

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05811

研究課題名(和文) 対称性を制御した単分子磁石における磁化反転ダイナミクス

研究課題名(英文) Symmetry-controlled magnetization dynamics of single-molecule magnets

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：希土類錯体に見られる遅い磁化緩和現象(いわゆる単分子磁石挙動)について、分子設計の観点より制御を試みるとともに、単結晶を用いた角度分解型の磁化率測定など新規の磁気測定方法を適用し、分子の対称性に注目しながら、その磁気物性の解明を試みた。希土類単核錯体および反磁性の2価金属イオンを含む三核錯体を複数合成し、軸位からの強い結晶場が遅い磁化緩和特性を強化すること、ある種の軸回りの対称性が緩和速度を加速することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類錯体を基盤とする単分子磁石は将来的に分子サイズのデバイスを実現するための候補と考えられており、合成化学的手法による磁気特性の制御方法の確立は重要性が高い。今回の研究により分子の持つ異方性と磁気的な異方性の対応関係が明らかになるとともに、アキシアル異方性の強化が磁気特性の強化に結びつく反面、エカトリアル異方性が磁化緩和を加速する可能性について実験的に明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：Several lanthanide complexes show slow magnetic relaxation phenomena under appropriate conditions and they are known as single-molecule magnets. For such complexes, we have examined to synthesize new complexes on the basis of the new molecular design, and to investigate the dynamic magnetic properties employing new instrument for angle-resolved ac susceptibility measurements. We synthesized mixed metal tri-nuclear complexes with the combination of lanthanide and diamagnetic divalent metal ions such as Zn(II) and Mg(II), and also the mono-lanthanide complexes. We found that the strong axial-crystal field enhances the slow magnetic relaxation phenomena, however, we also found that several axial symmetry around magnetic principal axis, which was parallel to molecular axis, accelerates the relaxation due to slight mixing of the ground doublet states.

研究分野：無機化学、錯体化学、磁気化学

キーワード：希土類単分子磁石

1. 研究開始当初の背景

私達の身近にある「磁石」は磁区を形成して磁化を保持するため、ナノサイズまで細断すると磁石としての特性を失う。これに対し、分子レベルで遅い磁化緩和を示す超常磁性物質を「単分子磁石(Single Molecule Magnet, SMM)」と呼ぶ。量子力学的な機構で磁化(全角運動量 J)の反転が抑制されるため、1個の常磁性金属イオンで磁化の保持が可能となる。将来的に超高密度の記憶デバイスやスピントロニクスへの応用などが期待されており、合理的な設計・合成、物性測定、スピンドYNAMIKSの理論解釈など幅広い観点から研究が進められてきた。

近年の単分子磁石探索は大きな J を持つ希土類錯体が主流である。量子数 J をもつ基底準位は異方的な結晶場中で J_z を量子数とする副準位 $|J_z\rangle$ に分裂するが、軌道角運動量 L_z の寄与($J_z = L_z + S_z$)により、それぞれ異なる磁化方向と電子雲形状を持つ。このため、主軸に沿った成分を持つ J_z 副準位(例えば Tb^{3+} では $|\pm 6\rangle$)をほかより安定化させ主軸に沿って磁化を固定する、という合成指針が成り立つ。

磁化反転の動的挙動に目を向けると、 J_z 副準位間のエネルギー分裂により生じる反転障壁 ΔE は分子の対称性に依存することが以前より知られていたが、希土類錯体の磁化反転に重要な役割を果たすトンネル緩和も分子の対称性に強く依存することが近年明らかになってきた。さらに、磁化の反転に伴う熱の授受をどのように制御するか、つまり、分子と周囲の環境の間でのフォノンの授受についても検討する必要性が近年指摘されている。

2. 研究の目的

このような背景のもと、本課題では以下のサブテーマについて3年間の研究を実施した。

- A) 希土類単分子磁石におけるトンネル緩和速度 $| -J_z \rangle \leftrightarrow | +J_z \rangle$ について分子対称性の観点からの制御。
 - B) 実験的な手法による磁気異方性パラメータの算出と微細な電子構造の解明。
 - C) 熱的緩和過程の駆動力となる分子と外場との熱のやり取り(フォノンの伝播)の詳細の解明。
 - D) 希土類の単分子磁石特性の動的な On/Off スwitching の提案。
- 得られた結果について、サブテーマごとに簡潔にまとめていく。

3. 研究の方法および 4. 研究成果

サブテーマ A および B

対称性の高い分子として点群 D_3 対称性を示す $M(II)-Ln(III)-M(II)$ 三核錯体 ($M = Zn, Mg; Ln = Gd, Tb, Dy, Y$; 右図: $M = Zn, Ln = Tb$) を合成し、その分子構造と磁気特性の詳細の解明を行った。

これらの錯体は Zn 単核錯体ないし Mg 単核錯体を配位として希土類イオンに配位させる逐次的な方法により合成し、単結晶を用いた X 線結晶構造解析により構造を明らかにした。金属イオンの組み合わせの異なる 10 種類程度の錯体を合成したが、いずれも結晶学的に等構造で、分子中を結晶学的な 3 回軸が貫いており、高い対称性を持つ錯体であった。Zn-Tb-Zn 錯体において興味深い成果が要られたので詳細を報告する。

この錯体はバイアス磁場を印加した状態で単分子磁石として振る舞う field-induced SMM であることが予備的な測定から明らかとなった。その磁気的な性質の詳細解明を行うため、5~8 mm 角の単結晶を育成し、角度分解型の直流磁化率、交流磁化率の測定を行った。測定に関してはポーランド科学アカデミーの Piotr Konieczny 博士に協力を依頼した。測定の結果、3 回軸を主軸とする強い容易軸型の磁気異方性を持つこと(図2)が明らかになり、そ

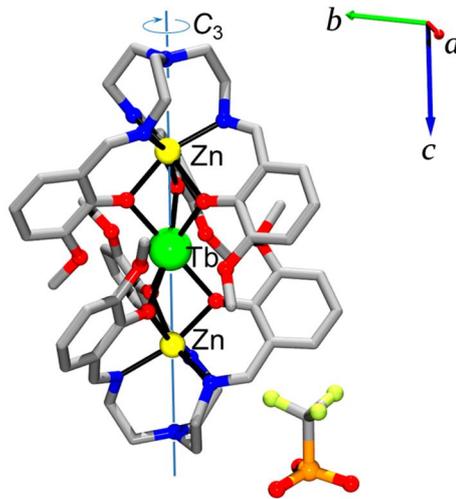


図1 三回対称性を持つ錯体の構造

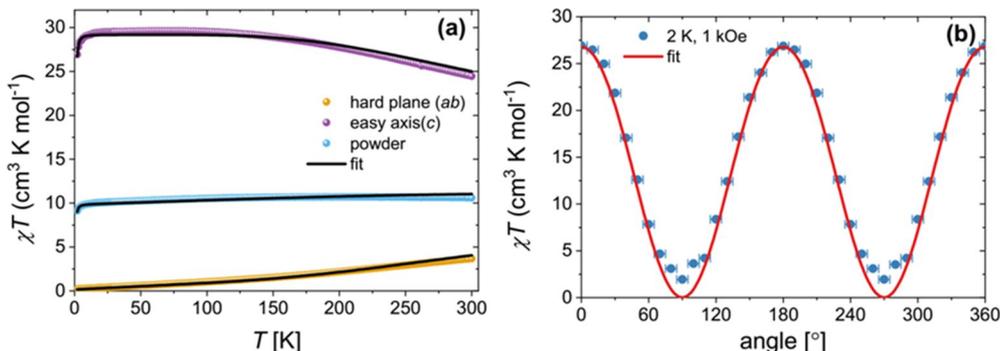


図2 Zn-Tb-Zn 錯体の磁気特性。(a)磁化率の温度依存性、(b)磁化率の角度依存性

の詳細な解析から、磁気異方性パラメータの算出と磁気構造（図3）の解明に成功した。さらに、これまで困難であった角度分解型の交流磁化率の測定にも成功しており、磁化反転に関する様々な動的パラメータの算出にも成功している。これらの成果は Piotr Konieczny 博士との共著論文として報告済みである。

分子の対称性と磁化反転挙動との相関を検討する目的で、図4に示す様々な単核錯体を合成し、その磁気特性の解明も行った。本錯体群では特に軸配位子の役割に着目し、3種類の酸素配位2座キレート配位子を含む錯体について分子構造、電子構造と磁化反転の相関を検討した。その研究成果についても原著論文として報告済みである。

サブテーマC

従来の希土類 SMM において、遅い磁化緩和は磁気異方性に起因し、その由来は軌道角運動量の存在であると考えられてきた。しかし、近年、軌道角運動量を持たず磁氣的に等方性であるとされている Gd(III)錯体において、遅い磁化緩和の発現が報告されており、フォノンの伝播について機構の違いが重要な役割をなしていると指摘されている。図1に示した Tb 錯体と等構造の Gd 錯体を対象に、単結晶を用いた磁気異方性の定量化と遅い磁化緩和の機構について検討を行った。

本錯体もバイアス磁場を印加した状態で遅い磁化緩和を示すことが交流磁化率の測定（図5上）から明らかとなった。遅い磁化緩和の原因を探るため、錯体における磁気異方性の検討を行った。Gd(III)単結晶を用いた角度分解型の直流磁化率の測定結果より、小さいながらも容易軸型の磁気異方性が存在する（図5下、 $D = -0.21(3)$ K）が明らかとなったが、この磁気異方性に起因するエネルギー障壁は低すぎるため、遅い磁化緩和の原因としては他の機構を検討し、遅いフォノン伝播が原因となるボトルネック機構の可能性が高いという結論に至った。フォノンの遅い伝播がこのような磁化反転の原因になる場合、サンプルの粒径や形状が大きく影響してくる。また、フォノンの伝播速度には Gd(III)イオン間の距離が影響するため、反磁性金属で Gd(III)を希釈することにより磁化反転速度が受ける影響を考慮しなければならない。そのようなサンプルを複数合成し、種々の測定を終えているので、今後、磁化反転とフォノンの伝播速度との相関について検討を続けていく。

サブテーマD

希土類錯体における単分子挙動の ON/OFF のモデル錯体として、図6に示した単核錯体を対象に、プロトン付加の前後における磁気特性の変化を考察した。

本錯体は分子構造を保ったままプロトンの脱着が可能で、中心の Ln(III)イオンを取り囲むカルボキシル基の負電荷は可逆的に変化し、それに伴って磁気異方性の変化が期待される。水溶液中及び単離状態でプロトンの脱着に伴う遅い磁化緩和現象の変化が観測された Dy(III)錯体について、現在その詳細を検討中である。

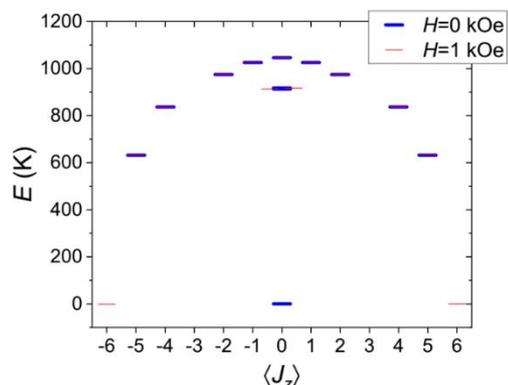


図3 Zn-Tb-Zn 錯体の電子構造

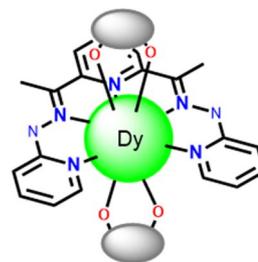


図4 Dy 錯体の構造。グレーで示したのは様々な軸配位子。

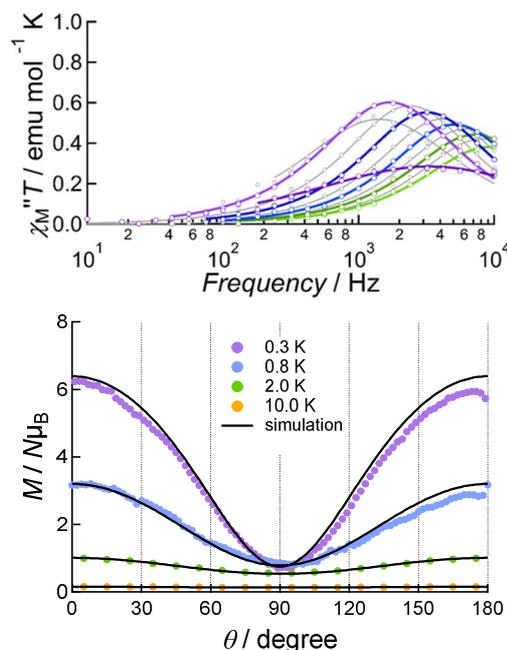


図5 Gd 錯体における（上）遅い磁化緩和と（下）磁気異方性。

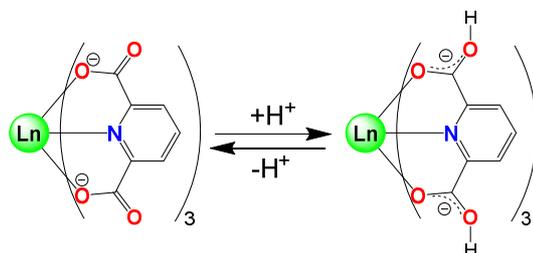


図6 Ln 錯体における可逆的な H⁺付加。

水溶液中及び単離状態でプロトンの脱着に伴う遅い磁化緩和現象の変化が観測された Dy(III)錯体について、現在その詳細を検討中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kobayashi Kaede, Harada Yukina, Ikenaga Kazuki, Kitagawa Yasutaka, Nakano Masayoshi, Kajiwara Takashi	4. 巻 5
2. 論文標題 Correlation between Slow Magnetic Relaxations and Molecular Structures of Dy(III) Complexes with N5O4 Nona-Coordination	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 27 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry5020027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Konieczny Piotr, Pelka Robert, Masuda Yuka, Sakata Shiomi, Kayahara Saori, Irie Natsumi, Kajiwara Takashi, Baran Stanislaw	4. 巻 124
2. 論文標題 Anisotropy of Spin-Lattice Relaxations in Mononuclear Tb ³⁺ Single-Molecule Magnets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7930 ~ 7937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Kajiwara	4. 巻 56
2. 論文標題 A Holmium (III)-Based Single-Molecule Magnet with Pentagonal-Bipyramidal Geometry	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 11306-11308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201703022	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23件（うち招待講演 3件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 碓 有沙、入佐充音、工藤真弓、梶原孝志
2. 発表標題 Cyclenを基盤とする八座配位子を用いた Ln(III) 錯体の合成と磁気特性
3. 学会等名 日本化学会第100回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 楓、原田幸奈、池永和輝、北河康隆、中野雅由、梶原孝志
2. 発表標題 N504-9配位のLn(III)錯体における軸配位子交換が遅い磁化緩和に及ぼす効果
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上岡詩歩、上岡萌音、中西咲葵、小川はる菜、梶原孝志
2. 発表標題 トリスジピコリナトLn(III)単核錯体における分子配列の秩序性と磁気特性の相関
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上岡萌音、上岡詩歩、中西咲葵、小川はる菜、梶原孝志
2. 発表標題 ジピコリン酸を配位子としたLn(III) 錯体の磁気特性と結晶構造の相関
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梶原孝志、増田優花、阪田潮実、萱原早織、入江夏生、古府麻衣子、河野洋平、榊原俊郎
2. 発表標題 Gd(III)錯体における遅い磁化緩和現象
3. 学会等名 希土類討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上岡萌音、上岡詩歩、中西咲葵、小川はる菜、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 トリスジビコリナトGd(III)単核錯体における遅い磁気緩和の発現
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上岡詩歩、上岡萌音、中西咲葵、小川はる菜、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 トリスジビコリナトDy(III)単核錯体のSMM特性における対カチオン交換の効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kajiwara
2. 発表標題 Lanthanide-based Single Molecule Magnets - Correlation between the Molecular Structure and the Magnetic Anisotropy
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Coordination Ionic Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上岡詩歩、上岡萌音、中西咲葵、小川はる菜、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 トリスジビコリナトDy(III)単核錯体のSMM特性における対カチオン交換の効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上岡萌音, 上岡詩歩, 中西咲葵, 小川はる菜, 片岡悠美子, 梶原孝志
2. 発表標題 トリスジビコリナトGd(III)単核錯体における遅い磁気緩和の発現
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Sakata, Y. Masuda, N. Irie, S. Kayahara, Y. Kataoka, T. Kajiwara
2. 発表標題 Syntheses, structures, and SMM behaviors of M-Ln(III)-M trinuclear complexes with threefold symmetry (Ln = Ce, Nd; M = Mg)
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018, Sendai (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Masuda, S. Sakata, S. Kayahara, N. Irie, Y. Kataoka, T. Kajiwara
2. 発表標題 Slow Magnetic Relaxation Properties of M(II) - Ln(III) - M(II) Trinuclear Complexes (Ln = Gd, Tb; M = Mg, Zn)
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018, Sendai (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Kobayashi, Y. Harada, Y. Kataoka, T. Kajiwara
2. 発表標題 Syntheses and SMM properties of Ln(III) complexes supported by an N5-Schiff base ligand
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018, Sendai (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kudo, Y. Kataoka, T. Kajiwara
2. 発表標題 Sensing Ability of Luminescent Lanthanide Complexes for Anions Supported by Cyclen-based Ligands
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018, Sendai (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梶原孝志
2. 発表標題 希土類を基盤とする単分子磁石の設計と物性
3. 学会等名 兵庫県立大学フロンティア機能物質創製センターシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kajiwara
2. 発表標題 Lanthanide-based single molecule magnets---design of the magnetic anisotropy
3. 学会等名 One Day Symposium of Research Center for Structural Thermodynamics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小森優美、工藤真弓、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 IDA骨格を基盤とする新規四座配位子を含むEu(III)錯体の水溶液中における錯体形成挙動と発光特性の検討 (IDA: iminodiacetic acid)
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 工藤真弓、小森優美、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 サイクレン骨格を有する発光性希土類錯体によるアニオン認識能の検討
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林楓、原田幸奈、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 N5-Schiff塩基配位子をエカトリアルに持つ Ln(III)錯体の合成と単分子磁石特性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川はる菜、中西咲葵、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 3回対称を持つLn(III)単分子磁石に対するプロトン化の効果
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中西咲葵、小川はる菜、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 オキシニ酢酸を配位子としたLn(III)単核錯体における遅い磁化緩和の発現
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阪田潮実、増田優花、萱原早織、入江夏生、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 三回対称性をもつMg(II)-Ln(III)-Mg(II)三核錯体(Ln = Ce, Nd)における磁気希釈が磁気特性に及ぼす効果
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 増田優花、阪田潮実、萱原早織、入江夏生、片岡悠美子、梶原孝志
2. 発表標題 直線状M(II)-Ln(III)-M(II)三核錯体の磁気特性に対して及ぼす因子の解明 (Ln = Gd, Tb, M= Mg, Zn)
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017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