

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810028

研究課題名(和文)バルク・ナノ磁性の融合、及びそのメゾ領域における新規磁気物性の開拓

研究課題名(英文) Fusion of bulk and nano magnetism, and development of a novel magnetism in the meso-region

研究代表者

影澤 幸一 (kagesawa, koichi)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50709102

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、マンガン salen 錯体とジカルボン酸を用いて、SCMを部分構造に有する二次元集積体C4及びC4'を合成した。交流磁化率測定から、錯体C4とC4'はともに一次元の磁気相関に起因する遅い磁化緩和を示すが、錯体C4'の磁化緩和は、ブタジエニルリンカーの非共役系を通じた鎖間相互作用の影響で磁気相転移を示し、これが磁化緩和時間に直接影響を与えることがわかった。上述の様に、本研究において、バルク磁性とナノ磁性の融合を実現し、さらにバルク磁性がナノ磁性に与える影響を直接観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：2D coordination polymers consisting of Mn(III) Schiff-base complexes and dicarboxylic acids,  $[\text{Mn}(\text{salen})_4(\text{L1})](\text{PF}_6)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2$  (C4; HL1 = adipic acid) and  $[\text{Mn}(\text{salen})_4(\text{L2})](\text{PF}_6)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_4$  (C4'; HL2 = E,E-1,3-butadiene-1,4-dicarboxylic acid), were synthesized by using a one-pot reaction. Slow relaxations of the magnetizations for both C4 and C4' were observed, which originated from the 1D single-chain magnets (SCMs), because C4 and C4' showed magnetic correlations. From analysis of the alternating current (AC) susceptibilities for C4 and C4', although C4 behaved as an SCM with a single relaxation process, the distribution of relaxation times for C4' was broad due to Jlinker. Moreover, the broad distribution of the relaxation times for C4' narrowed upon applying a magnetic field and by heating. This is the first report showing a direct correlation between interchain interactions and slow magnetic relaxation for SCMs.

研究分野：錯体化学

キーワード：分子磁性体 単分子磁石 単一次元鎖磁石

1. 研究開始当初の背景

医療分野における核磁気共鳴画像法、大容量記憶媒体のハードディスク、自動車のモーターなど、現代社会の多岐にわたる分野で磁性体は欠かせない存在となっている。一般的なバルク磁性体である強磁性体は、磁気相転移温度以下で磁区(ドメイン)内の電子スピンの磁氣的相互作用により全て平行に揃う磁気秩序化状態になり、自発磁化を有する磁石となる。しかし、強磁性体は微粒子のサイズがドメイン以下のサイズになると自発磁化が消失し、磁石としての性質を示さなくなる。一方、単分子磁石(Single-molecule magnets; SMM)[1]と呼ばれるナノ磁性体は、分子間に磁氣的相互作用が働かず磁気相転移も示さないが、分子内の一軸性の磁気異方性により1つ1つの分子が量子磁石として振る舞うことができる(図1)。バルク磁性体とナノ磁性体はその磁気機構が全く異なるため、この両方の性質を共存させることができれば新規磁気物性の発現が期待できる。しかし、バルク磁性体は如何にドメイン内の分子間相互作用を強くするかが重要になり、反対にナノ磁性体は分子間に相互作用が働かないことを前提に分子設計が行われてきた。すなわち、バルク磁性体とナノ磁性体は分子設計の基本概念が異なるため、両方の磁気特性を融合させることは非常に困難である。申請者はこれを実現するために、次のような概念を提案する。結晶内のナノ磁性体間に非磁性体が存在する場合にはナノ磁性体はその本来の性質を失わないが、常磁性体の場合にはナノ磁性体間に常磁性スピンを介して磁氣的相互作用が生じるため、その結晶はバルク磁性体として振る舞うと考えることができる(図2)。ナノ磁性体間の常磁性スピンを部分的に非磁性体に置換した希釈磁性体を作成することができれば、ナノ磁性体とバルク磁性体の両方の性質を共存させることが期待される。そこで、本研究では、分子設計において高い柔軟性を示す金属錯体を用いて、バルク・ナノ磁性を同時に有する希釈磁性体を作成する。また、その磁気特性を調べることでバルク磁性体とナノ磁性体の境界領域を探索し、メゾ領域に潜む物性現象の解明を目的とする。我々の研究室では、大きな一軸磁気異方性を有する Mn(salen) (salen = N, N'-bis(salicylidene)ethylenediamine)) を構成要素とした様々なナノ磁性体の開発を行ってきた。これまで合成されてきた Mn(salen) の中でも、図3に示すような2次元のシート構造を有する  $[\{Mn(salen)\}_4C_nH_{2n}(COO)_2](PF_6)_2$  (n はジカルボン酸の炭素数) は、非常に興味深い磁気特性を示す。この化合物は Mn(salen) 錯体の2量体どうしがジカルボン酸によって架橋された2次元シート中の空孔に  $PF_6^-$  イオンが2分子挿入された構造を有する。ジカ

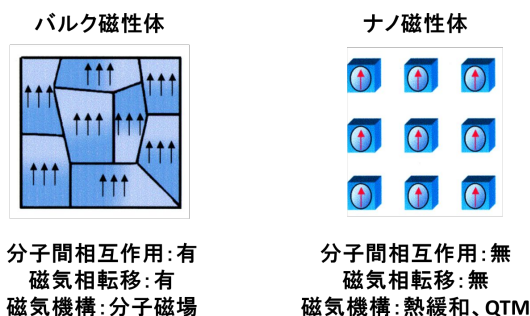


図1. バルク磁性体とナノ磁性体の違い。

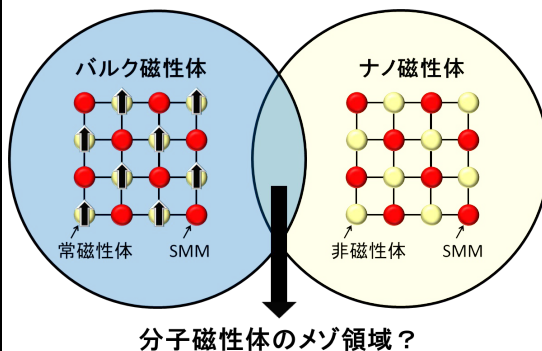


図2. バルク磁性体とナノ磁性体の共存。

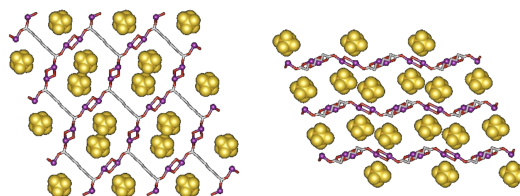


図3.  $[\{Mn(salen)\}_4C_nH_{2n}(COO)_2](PF_6)_2$  (n = 6) の結晶構造。

ルボン酸の炭素骨格の長さによってその磁気挙動は異なり、炭素数が4個ではナノ磁性体、6個ではバルク磁性体として振る舞う。これらの磁気特性の違いは2次元シート内の空孔の大きさに依存する  $PF_6^-$  イオンのパッキングが、2次元シート間の磁氣的相互作用に影響を及ぼすことが原因であると推察されている。すなわち、この系は2次元シート間の相互作用を制御することで、バルク磁性体とナノ磁性体を作り分けることができる。以上の背景をもとに、申請者は  $[\{Mn(salen)\}_4C_nH_{2n}(COO)_2]$  の層間にスピンを持つ構成要素を挿入し、このスピン濃度を調節することで2次元シート間の磁氣的相互作用を制御して、ナノ磁性とバルク磁性の共存を実現するという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、柔軟な分子設計が可能である金属錯体を用いた希釈磁性体を作成することで、バルク磁性とナノ磁性の境界領域を明らかにし、尚且つバルク・ナノ磁性の融

合を目指した。当初の目的では、二次元シート構造を有する  $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_4\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COO})_2]$  を基本骨格とし、層間にアニオン性の常磁性金属錯体 ( $\text{M}_{\text{para}}\text{L}_2$ ) と非磁性金属錯体 ( $\text{M}_{\text{dia}}\text{L}_2$ ) を挿入した  $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_4\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COO})_2](\text{M}_{\text{para}}\text{L}_2)$  と  $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_4\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COO})_2](\text{M}_{\text{dia}}\text{L}_2)$  を合成する予定であったが、実験を進めていく過程でアニオン性の金属錯体を層間に挿入することが困難であることが判明した。そこで、単分子磁石 (single-molecule magnet; SMM) として振る舞う  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})$  錯体を配位受容型ユニット、 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{pdc} = \text{pyridine-2,6-dicarboxylic acid}$ ,  $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ ) を配位供与型ユニットとした二次元配位高分子  $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{M}(\text{pdc})_2]$  ( $\text{Mn}_2\text{-M}$ ) の構築を試みた。さらに、 $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_4\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COO})_2]\text{A}_2$  ( $\text{A} = \text{counteranion}$  におけるジカルボン酸、層間の対イオンを置換することで様々な種類の二次元磁性体を合成し、バルクバルク磁性とナノ磁性の融合を目指した。

### 3. 研究の方法

$[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{M}(\text{pdc})_2]$  においては、 $\text{Mn}(\text{salen})$  錯体と種々の  $\text{M}(\text{pdc})_2$  錯体を合成し、これを  $\text{MeOH}/2\text{-PrOH} = 1/4$  の割合で拡散法により単結晶を合成した。得られた試料について、単結晶 X 線構造解析、元素分析により同定を行った。試料の同定後、Quantum Design 社製 MPMS-XL を用いた磁気測定を行い、得られた結果の解析を行い、磁性の詳細な議論を行った。 $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_4\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COO})_2]\text{A}_2$  に関しては、飽和、不飽和のジカルボン酸を用いたもの、また対アニオンとして  $\text{BF}_4^-$  と  $\text{PF}_6^-$  を用いたものを、それぞれ拡散法を用いて単結晶を合成した。同定に関しては上述と同様に、単結晶 X 線構造解析、元素分析を行った。磁気測定に関しても、上述と同様の測定、解析を行った。

### 4. 研究成果

図 4 に示すように、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{M}(\text{pdc})_2]$  ( $\text{Mn}_2\text{-M}$ ) は、単結晶 X 線構造解析から  $\text{M}(\text{pdc})_2$  における四つのカルボン酸部位がそれぞれ  $[\text{Mn}(\text{salen})]$  の axial 位に配位することで二次元シート構造を形成し、さらに全ての化合物が同型構造を有していることが確認された。 $\text{Mn}_2\text{-Zn}$  における磁気測定の結果から、ゼロ磁場では交流磁化率で応答を示さないにもかかわらず、直流磁場の印加によって二種類の遅い磁気緩和を示すことが観測された (図 5)。磁場印加によって複数の磁化緩和現象が観測されることは非常に稀であり、その発現機構は物性化学者にとって非常に興味深い。現在、 $\text{Mn}_2\text{-Zn}$  の結果については論文を作成中である。また、 $\text{Mn}_2\text{-Mn}$ 、 $\text{Mn}_2\text{-Co}$ 、 $\text{Mn}_2\text{-Ni}$  の磁気測定の結果から、 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})$  と  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$  の間にはカ

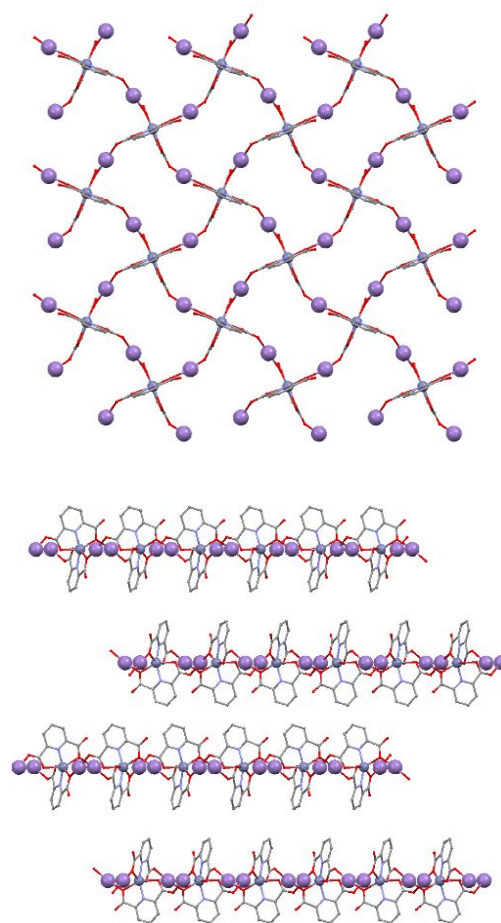


図 4.  $\text{Mn}_2\text{-Zn}$  の結晶構造。

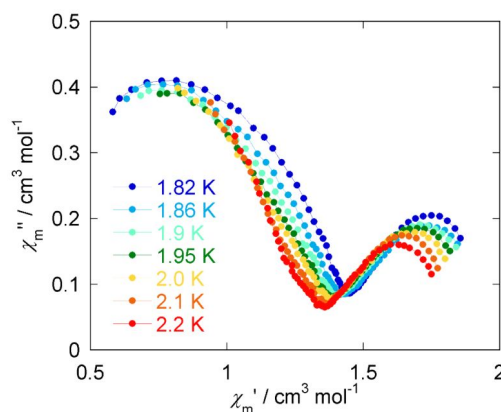


図 5.  $\text{Mn}_2\text{-Zn}$  の 5 kOe における交流磁化率の結果。二種類の緩和が観測された。

ルボン酸を通じた弱い反強磁性的相互作用が存在し、これらが常磁性体として振る舞うことが確認された。

また、 $\text{Mn}(\text{salen})$  を構成要素とする二次元磁性体を合成し、これらの磁気物性を評価した。 $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_4(\text{L1})(\text{PF}_6)_2(\text{C4})]$  と  $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_4(\text{L2})(\text{PF}_6)_2(\text{C4}')]$  の研究においては、結晶構造解析により  $\text{Mn}(\text{salen})$  の二量体がカルボン酸によって架橋された

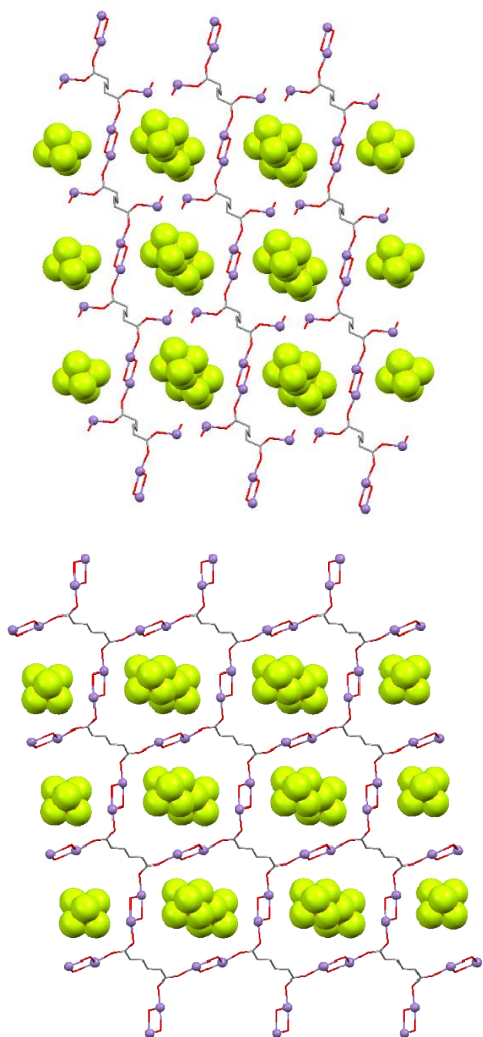


図6. C4(上)とC4'(下)の結晶構造。

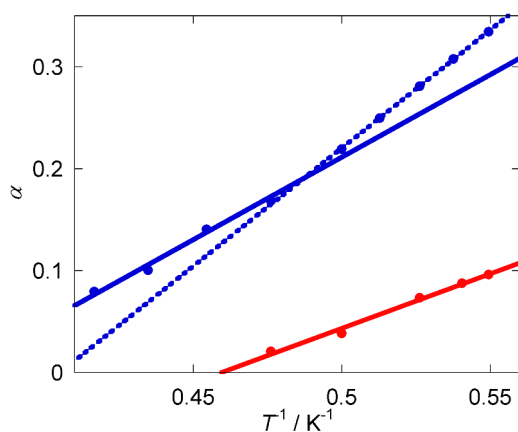


図7. C4(赤)とC4'(青)の分散係数の温度依存性。

[-Mn<sub>2</sub>-OCO-Mn-]の一次元構造から成り、この鎖が飽和及び不飽和の炭素鎖によって連結された二次元構造を形成していることが明らかになった(図6)。さらに、これらの化合物が同じ空間群に属し、同様の結晶構造を有

することがわかった。交流磁化率測定において、C4は[-Mn-OCO-Mn-]の一次元鎖に起因した単一次元鎖磁石(single-chain magnet; SCM)特性を示した。一方、C4'もC4と同様のSCM的な挙動を示したが、不飽和炭素の非共有結合が存在するため、[-Mn-OCO-Mn-]の鎖間に磁氣的相互作用が働き、2.3 Kで反強磁性転移が観測された。C4'の磁気転移は周波数依存性を示す領域内で起こり、SCM的な挙動に起因する磁化緩和過程に影響を及ぼすことで、転移温度直上で分散係数が変化することがわかった(図7)。上述のように、今回の研究において、一次元磁性鎖のリンカーであるジカルボン酸を飽和から不飽和のものに置換することで、非共役系を通じた相互作用の導入に成功した。すなわち、バルク磁性とナノ磁性を合理的に融合させることで、バルク磁性がナノ磁性に及ぼす影響を直接観測することに成功した。さらに、[Mn(salen)]<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(COO)<sub>2</sub>A<sub>2</sub>の対アニオンにBF<sub>4</sub>とPF<sub>6</sub>をそれぞれ導入した化合物では、単結晶X線構造解析から共に同型の二次元シート構造を形成し、対アニオンのイオン半径に依存して、二次元シート間の面間距離が変化していることが確認された。磁気測定の結果から、これらはともに磁気相転移を示し、相転移温度以下では交流磁化率の周波数依存性を示し、SCM的な振る舞いをする事が確認された。また、これらの磁気相転移温度と緩和時間は対アニオンのイオン半径に依存することが明らかとなった。

#### 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 1件)

青野良賢、吉田大輝、加藤恵一、Brian Breedlove、影澤幸一、山下正廣、査読有、”Tuning Interaction in Two-Dimensional Networks of MnIII Schiff-Base Complexes and Dicarboxylic Acids Varying the Linker”、*Inorganic Chemistry*、54 巻、2015 年、7096-7102 項

DOI; 10.1021/acs.inorgchem.5b01154

[学会発表](計 2件)

影澤幸一、錯体化学会、第五回アジア錯体会議

“2D-coordination polymer composed of [Mn(salen)] dimers showing antiferromagnetic transition and slow relaxation of magnetization”

2015 年 7 月 13 日、香港(中国)

影澤幸一、日本化学会、環太平洋化学会議 2015

“Tuning interchain interactions in two-dimensional networks of Mn<sup>III</sup> Schiff-base complexes and dicarboxylic acids by varying the linker”

2015年12月17日、ハワイ(アメリカ)

〔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〕

ホームページ等

<http://coord.chem.tohoku.ac.jp/~sakutai/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

影澤 幸一 (KAGESAWA KOICHI)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50709102

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者