の磁気モーメントの反転が凍結したとき個々の分子が個別の磁化を保持することになり、磁石として振る舞うことになる。分子内の磁気モーメントの反転を阻害するためには異方性に由来する分子内のポテンシャル障壁形成が必要であり、その実現のための分子設計指針として1) 基底状態

が大きなスピン多重度を持ち、2) 容易軸型の磁気異方性を持たなければならない。この数年、大きな磁気モーメント・磁気異方性を有する希土類金属イオン(特に Tb, Dy)を用いて単分子磁石を構築する研究が始められている。本課題研究においては、光照射など外場に応答する単分子磁石の合成を指向し、希土類系単分子磁石の設計と制御の指針を提案することに主眼をおいて研究を行った。これまでの研究においては単分子磁石を合成することに重点が置かれたが、その詳細なメカニズムについての考察は十分には成され

ていない。希土類金属イオンを用いる場合、希土類の特性により単分子磁石の構築は比較的容易であるが、単分子磁石として振る舞うための詳細な機構解明の研究は希である。本研究により目指すのは単分子磁石の外場による制御であり、偶然性に因らない物質系の設計と磁気物性制御が必須である。単分子磁石特性をつかさどっている希土類金属イオンの磁気異方性について、空間構造、電子構造(結晶場構造)の観点から総合的に理解することができれば、希土類系単分子磁石のメカニズムを理解されるとともに、結晶場設計の視点から単分子磁石特性を設計し動的に制御する手法が確立されると考えられる。

## 2. 研究の目的

以上をふまえ、本研究では重希土類金属イオンの磁気特性、特に磁気異方性を構造的な観点から理解し、設計・制御するための指針を提示することを目的とした。重希土類金属イオンの磁気異方性を定量的に議論するための手段はこれまでわずかに報告例があるのみで未開拓であると言える。次項に述べるように、配位子の異なる種々の希土類-銅二核錯体を複数合成し、その構造と磁気特性、単分子磁石特性を系統的に解明するとともに、希土類金属中心の異なる同型の錯体について磁気異方性のシミュレーションを行うことで定量的に磁気異方性を議論することも目的とする。

## 3. 研究の方法

**合成・構造** (1) 原料となるパニリン架橋 Ln(III)-Cu(II)二核錯体[LnCu(L)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (図1, Ln = Tb) に二等量の一級モノアミンを反応させ、種々のSchiff塩基錯体(1-I~1-IV)を結晶として得た。X線構造解析よりTb周りの結晶場形状を調べ、磁気異方性との相関を検討した。

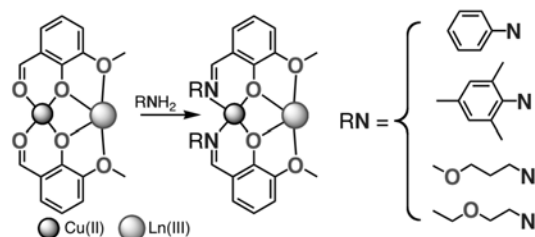


図1 錯体 1 の合成 (Ln = Tb). 上から 1-I, 1-II, 1-III, 1-IV

(2) (1)の結果をもとに DFT 計算により希土類金属に配位している酸素原子のマリケン電荷を計算したところ、フェノキソ酸素が他の酸素に比べほぼ 2 倍の負電荷を有し、比較的強い結晶場を与えることが明らかとなった。そこで、硝酸イオンの代わりにサリチル

アルデヒド、*o*-パニレートなどフェノキソ酸素により希土類金属にキレート配位する補助配位子を導入し、より強い一軸異方性の結晶場を持つ一連の等構造錯体(Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)を合成した。

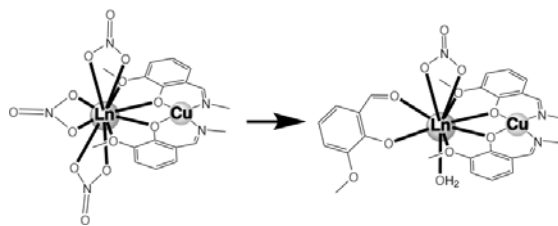


図2 錯体 2 の合成 (Ln = Tb, Dy, Ho, Er)

**磁氣的性質** (1) 単結晶における直流磁化率を測定し、磁化の異方性を調べた。また、交流磁化率を測定し、SMM挙動と磁気異方性および結晶場形状との相関を検討した。

(2) サリチルアルデヒド配位の錯体について粉末サンプルにおける交流磁化率測定より SMM 挙動の有無について確認するとともに、5 T の磁場中で配向させたサンプルについて直流磁化率の測定を行い、磁気異方性パラメータの定量化と結晶場形状との関係について考察した。

## 4. 研究成果

(1) 一連の Tb-Cu 二核錯体における SMM 挙動の違いは Tb イオンの磁気異方性に起因するものであり、構造変化に伴う Tb-Cu 間の磁氣的相互作用にはほとんど変化が見られなかった。特に SMM 挙動が見出されない場合について詳細な検討を行ったところ、Tb(III)といえども容易面的な磁気異方性が発現していることが明らかとなった。つまり、錯体のように柔軟な結晶場を与える系では、Tb(III)イオンの磁気異方性は結晶場形状の変化に鋭敏に反応し、容易面型から容易軸型までバラエティーに富んだ磁気特性見せることが示された。equatorial 面内を多数の配位原子が対称性良く取り囲む環境においては、Stark 副準位の安定性の関係より Tb(III)イオンであっても容易面型に振る舞うこと、より一軸異方性の強い結晶場においてより強い容易軸型磁気異方性(あるいは SMM 特性)が発現することが結論づけられた。

(2) (1)に比べて一軸異方性の強い結晶場が錯体 2 において実現され、SMM 挙動の強化も実現された。同型の Tb~Er 錯体について磁気挙動を比較したところ、Tb, Dy 錯体が SMM, Ho 錯体はごく弱い超常磁性的振る舞いを示すのに対し、Er 錯体では SMM 挙動は観測されなかった。また磁場配向させた試料の直流磁化率の温度依存性(図3)より磁気異

方性を考察したところ、Tb, Dy, Ho 錯体で容易軸型, Er 錯体は容易面型であることが明らかとなった。結晶場により生じる磁気異方性は等価演算子 ( $O_n^m$ , 希土類イオンに対しては  $n = 2, 4, 6$ ) を用いて以下のように表される。

$$V = \sum_n \sum_{m=-n}^n (A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n) b_n^m$$

これらの錯体は同型構造で結晶場の形状は類似しているため、結晶場パラメータ  $A_n^m \langle r^n \rangle$  も類似し、その値は原子番号の違いに伴って緩やかに変化することが期待される。実際に観測される異方性パラメータ  $B_n^m$  は  $A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$  と等価であるため、同型錯体の磁気異方性の違いはスティーブンス因子  $\theta_n$  に強く依存する。2次のスティーブンス因子  $\theta_2 = \alpha$  は Tb を 1 としたとき Dy, Ho, Er でそれぞれ 0.629, 0.22, -0.251 であり、実測の磁気異方性の傾向と良い一致を示すものであった。このように本系における磁気異方性は簡単なモデルで理解することが可能であり、この結果は SMM 挙動の設計に極めて有用なものである。まだ予備的ながらも複数の磁気異方性パラメータによるシミュレーションに成功しており、2次の磁気異方性パラメータの他に 4次, 6次のパラメータも無視しえない大きさを持ち、複雑な結晶場の記述に多数のパラメータを必要とすること、それらが個々の金属イオンに対して異なる大きさで寄与することを見出した。これらの結果は、それぞれの金属イオンに個別の分子設計の必要性を示すものであり、必要に応じた金属イオンの選択について方向性を示す結果である。

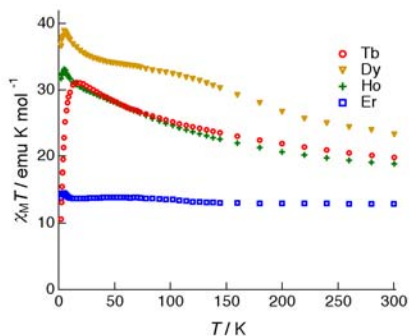


図3 磁場配向させた Ln-Cu 二核錯体試料の磁化率の温度依存性

以上の結果より、SMM となるために必須の磁気異方性の発現を配位子場の形状設計により制御する指針を確立した。より一軸異方性の強い結晶場を与えれば容易軸型磁気異方性の強化は可能であるが、同様の結晶場でも中心金属イオンが異なれば異方性の発現は異なるものであった。今後、非弾性中性子散乱などの手法により副準位間のエネルギー

一分裂の算出とより精密な異方性パラメータ算出を検討中である。今後は SMM 挙動の設計と合成、さらには光照射などの場外場に応じて動的に磁気特性を変化させる単分子磁石特性の創製を目指して研究を継続・展開する予定である。

#### 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 3 件)

① T. Kajiwara\*, K. Takahashi, T. Hiraizumi, S. Takaishi, M. Yamashita, "Coordination enhancement of single-molecule magnet behavior of Tb(III)-Cu(II) dinuclear systems", *Polyhedron*, **2009**, 28, 1860-1863. 査読有り

② T. Kajiwara\*, M. Nakano\*, S. Takaishi, M. Yamashita, "Coordination-Tuned Single-Molecule-Magnet Behavior of Tb<sup>III</sup>-Cu<sup>II</sup> Dinuclear Systems" *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8604 - 8606. 査読有り

③ T. Kajiwara\*, M. Hasegawa\*, A. Ishii, K. Katagiri, M. Baatar, S. Takaishi, N. Iki, M. Yamashita, "Highly Luminescent Superparamagnetic Diterbium(III) Complex Based on a Bifunctionality of *p*-tert-Butylsulfonylcalix[4]arene" *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5565-5568. 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

① 梶原孝志ら、「Ln(III)-Cu(II)系単分子磁石における磁気異方性の定量化」、日本化学会第 88 春季年会、3月 27-30 日(2009)、日大船橋

② 梶原孝志ら、「Ln(III)-Cu(II) 二核錯体系における単分子磁石特性発現の希土類金属イオン依存性」、日本化学会第 88 春季年会、3月 27-30 日(2009)、日大船橋

③ T. Kajiwara et al., "Coordination-Tuned SMM Behaviour of Terbium(III)-Copper(II) Dinuclear Systems", The 11th International Conference on Molecule-based Magnets, 21 - 24 September 2008, フィレンツェ, イタリア

④ 梶原孝志ら、「Ln(III)-Cu(II)系単分子磁石における分子設計と異方性の強化」、第 58 回錯体化学討論会、金沢大学、9月 20 日-22 日(2008)

⑤ 梶原孝志ら、「Ln(III)-Cu(II)単分子磁石におけるTb(III)及びDy(III)イオンの異方性の比較」、第58回錯体化学討論会、金沢大学、9月20日-22日(2008)

⑥ T. Kajiwara, "Syntheses and SMM behaviors of 4f-3d systems", Global COE International Symposium on Perspectives in Inorganic-Organic Hybrid Materials, 1st August 2008, 仙台

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梶原 孝志 (Takashi KAJIWARA)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：80272003

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし