

機関番号：17104
 研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20540336
 研究課題名 (和文) 分子性ガスを吸着した多孔性金属有機ハイブリッド化合物結晶の磁性
 研究課題名 (英文) Magnetic Properties of Porous Metal-Organic Hybrid Crystals
 Absorbing Molecular Gases
 研究代表者
 高木 精志 (TAKAGI SEISHI)
 九州工業大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号：90112359

研究成果の概要 (和文)：

多孔性金属有機ハイブリッド化合物結晶は、ガス吸着や触媒への応用、さらに、ガスの吸着・脱着に伴う磁性や光学的特性の変化を利用するセンサーとしての応用を目的に研究されてきた。しかし、これらの実験は *ex-situ* (その場状態でない状態) で行われているが、*in-situ* (その場状態) での性質を理解する事が必要である。我々は、*in-situ* で磁性のガス吸着効果の測定ができる装置を開発し、いくつかの多孔性金属有機ハイブリッド化合物結晶の磁性の酸素、一酸化窒素のガス吸着効果の研究を行った。

研究成果の概要 (英文)：

Porous metal-organic hybrid compounds have been studied for such as gas absorption and catalysis. In addition, their applications as gas sensors have been demonstrated by use of the change in magnetic or optical properties upon gas absorption and desorption. These experiments have been performed *ex-situ*. It is necessary to understand the properties *in-situ*, in particular to follow the performance of the materials continuously. Then we have developed an *in-situ* apparatus and studied the gas sorption effects on the magnetism of porous metal-organic hybrid compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：磁性，多孔性物質，金属有機ハイブリッド化合物結晶，ガス吸着効果

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、磁性金属イオンに有機酸を配位させ、2次元、3次元のネットワークを形成させた磁性金属・有機ハイブリッド化合物の特異な構造は、燃料ガスや毒ガスの吸着、ガス吸着に伴う磁性や光学的特性の変化を利

用した新しいセンサーへの応用を念頭に研究されてきた。

(2) 例えば、京大の研究グループなどは、多孔性金属有機錯体に水素分子、酸素分子、アセチレン分子などを吸着させたときの構

造や吸着量，吸着させた酸素分子自身の磁性などを明らかにしているが，錯体の磁性と吸着させた酸素分子の磁性との相関を明らかにする事を目的としていない。

(3) しかも，それらの研究のほとんどが，*ex-situ*（その場状態でない状態）で実験が行われていた。すなわち，例えば，ガスを吸着させて測定を行う時に，ガス吸着を徐々に行いながら連続的に測定するようなこと（*in-situ*測定）はできなかった。

2. 研究の目的

我々は，いくつかの多孔性金属有機ハイブリッド化合物結晶の特異な結晶構造に着目し，水分子を取り除いてできる細孔に，水分子以外の分子性ガスを吸着させた時の磁性の変化を*in-situ*測定で明らかにすることを目的として，研究計画を立案した。

具体的には，SQUID磁束計に組み込んで*in-situ*状態でも測定できる装置を作成し，その装置を用いて，いくつかの化合物について，*Virgin*状態，脱水状態，磁性分子である酸素分子，一酸化窒素分子，あるいは，非磁性分子である窒素分子等を吸着させた状態の磁性を測定し，ガス吸着効果を明らかにする。

3. 研究の方法

新しいアイデアに基づく測定装置（*in situ*磁気測定システム）を作成し，既に作成している，ユニークな構造，特性を示す磁性金属有機ハイブリッド化合物に加えて，類似の新物質を作成し，これらの結晶に分子性ガスを吸着させた結晶のマクロおよびミクロな磁性を，吸着量や結晶構造に着目しつつ，SQUID磁束計，NMR，ESRなどの本学に既設の測定装置を用いて明らかにするとともに，海外研究協力者の協力を得て更に発展させる。

(1) 初年度は，分子性ガス吸着を連続的，可逆的に行いながら，その状態のままで磁気測定ができる測定システム（*in situ*磁気測定システム）を立ち上げ，研究対象として候補に上げているいくつかの物質について，ガス吸着の状況とガス吸着による磁性の変化に関して予備的な測定を行う。

現有のSQUID磁束計（QD MPMS-5）の試料ホルダー用ロッドの上部先端にガスハンドリングシステムから延ばしたフレキシブル真空ラインを直結し，ガスの種類や量を連続的，可逆的にコントロールしながら，その状態のまま（*in situ*）で磁気測定が行える測定システムを作成する。ガスをコントロール

する為のガスハンドリングシステム，クリーンな真空を作るために使用する小型高真空排気装置（ドライ型）は購入する。

(2) 手持ちのいくつかの多孔性金属有機ハイブリッド化合物結晶を当面の対象物質とするが，それ以外に本研究の対象になりそうな類似の化合物を作成する。Ni²⁺とピロメリット酸，Co²⁺とピロメリット酸の新しい化合物の作成を既に試み，前者については良い結晶も得られて結晶構造解析も終えている。この結晶も細孔にフリーな水分子を取り込んでいる。この結晶は3.5K近傍で磁氣的長距離秩序を起こし，とても興味のある新化合物の一つである。

(3) 吸着させる分子性ガスとしては，非磁性分子の水素ガスH₂，窒素ガスN₂，磁性分子（スピンS=1）である酸素ガスO₂，一酸化窒素ガスNOを現時点での候補にしている。他方，対象とする化合物としては，その磁性が脱水・加水によって大きく変化し，しかもその変化が可逆的であることを確認しているいくつかの結晶，および今後新しく作成する予定の結晶を候補にしている。測定は，現有のSQUID磁束計とそれに組み込んだ*in situ*磁気測定システムを使用して行う。

(4) いくつかの特定の試料をピックアップし，それらの試料の水分子のプロトンに着目したNMR，磁性イオンであるNi²⁺やCo²⁺に着目したESRの測定を行い，微視的観点から磁性を明らかにする。特に，3.5K近傍で長距離磁気秩序を起こすメタ磁性体であることが明らかになっている，Ni²⁺とピロメリット酸の化合物，Ni₂(H₂O)₄pyro. 4H₂O，などがその良い研究対象になると思われる。

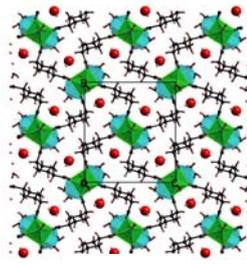
(5) 特徴的な磁性を示す試料の内部磁場や磁気秩序状態を明らかにする為に，これらの試料を海外研究協力者に送り，共同研究によりμSRの測定および結果の解析をしていただく。

(6) 得られた研究成果をタイミング良く論文にまとめて公表するが，最終年度の平成22年度には，Kurmoo博士の協力も得て，研究成果の最終的な取りまとめを行い，研究成果報告書を作成する。

4. 研究成果

(1) はじめに

図 1 は、多孔性金属有機ハイブリッド化合物の 1 種である、Ni とシクロヘキサンジカルボン酸で作られる化合物の結晶構造である。結晶内に赤色で示した水分子を含んでいるが、その水分子は結晶内で緩く結合しているため、加熱して取り除くことができる。その際、結晶の基本的な構造は変化せず、水分子が抜けた場所に細孔ができる。



〈図 1〉

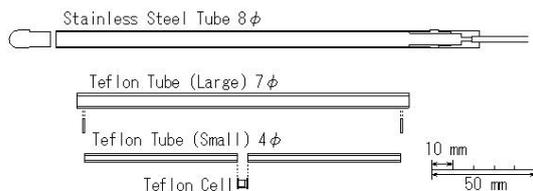
水分子が抜けた後の結晶（脱水試料）の磁性は、水分子が抜ける前の結晶（Virgin 試料）の磁性とかなり異なる。脱水試料に再び水分子を取り込ませる事も可能で、この結晶（加水試料）の磁性は、Virgin 試料の磁性とほぼ同じであり、脱水-加水が可逆的に起きていることが分かっている。

そこで、我々は、この化合物および類似の多孔性金属有機ハイブリッド化合物結晶を対象にして、水分子が抜けてできた細孔に、水分子の代わりに他の分子（磁性分子である酸素分子、一酸化窒素分子や、非磁性分子である窒素分子など）を取り込ませた時の磁性の変化を明らかにすることを目的に研究を進めた。

以下、スペースの関係もあるので、実験の概要と一つの代表的な化合物についての研究成果を述べるに留める。

(2) 実験装置および測定方法

図 2 は、in situ 磁気測定システムのために作成した試料ホルダーの一部の構造を示したものである。試料を Teflon Cell に入れ、それを Teflon Tube で保持して Stainless Steel Tube 内に入れる。Stainless Steel Tube 内は気密が保たれる構造になっていて、しかも外部のガスハンドリングシステムに繋げることができるので、この Tube 内にある試料に特定の分子性ガスを脱着させることができる。



〈図 2〉

この試料ホルダーを SQUID 磁束計に組み込み、いろんな条件下で分子性ガスを脱着さ

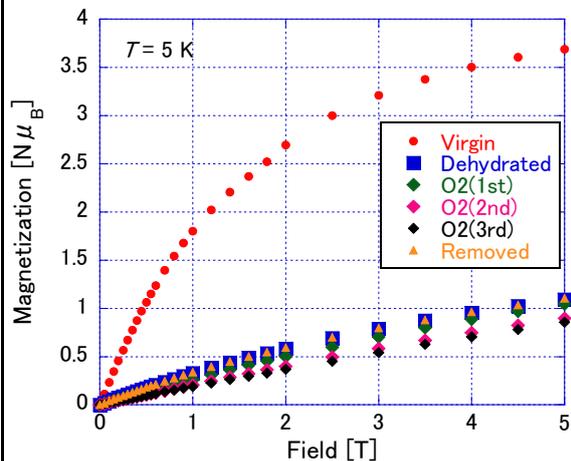
せ、それぞれの状態での磁性を測定した。

(3) 実験結果および考察

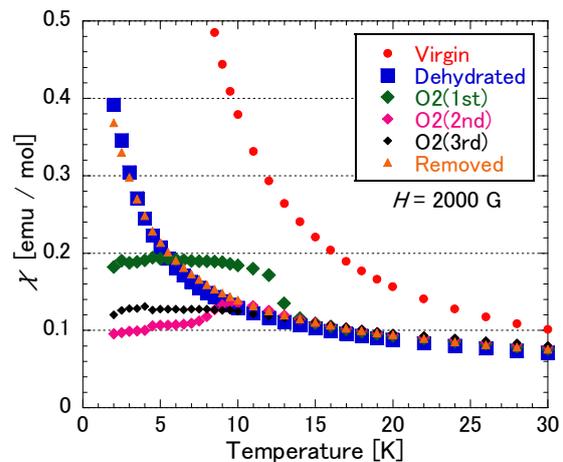
ここでは、Ni とピロメリット酸で作成した多孔性金属有機ハイブリッド化合物結晶の磁性の酸素ガスおよび一酸化窒素ガス吸着効果の研究結果を説明する。

図 3 および図 4 は、それぞれ酸素ガス吸着の場合の磁化の磁場依存性、帯磁率の温度依存性を示したもので、Virgin 試料、脱水試料、酸素ガス吸着後の試料で磁性が大きく変化することが明らかになった。酸素ガス吸着により、磁化は小さくなると共に、磁場に対して直線的に変化するようになる。また、帯磁率の温度依存性は、低温域でブロードなピークを示すようになる。

これらの実験結果は、酸素ガス吸着により、結晶は反強磁性物質になることが推測されるが、その詳細な解析は今後の課題である。



〈図 3〉

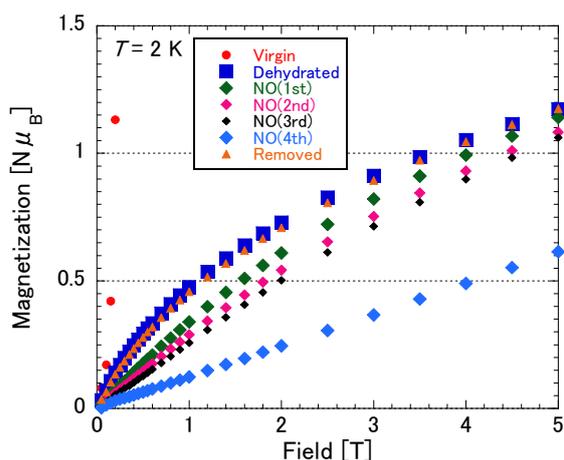


〈図 4〉

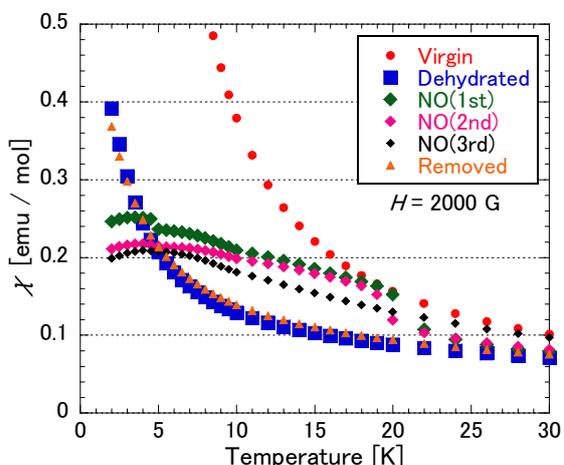
他方、図5および図6は、それぞれ一酸化窒素ガス吸着の場合の磁化の磁場依存性、帯磁率の温度依存性を示したもので、Virgin試料、脱水試料に比べて、酸素ガス吸着の場合と同様に、一酸化窒素ガス吸着後の試料で磁性が大きく変化することが明らかになった。酸素ガス吸着の場合と同様に、一酸化窒素ガス吸着により、磁化は小さくなると共に、磁場に対して直線的に変化するようになる。また、帯磁率の温度依存性は、酸素ガス吸着の場合と同様に、低温域でブロードなピークを示す様になる。

これらの実験結果は、酸素ガス吸着の場合と同様に、一酸化窒素ガス吸着により、結晶は反強磁性物質になることが推測されるが、その詳細な解析も今後の課題である。

いずれにしても、磁性を持つ分子性ガスを吸着させた時の磁性の変化には共通性があることが推測され、非常に興味を引く現象であり、今後、更に研究が進展することを期待している。



〈図5〉



〈図6〉

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 8 件)

- (1) “ Study of the Magnetism of Absorbed Paramagnetic Gases in the Metal-Organic Hybrid $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{PM} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”

Z. Jin, S. Matsumoto, N. Fujimoto, M. Yoshihiro, S. Takagi, M. Mito, H. Deguchi, M. Kurmoo; *Polyhedron Specila Issue* (2011) (To be appeared). (査読有り, 4 ページ)

- (2) “ Magnetic Properties of Segregated Layers Containing $\text{M}^{\text{II}}_3(\mu_3\text{-OH})_2$ (M=Co or Ni) Diamond Chains Bridged by cis, cis-1, 2, 4, 5-Cyclohexanetetracarboxylate ”

M. Kurmoo, K. Otsubo, H. Kitagawa, M. Henry, M. Ohba and S. Takagi; *Inorg. Chem.*, **49** (2010) 9700-9708. (査読有り, 9 ページ)

- (3) “ Uniaxial Pressure Effect on the Magnetic Properties of the Metal-Organic Hybrid Compound $\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Pyromellitate}$ ”

Shusuke Matsumoto, Kohei Kishizono, Narihisa Fujimoto, Mitsuru Yoshihiro, Masaki Mito, Hiroyuki Deguchi, Seishi Takagi and Mohamedally Kurmoo; *J. Phys.: Conference Series* **200** (2010) 032043. (査読有り, 4 ページ)

[学会発表] (計 18 件)

- (1) 松本周祐, 金正淑, 藤本也久, 吉弘満, 高木精志, 美藤正樹, 出口博之, Mohamed Kurmoo; 「有機無機ハイブリッド化合物 $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{cis-1, 4-chdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性の酸素および一酸化窒素吸着効果」; 第116回日本物理学会九州支部例会, 2010年12月 (長崎:長崎大学).

- (2) 金正淑, 松本周祐, 藤本也久, 吉弘満, 高木精志, 美藤正樹, 出口博之, Mohamed Kurmoo; 「有機無機ハイブリッド化合物 $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性の酸素および一酸化窒素吸着効果」; 第116回日本物理学会九州支部例会, 2010年12月 (長崎:長崎大学).

(3) 松本周祐, 岸園康平, 藤本也久, 高木精志, 美藤正樹, 出口博之, M. Kurmoo ; 「磁気異方性を示すコバルト-ピロメリット酸化化合物単結晶の磁性の一軸加圧効果」; 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 (東京: 立教大学)

(4) 岸園康平, 藤本也久, 松本周祐, 高木精志, 美藤正樹, 出口博之, M. Kurmoo ; 「磁気異方性を示すコバルト - ピロメリット酸化化合物の磁性の一軸加圧効果」; 第 114 回日本物理学会九州支部例会, 2008 年 12 月 (福岡: 福岡工業大学).

(5) 上田竜也, 中隈大就, 松本周祐, 高木精志, 美藤正樹, 出口博之, M. Kurmoo ; 「Ni-ピロメリット酸化化合物の磁性の脱水・加水効果及び分子性ガス吸着効果」; 第 114 回日本物理学会九州支部例会, 2008 年 12 月 (福岡: 福岡工業大学).

(6) 藤本也久, 岸園康平, 松本周祐, 高木精志, 美藤正樹, 出口博之, M. Kurmoo ; 「Ni-シクロヘキサンジカルボン酸化化合物の磁性の脱水・加水効果及び分子性ガス吸着効果」; 第 114 回日本物理学会九州支部例会, 2008 年 12 月 (福岡: 福岡工業大学).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木 精志 (TAKAGI SEISHI)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 90112359

(2) 研究分担者

出口 博之 (DEGUCHI HIROYUKI)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 30192206

(3) 連携研究者