

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750056

研究課題名(和文)希土類-遷移金属複合錯体における単分子磁石挙動の系統的理解とその発展的改良

研究課題名(英文)Progressive improvement and systematic comprehension of single-molecule magnets on rare-earth and transition-metal heterometallic complexes

研究代表者

岡澤 厚 (Okazawa, Atsushi)

東京大学・総合文化研究科・助教

研究者番号：30568275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、究極的な分子サイズ磁気メモリの候補である「単分子磁石」について、新規な希土類-遷移金属複合錯体を開発し、磁気結合力の解明を行った。

三核錯体[DyMDy] (M = Pd, Cu, Ni)で、遷移金属イオンのスピン数が大きくなるにつれ単分子磁石性能が向上することを明らかにした。さらに、最も性能の良い[DyNiDy]錯体では、アキシアル配位子をメチルイミダゾールにした物質で単分子性能の向上が見られ、Dy周りの配位環境の違いによることを見出した。

その他、[LnCu]、[LnV]、[CuLnCu]、[Ln4Cu]、[Ln2Cu2]n型錯体に対する磁気結合力の化学的傾向も明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed novel rare-earth and transition-metal heterometallic complexes, which show single-molecule magnet behavior, and elucidated their magnetic couplings.

As for trinuclear complexes [DyMDy] (M = Pd, Cu, Ni), single-molecule magnet performance was enhanced with increasing the spin quantum numbers of M ions. The [DyNiDy]-type complex with the methylimidazole ligands at the axial positions showed high performance compared to the complex having the pyridine ligands, which is due to a difference of coordination geometries around the Dy ions.

In addition, we demonstrated the chemical trends of magnetic coupling between rare-earth and transition-metal spins for [LnCu], [LnV], [CuLnCu], [Ln4Cu], and [Ln2Cu2]n.

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：分子磁性 分子性固体 単分子磁石 低温物性 交換相互作用 金属錯体 希土類 4f-3d系

1. 研究開始当初の背景

次世代超高密度磁気記憶材料として、ナノスケールよりも一桁小さい単分子サイズで磁石となる材料の開発が進められている。「単分子磁石」と呼ばれる一連の化合物群は、遅い磁化緩和のため低温で分子一つが磁石として振る舞う。また最近では、量子コンピュータへの応用も期待されている。

単分子磁石はいくつかの種類によって大別されるが、その中でも希土類 遷移金属複合錯体による「3d-4f 系単分子磁石」は、希土類イオンの大きな磁気異方性、ヘテロ金属の豊富な組み合わせ、希土類 遷移金属イオン間の磁氣的相互作用、などの点で有用な物質群と言える。

2. 研究の目的

3d-4f 系単分子磁石と呼ばれる化合物群の開発を行った。主に、以下の二つを目的として研究を遂行した。

(1) 希土類 - 遷移金属複合錯体『3d-4f 系単分子磁石』によるブロッキング温度 (磁石になる温度) の向上を目指した設計指針の獲得。

(2) 光や圧力で異性化する分子を組み込んだ、外部刺激による単分子磁石の磁化方向・ブロッキング温度等の性能制御。

3. 研究の方法

研究代表者岡澤が、物質の合成開発、物性測定を行った。単分子磁石としての性能を見極めるうえで重要な、高磁場・高周波電子常磁性共鳴測定は、研究協力者として電気通信大学の石田尚行教授と共に、東北大学の野尻浩之教授との共同利用研究の一環として金属材料研究所へ出張し実験を行った。

また、東京大学の小島憲道教授には、研究協力者として物性の理論的解釈などで助言を頂いた。

4. 研究成果

目的(1)および(2)に対する成果に区別して、以下に記す。

(1) これまでに、4f-3d系三核錯体[DyMDy] (M = Cu²⁺, Ni²⁺)について単分子磁石性を明らかにしてきたが、さらに中心金属イオンMの違いによって単分子磁石性能がどのような化学的傾向を持って変わるかを調べるために、反磁性のM = Pd²⁺による同様の錯体を合成した。この錯体は、基本的には両端の希土類イオンの「軸の揃った強い磁気異方性」に由来する遅い磁化緩和挙動が観測され、銅(II)やニッケル(II)の誘導体よりもブロッキング温度が低い結果となった。これら一連の研究から、「希土類イオンの磁気異方軸を揃えること」、「希土類イオン間に強い磁気結合を持たせるために遷移金属イオンの仲介が有効であること」、を明らかにした(図1)。

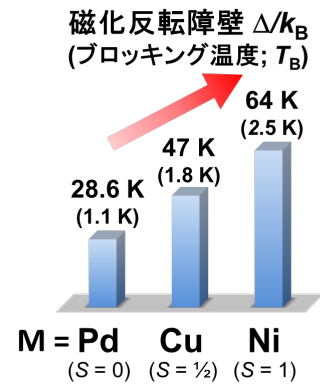


図1 三核錯体[DyMDy] (M = Pd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺)における単分子磁石性能の比較。中心にある金属イオンのスピン数が大きいほど高性能であることを示している。

さらに、[DyMDy]系で最も性能の良い、M = Ni²⁺の錯体について、アキシタル位をメチルイミダゾールに変えた新規[DyNiDy]型三核錯体を開発し、その詳細な結晶構造の解析および磁気測定を行った。単分子磁石性能は、ブロッキング温度・活性化障壁ともに最も良い値を示した(図2)が、Dy³⁺配位環境がこれまでの類似化合物と比較して、八配位抜れ四角柱型配位構造から八配位十二面体型へと僅かに歪んでおり、この違いによって単分子磁石性能の向上に繋がったと示唆される。

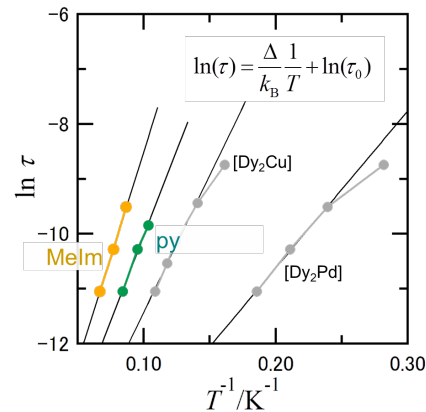


図2 [DyNiDy]型三核錯体における磁化反転のダイナミクスに対するアレニウス解析。アキシタル配位子がメチルイミダゾール(Melm)の錯体が最も単分子磁石性能が良いことを示す。

また、[LnNiLn]型錯体(Ln = Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺)において、Ln-Ni間交換相互作用の化学的傾向を明らかにし、Dyの異常性について議論を試みた。結晶構造の詳細から、Dy錯体のみオキシム配位子周りの配位結合距離に有意な違いが見られ、その結果Dy-Ni間の超交換相互作用に違いが生じたと考えられる。これにより、今まで希土類 遷移金属イオン間の相互作用は、3dスピンが空の5d軌道へ電子移動した励起状態を介したものとして

説明されてきたが、3d 4f 電子遷移の状態も軌道間の重なり次第では重要であることが明らかとなった。

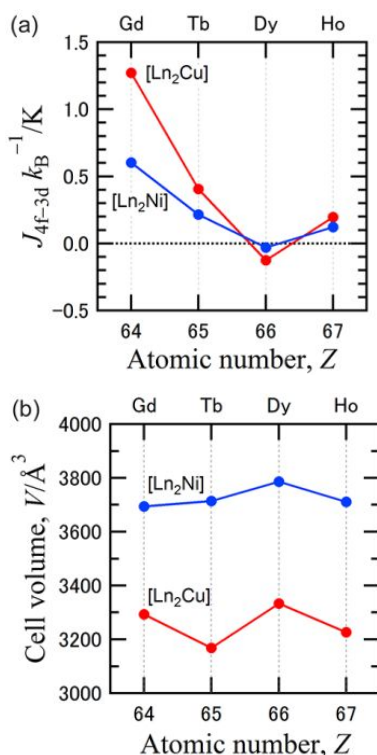


図 2 三核錯体 [LnCuLn] および [LnNiLn] (Ln = Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺) における (a) ランタノイド遷移金属イオン間の交換相互作用 (J_{4f-3d}) のランタノイド依存性、(b) 単位胞 (V) のランタノイド依存性。

[DyMDy] 以外にも、二核錯体 [LnCu] および [LnV]、三核錯体 [CuLnCu]、有中心五核錯体 [Ln₄Cu]、直線錯体 [Ln₂Cu₂]_n について、Ln = Gd ~ Er に対する 4f-3d 間磁気的相互作用の化学的傾向の知見を得ることができた。

(2) 光応答性単分子磁石開発については、光異性化部位を導入したキレート配位子の一つについて合成に成功し、別の光異性化部位の導入は最終段階まで到達した。錯形成が今後の課題である。

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 30 件)

“Exchange Coupling and Its Chemical Trend Studied by High-Frequency EPR on Heterometallic [Ln₂Ni] Complexes”, A. Okazawa, T. Shimada, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, *Inorg. Chem.*, **52**, 13351–13355 (2013) 査読有。

DOI: 10.1021/ic402417h

“Oximate-bridged light-lanthanide Ln₄Cu

complexes showing ferromagnetic Ln-Cu exchange coupling”, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, *Chem. Phys. Lett.*, **530**, 49–54 (2012) 査読有。

DOI: 10.1016/j.cplett.2012.01.062

“Exchange coupling in TbCu and DyCu single-molecule magnets and related lanthanide and vanadium analogs”, T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, *Dalton Trans.*, **41**, 13609–13619 (2012) 査読有。

DOI: 10.1039/c2dt31169k

“Single-molecule magnet behavior enhanced by magnetic coupling between 4f-3d spins”, A. Okazawa, H. Nojiri, T. Ishida, N. Kojima, *Polyhedron*, **30**, 3140–3144 (2011) 査読有。

DOI: 10.1016/j.poly.2011.03.020

“Exchange Couplings in one-dimensionally arrayed 4f-3d heterometallic [Ln₂Cu₂]_n compounds. A chemical trend of the coupling parameter”, A. Okazawa, K. Fujiwara, R. Watanabe, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, *Polyhedron*, **30**, 3121–3126 (2011) 査読有。

DOI: 10.1016/j.poly.2011.03.007

“Ferromagnetic Exchange Couplings Showing a Chemical Trend in Cu-Ln-Cu Complexes (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)”, T. Shimada, A. Okazawa, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **50**, 10555–10557 (2011) 査読有。

DOI: 10.1021/ic201944s

“Chemical Trend of 4f-3d Exchange Couplings in Heterometallic Complexes with Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er and M = Cu, V”, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, *Chem. Commun.*, **47**, 2110–2112 (2011) 査読有。

DOI: 10.1039/c0cc04669h

〔学会発表〕(計 73 件)

「4f-3d ヘテロスピン系錯体における単分子磁石性能および交換相互作用の化学的傾向」, 岡澤 厚・吉居 俊輔・野尻 浩之・石田 尚行・小島 憲道、第 1 回東北大学リーディング大学院研究会、東北大学青葉山キャンパス (宮城県仙台市) 2014 年 2 月 22 日。

「[Dy₂M]型 4f-3d ヘテロスピン錯体における単分子磁石挙動の化学修飾」, 岡澤 厚, 石田 尚行, 野尻 浩之, 小島 憲道、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町)、2013 年 11 月 4 日。

「ランタノイド(III) - ニッケル(II) ヘテロスピン系における交換相互作用と

分子構造の化学的傾向」, 岡澤 厚・野尻 浩之・石田 尚行・小島 憲道、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市) 2013 年 3 月 23 日。

“Chemical Modification of 4f⁷3d Heterometallic [Ln₂Ni]-type Single-Molecule Magnets”, A. Okazawa, T. Ishida, H. Nojiri, S. Yoshii, N. Kojima, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012) Rosen Centre Hotel (Orlando, USA), 2012 年 10 月 8 日。

「4f-3d 系錯体におけるランタノイド-ニッケルイオン間に働く交換相互作用の決定」, 岡澤 厚・石田 尚行・吉居 俊輔・野尻 浩之・小島 憲道、錯体化学会第 61 回討論会、岡山理科大学 (岡山県岡山市)、2011 年 9 月 18 日。

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kojimalab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡澤 厚 (OKAZAWA, Atsushi)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：30568275