

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655127

研究課題名(和文) 中性子散乱法による希土類単分子磁石の磁気微細構造解明

研究課題名(英文) Detailed study of the magnetic-structure of lanthanide-based single molecule magnets by neutron scattering method

研究代表者

梶原 孝志 (Kajiwara, Takashi)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：80272003

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)：ミリ秒単位の遅い磁化緩和現象を示す常磁性の希土類金属錯体に(希土類単分子磁石)において磁化が反転するメカニズムの解明を、非弾性散乱法により試みた。核スピンを持つ中性子を用いた分子磁性体の磁気特性解明の研究はまだ稀で、適応可能な試料についての条件も厳しい。本研究では、1) 特性の優れた希土類単分子磁石の分子設計と合成、2) 非弾性中性子散乱測定に向けた重水素化試料(C40D39N8011S2Zn2Ln、D化率98%以上)の合成、3) J-PARCの中性子ラインAMATERASにおける中性子散乱実験、を行った。散乱結果については現在も解析が進行中である。

研究成果の概要(英文)：Lanthanide(III) complexes which show a slow magnetic relaxation phenomenon are called as lanthanide-based single molecule magnets, SMMs. In this work, we have investigated the detail of the spin-flipping process of SMMs by means of the inelastic neutron scattering method. The application of neutron scattering on the soft materials such as SMMs was rather rare, and we have first explored the complexes which show SMM behavior being suitable for such a measurement. After detailed study of magnetic properties of candidates, we have synthesized two samples of which all hydrogen atoms were exchanged with deuterium (C40D39N8011S2Zn2Ln, >98% atom D), and neutron scattering experiments were carried out at Cold-Neutron Disk-Chopper Spectrometer: AMATERAS, J-PARC, Tokai-mura. The analyses of the scattering data are now ongoing.

研究分野：錯体化学

キーワード：希土類錯体 中性子散乱 磁性 合成化学

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ミリ秒単位の遅い磁化反転(磁化緩和)を示す分子性の化合物を「単分子磁石」(Single molecule magnets, SMMs)と呼ぶ。希土類金属イオンを基盤とする単分子磁石は磁気特性に優れており、わずか1個の希土類金属イオンによりそのような特異な磁気特性を示すことから、究極に小さな磁石として分子デバイスなどへの応用が期待されている。金属酸化物や合金などの通常の磁石(古典磁石)が磁化を保持する機構として磁区の形成が知られており、多数のスピンキャリア間の磁気的な相互作用により磁化の向きが固定される。一方、単分子磁石は個々の分子が磁区を形成していると思えることができる。孤立した分子内において希土類金属イオンの磁化ベクトルの向きが固定されるためには、磁気異方性の導入と詳細な分子設計が重要である。

(2) 磁気異方性の由来について、この数年間の研究により様々なことが明らかとなってきた。特に希土類金属イオンは大きな軌道角運動量を保持していることから、結晶場の異方性の効果が強く、磁気異方性と関連して理解することが可能である。希土類金属イオンの電子状態に着目すると、異方的な結晶場において基底多重項が分裂し、多数の副準位に分裂するため、電子状態において微細構造が生じる。主軸にそって上下方向に磁化成分をもつ Ising 性の強い副準位が安定化されると、磁化がその方向に固定されることとなる。このような仕組みにより単分子磁石の遅い磁化緩和が発現するのであるが、副準位分裂の大きさは回転や振動などのエネルギー領域と重なるため、分光学的に直接観測することは困難である。

(3) そこで、核スピンを持つ中性子をプローブとして、単分子磁石の磁気構造(微細構造)を直接的に観測することを目標に、本研究を開始した。

## 2. 研究の目的

(1) 重水素化試料の合成 核スピンを持つ中性子は金属錯体などサンプルの磁気中心に近接することができ、磁気的な相互作用をする。この時、角運動量とエネルギーの保存則が適応されるため、散乱中性子には磁気中心の磁気的情報が含まれることとなる。このように中性子散乱法はサンプルの磁気特性を観測するための非常に強力な手段であるが、軽水素による吸収を受けるため、金属錯体のような有機配位子を含むソフトマテリアルには不向きである。このため、金属錯体に対して非弾性中性子散乱を適応するためには、有機配位子を全て重水素化する必要がある。研究の第一の目的として、重水素化試料の合成法の確立を目指す。

(2) 一連の希土類単分子磁石の合成 報告者の研究室において、これまでに Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)骨格を持つ様々な錯体

において単分子磁石挙動が発現することを報告している。これらの分子は希土類単分子磁石の設計指針に合致しているため、磁気特性の様々なチューニングに優れている。一つの問題点として、錯体が1価のカチオンであり、対アニオンとしてテトラフェニルホウ酸イオンを含むものが主であったが、ホウ素は中性子の減速材であり、中性子散乱の実験には不向きである。そこで、新たに中性子の錯体の合成を行い、その磁気特性の詳細解明を磁化率測定をもとに行う。

(3) 中性子散乱測定 合成に成功した試料について、東海村の J-PARC、中性子ビームライン BL14 AMATERAS において中性子散乱実験を行う。

(4) 中性子散乱データと磁気的なデータを元に、希土類単分子磁石における磁化反転のダイナミクスと磁気微細構造を解明する。

## 3. 研究の方法

前項に従い、以下のように研究を進めた。

(1) 有機合成の手法を用い、重水素化率 98% 以上の配位子  $C_{18}D_{20}N_2O_4$  を合成した。

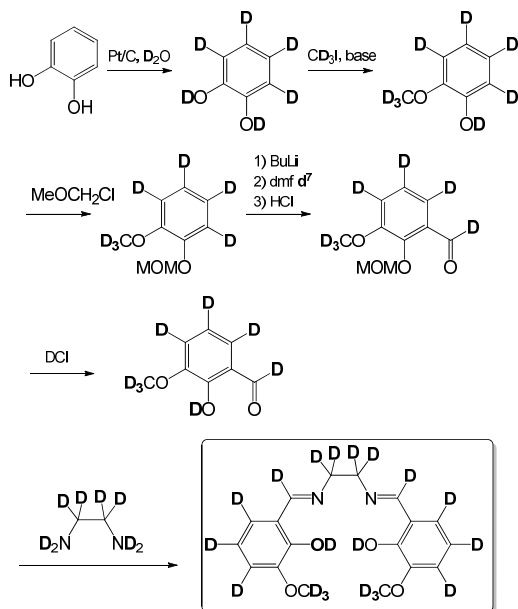
(2) Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)骨格を持つ一連の三核錯体を合成した。その際、対アニオンとして様々な配位性、非配位性のアニオンを検討し、結晶場の異方性に悪影響を与えず、全体として中性性になるような組成の錯体を探索した。得られた錯体については、単結晶を育成し、結晶構造解析により分子構造を明らかにした。この段階では重水素化配位子  $C_{18}D_{20}N_2O_4$  を用いず、軽水素化配位子  $C_{18}H_{20}N_2O_4$  による物質探索を進めた。分子構造を確認した錯体について、直流磁化率、交流磁化率の測定を行い、磁気特性についての予備的な情報収集を行った。磁気特性に優れ、中性子散乱実験に適すると考えられるサンプルについて、重水素化配位子を用い、重水素化試料をそれぞれ 4~5g ほど合成した。

(3) J-PARC における中性子ビームラインのマシントイムの申請を行い、合計 6 日のマシントイムが認められたので、重水素化試料 2 つについて中性子散乱実験を行った。

(4) 磁気的なデータと中性子散乱データをもとに、希土類単分子磁石における磁化反転機構の解明を行った。この項に関しては、現在も研究が進行中である。

## 4. 研究成果

(1) 重水素化配位子  $C_{18}D_{20}N_2O_4$  について合成条件の検討を重ね、最終的に重水素化率 98% を超える試料の合成に成功した。申請時には重水素化率 95% を目指していたが、結果的に 3% もの向上に成功したこととなる。これは、残留軽水素の量が 5% から 2% に減ったことを表しており、中性子の散乱強度向上に向け大きく前進したこととなる。一連の合成にほぼ 2 ヶ月を要するものであり、延べ半年以上を費やして重水素化配位子 10g の合成に成功した。



スキーム 1 重水素化配位子  $C_{18}D_{20}N_2O_4$  の合成

(2) Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)の基本骨格を持つ一連の三核錯体を合成した。上記配位子を  $H_2L$  と略記すると錯体の組成式は  $[Ln(Y)\{Zn(L)(X)\}_2]$  となる。ここで X と Y は 1 価のアニオンであるが、様々なアニオンの組み合わせにおいて錯体の合成と結晶化を試み、 $X^- = SCN^-$ 、 $Y^- = NO_3^-$  の時に全体として中性で、結晶場の異方性に優れた錯体となることを見出した。結晶構造の結果を以下に示す。

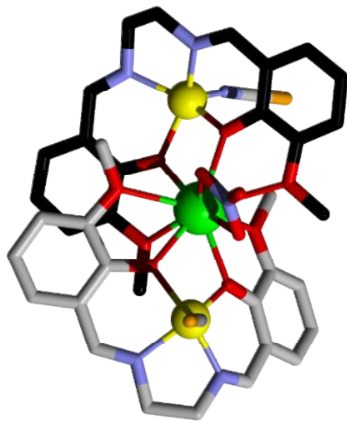


図 1 三核錯体  $[Ln(NO_3)\{Zn(L)(SCN)\}_2]$  の結晶構造。緑：Ln、黄：Zn、橙：S、赤：O、青：N、灰・黒：C

中心金属として様々な Ln(III)イオンについて錯体の合成を試み、軽希土類 Ce、Pr、Nd から重希土類 Gd、Tb、Dy まで同形の結晶構造となること、結晶そのものが安定で物性測定に適していることを見出した。また、Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)配列の直線性もよく、Ln 周りの結晶場の異方性は理想的な一軸型に近いことを見出された。優れた単分子磁石特性が期待されることから、直流磁化率、交流磁化率を測定し、その磁気特性について検討を行った。

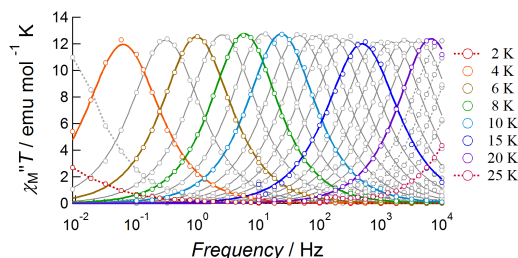


図 2 三核錯体  $[Dy(NO_3)\{Zn(L)(SCN)\}_2]$  の交流磁化率測定の結果。虚数磁化率の温度依存性、振動磁場周波数依存性を表したものの

予想通り、Ce 錯体、Nd 錯体、Tb 錯体、Dy 錯体において優れた単分子磁石特性が観測された。これらは全て等構造であることから、結晶場の異方性については統一的な解釈が可能である。特に Dy 錯体において優れた特性が観測されたことは、結晶場の対称性と Dy の電子構造とのマッチングが良かったことを示している。一方、Pr 錯体では単分子磁石特性が観測されなかったことは、電子構造、特にスピン量子数の偶奇性と関連することが予想させる結果である。

Ce や Nd などの軽希土類は全角運動量が重希土類に比べ小さいことから、単分子磁石の合成には向かないと考えられてきた。これに対し、筆者は f 電子を 1 個しか持たない Ce 錯体であっても、的確な分子設計を施せば単分子磁石となることを報告している。今回、軽希土類、重希土類双方において等構造の単分子磁石が得られたことは、未開拓な軽希土類単分子磁石の磁気挙動の解明に向けて非常に意味のあることである。双方の構造的類似性と磁気的な相違性について総合的に検討することで、軽希土類単分子磁石について分子設計の指針を見出すことが可能となろう。これら 4 つの単分子磁石について磁気特性を検討し、今回は最も電子構造が単純な Ce 単分子磁石と、その隣にありながら単分子磁石とならなかった Pr 錯体に的を絞り、中性子散乱実験を行うこととした。

上記の重水素化配位子  $C_{18}D_{20}N_2O_4$  を用いて錯体の合成を行い、Ce 錯体、Pr 錯体それぞれについて 4~5g の結晶性サンプルを得た。一部について磁化率の測定を行い、重水素化が磁気的構造に影響を及ぼさないことを見出した。

(3) J-PARC における中性子ビームライン AMATERAS において中性子散乱実験を行った(2015年4月)。室温から 1.8K の温度範囲、ゼロ磁場中と外部磁場を印加した条件下においてパルス中性子を用いた準弾性散乱実験、非弾性中性子散乱を行った。明確な磁気散乱が観測されたが、その詳細については現在検討中である。

(4) 本研究開始に先立って測定を終えていた Tb(III)-Cu(II)二核錯体における単分子磁石特性について、中性子散乱データの解析を終え

た。解析結果は磁化率の温度依存性を矛盾なく示すものであり、Tb(III)イオンにおける基底状態の微細構造を明確に反映するものであった。散乱強度などの詳細な解析により磁気遷移確率を検討し、電子構造をモデル化することに成功した。また、磁化反転に関する興味深い結論を得ることができた。つまり、Tb(III)イオンと Cu(II)イオンのように 2 つの常磁性イオンが共存する場合、磁化反転の障壁は Tb(III)イオンの磁気異方性だけでなく、Cu(II)との相互作用により形成されることが定量的な解析により明らかとなった。混合金属系による単分子磁石合成は盛んであるが、異方性の由来については希土類金属のみに帰着していた。実際には磁氣的相互作用そのものが磁気異方性を規定することを初めて明確に示した結果であり、このような系の分子設計に新たな着眼点を提供する結果でもある。

## 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4件)全て査読あり

M. Kofu, T. Kajiwara, J. S. Gardner, G. G. Simeoni, M. Tyagi, A. Faraone, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, M. Nakano, O. Yamamuro “Magnetic relaxations in a Tb-based single molecule magnet studied by quasielastic neutron scattering”

*Chemical Physics*, **2013**, 427, 147-152. DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.10.004

M. Kofu, O. Yamamuro, T. Kajiwara, Y. Yoshimura, M. Nakano, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, Y. Inamura “Hyperfine structure of magnetic excitations in a Tb-based single-molecule magnet studied by high-resolution neutron spectroscopy”

*Phys. Rev. B*, **2013**, 88, 064405. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.064405

S. Hino, M. Maeda, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara “An SMM behavior observed in Ce(III)Zn(II)<sub>2</sub> linear tri-nuclear complex”

*Chem. Lett.*, **2013**, 42, 1276-1278. DOI:10.1246/cl.130602.

S. Hino, M. Maeda, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, H. Nojiri, M. Kofu, O. Yamamuro, T. Kajiwara\* “Linear Trinuclear Zn(II)-Ce(III)-Zn(II) Complex which Behaves as Single-molecule Magnet”

*Dalton Trans.*, **2013**, 42, 2683-2686. DOI: 10.1039/c2dt32812g

[学会発表](計13件)

梶原孝志 (ほか5名、6番目) 「擬似的な三回対称を持つ直線状 Zn(II) - Ce(III) - Zn(II) 三核錯体の合成と構造、および SMM

特性の比較」、日本化学会第95春季年会、2015/03/26、日大船橋キャンパス

梶原孝志 (ほか5名、3番目) 「軽希土類単分子磁石の合成と磁気特性の比較」、錯体化学会第64回討論会、2014/09/19、中央大学

梶原孝志 (ほか6名、4番目) “Syntheses and SMM Behaviours of Linear Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) Trinuclear Complexes”, 41st International Conference on Coordination Chemistry, 2014/07/22, Singapore

梶原孝志 (ほか6名、5番目) “Syntheses and Magnetic Properties of Cerium(III)-SMMs”, 41st International Conference on Coordination Chemistry, 2014/07/22, Singapore

梶原孝志 (ほか6名、5番目) 「Ce(III) crown-ether 錯体の合成と SMM 特性」、日本化学会第94春季年会、2014/03/28、名古屋大学

梶原孝志 (ほか6名、4番目) “Syntheses and SMM Behaviours of Linear Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) Trinuclear Complexes”, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium 2013, 2013/11/26, Nara

梶原孝志 (ほか6名、4番目) “Syntheses and magnetic properties of Ce(III)-SMMs”, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium 2013, 2013/11/26, Nara

梶原孝志 (ほか6名、4番目) 「直線状 Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) 三核錯体の合成と SMM 特性の比較」、錯体化学会第63回討論会、2013/11/03、琉球大学

梶原孝志 (ほか6名、4番目) Ce(III) 単分子磁石の合成と磁気特性の詳細、錯体化学会第63回討論会、2013/11/02、琉球大学

梶原孝志 (ほか6名、2番目) 中性子散乱による希土類単分子磁石のスピンダイナミクスの研究 III、日本物理学会 第68回年次大会、2013/03/29、広島大学

梶原孝志 (ほか6名、1番目) 直線状 Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) 三核骨格を基盤とする単分子磁石合成の軽希土類への展開、第62回錯体化学討論会、2012/09/23、富山大学

梶原孝志 (ほか5名、4番目) “Single-Molecule-Magnet behaviors of linear Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) complexes”, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012/09/09, Valencia, Spain

梶原孝志 (ほか6名、1番目) “LnZn, LnZn<sub>2</sub>, and LnZ<sub>3</sub> Complexes as Single-Molecule Magnets”, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012/09/09, Valencia, Spain

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶原 孝志 (KAJIWARA, Takashi)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号 80272003