

機関番号：32661

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750051

研究課題名 (和文) 多孔性金属錯体空隙でのナノサイズ磁石構築と磁性制御

研究課題名 (英文) Magnetic Tuning of the nano-sized magnets by intercalation into the porous material

研究代表者

加知 千裕 (KACHI CHIHIRO)

東邦大学・理学部・講師

研究者番号：80453851

研究成果の概要 (和文)：

本研究は、ナノサイズ磁石 (単分子磁石) を多孔性物質の空隙に導入することにより、ホスト-ゲスト相互作用を誘起し、ナノサイズ磁石の磁氣的性質の変化を目指した。単分子磁石の包接体合成研究を行い、層状構造を持つ粘土鉱物が単分子磁石包接に有効であることが分かった。粘土鉱物層間にインターカレーションされた単分子磁石は、分子ストレスによってそのクラスター構造が歪み、結果として磁性が大きく変化することを見出した。

研究成果の概要 (英文)：

Our research project has been arranged for exploring the magnetic tuning of nano-sized magnets by the inclusion into the porous materials. We found that the nano-sized magnets can be intercalated into the clay by an ion-exchange method. The included nano-sized magnets in the narrow space can receive the chemical pressure, leading to change their coordination structure. Magnetic measurements revealed the magnetic change of inclusion nano-sized magnets.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2008年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 2009年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 総計 | 2,800,000 | 840,000 | 3,640,000 |

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：金属錯体・分子磁性体・単分子磁石・包接体・ホスト-ゲスト相互作用

1. 研究開始当初の背景

「単分子磁石」「単一次元鎖磁石」は、磁氣的な長距離秩序によらず独立した分子または一次元鎖で非常に長い磁化緩和時間を示すナノサイズの磁石である。ナノサイズ磁石のブロッキング温度や磁化反転のエネルギー障壁の上昇、また系統的な磁性制御に向けた磁性変換方法の開発が求められている。ナノサイズ磁石は分子を基にした構造であるため、磁性変換は通常構成分子の化学修飾により行われてきた。一方、単分子磁石間の非常に弱い分子間相互作用 (水素結合・配位子連結) によっても、量子効果が制御されう

ることが報告されている。単一次元鎖磁石において弱い鎖間相互作用の効果が明らかにされた例はないが、強い鎖間相互作用はバルク磁石との境界を分ける。つまり単分子磁石、単一次元鎖磁石と呼ばれるナノサイズの磁石の磁氣的特性を変化させるには、分子間相互作用の制御が効果的である。結晶中の同種分子間ではなく、包接体におけるホスト-ゲスト相互作用を利用することで、さらに多様な磁性変化と分子設計が期待できる。そこで本研究は、多孔性金属錯体の空隙に注目した。空隙はその形状・サイズ・空間場に応じて特異な空間を作ることができる。空隙内に

単分子磁石を包接し、ホスト-ゲスト相互作用（ホスト壁-ナノサイズ磁石）を利用した全く新しい磁性制御を目指した。

2. 研究の目的

本研究は、多孔性金属錯体の空孔内でナノサイズ磁石を合成することによって、(1) 空孔内に働く様々なホスト-ゲスト相互作用によって、ゲストナノサイズ磁石の磁気特性を制御すること、(2) 多孔性金属錯体の空孔が示す規則性、設計性、サイズ・形状を生かして、空孔内での新しいナノサイズ磁性体の生成と磁性発現を目指すものである。

ナノサイズ磁石をどのような特徴をもつ空間で構築するか、次の方法を検討する。

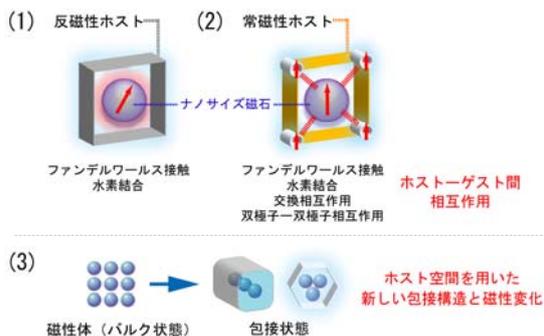
- ・反磁性ホストの空隙で、ホスト-ゲスト間のファンデルワールス接触・水素結合を誘起する。

- ・常磁性または長距離秩序を伴う磁性体ホストの空隙は、磁氣的に特異な空間となると予想される。ホスト壁のスピンと包接ナノサイズ磁石のスピンとの間に交換相互作用・双極子-双極子相互作用を誘起する。

ナノサイズ磁石の磁性について具体的に、① 磁化反転のエネルギー障壁、② ヒステリシスに現れる量子効果（量子トンネリング緩和）、③ ブロッキング温度の制御を目指す。

① エネルギー障壁は、分子の一軸異方性 ($D < 0$) とスピン基底状態 (S_T) に依存する。(単次元鎖磁石では鎖内の磁氣的相互作用 (J) も加わる。) 多孔性金属錯体の空隙では、ホスト壁の圧力によって特異な分子構造を構築できる可能性があり、パラメータ D , S_T , J を変える独創的な手法と考えている。またゲスト分子の一軸異方性を結晶中で一方向に揃えることは、従来の単独物質の結晶化では困難であった。しかしホスト空間の構造均一性によって、ゲスト分子の一方向配列を達成できる可能性がある。

② 量子効果の変化は、単分子磁石間の相互作用によって誘起されることが報告されている。本研究で用いる空隙では、分子自身ではなくホスト壁との相互作用が働く。空隙の設計性を利用すれば、ホスト-ゲスト相互作用の意図的な制御が可能であり、系統的な磁性制御を実現できる。



③ ブロッキング温度の上昇は、必ずしもエネルギー障壁の増加とは一致せず、明確な相関は知られていない。しかし、申請者はこれまでの単分子磁石合成研究におけるプレリミナリーな結果から、ブロッキング温度の上昇には分子間の弱い相互作用が重要であるとの情報を得ている。本研究において、ホスト-ゲスト相互作用とブロッキング温度の相関を調べることで、ブロッキング温度上昇のための新たな指針が得られると期待される。

3. 研究の方法

(1) 包接体合成

多孔性物質として金属錯体を用いた包接研究を行った。多孔性金属錯体の空隙に、磁性錯体分子が包接された構造を構築するため、ホスト多孔性金属錯体として、反磁性または常磁性（長距離磁気秩序）錯体を用いた。また、ゲスト磁性体として、ナノサイズ磁石となりうる磁氣的異方性をもつ常磁性分子を用いた。

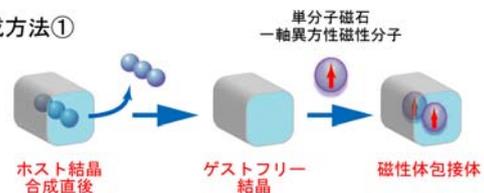
合成は以下2つの方向性で進めた。

① ホストとなる多孔性金属錯体を合成し、包接ゲスト分子（溶媒など）を除き、生成した空孔内に磁性錯体分子を導入する。（溶媒浸漬法・蒸気吸着法）

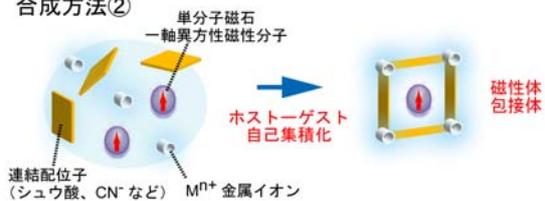
② ホスト金属錯体の骨格原料とゲスト磁性体分子の混合物から、集積化により包接構造を得る。

③ より安定した包接構造が得られるホス

合成方法①



合成方法②



ト多孔性物質の探索を行う。

(2) 構造評価

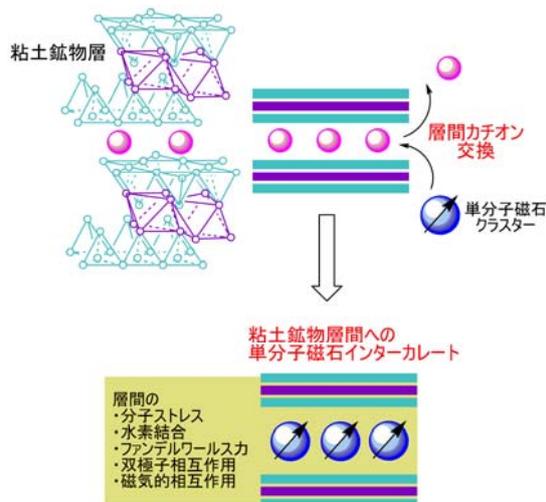
得られた包接体について、単結晶 X 線構造解析・赤外吸収スペクトル・可視紫外吸収スペクトルなど各種機器測定によって、包接状態の情報を得る。

(3) 磁性評価

直流及び交流磁化率測定を行い、包接されたナノサイズ磁石が包接前後でどのような磁氣的性質の変化が起きるかを調べる。直流磁

化率からは、ナノサイズ磁石分子内およびホスト-ゲスト間磁氣的相互作用・スピン基底状態・一軸磁氣異方性を見積もることができる。ここからナノサイズ磁石が空孔内でのどのような状態・構造で包接されたかの情報を得る。またヒステリシス曲線から、磁石の評価を行う。

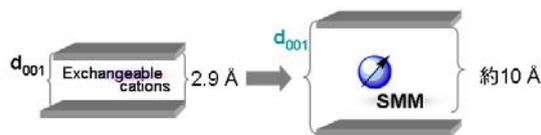
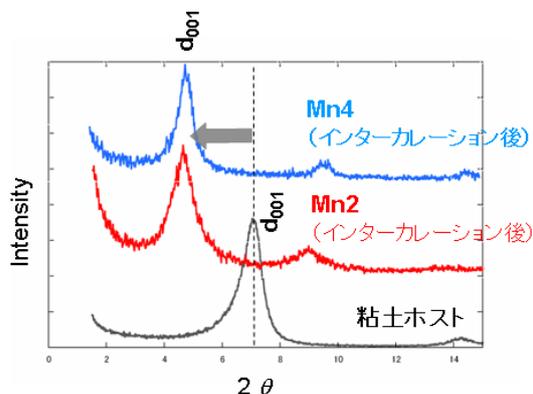
交流磁化率測定からは、ナノサイズ磁石特有の磁化緩和の変化を調べることができる。ブロッキング温度・緩和時間・磁化反転のエネルギー障壁値を求め、包接前後の変化を明らかにする。



4. 研究成果

本研究は、ホスト-ゲスト相互作用を利用してナノサイズ磁石（単分子磁石）の磁氣的性質の変化を目指すものである。これまでに単分子磁石の包接体合成研究を行ってきたが、その中で粘土鉱物層間の陽イオン交換によるインターカレーションが単分子磁石包接に有効であることを見出した。ゲストとして比較的小さい単分子磁石クラスター（Mn2, Mn4 核クラスター）を、ホストとして Montmorillonite ($\text{Na}_{0.49}\text{Mg}_{0.14}[(\text{Si}_{7.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Al}_{3.12}\text{Mg}_{0.68}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$)を用いて、粘土鉱物層間の陽イオン交換によるインターカレーションを行った。

粉末 X 線回折データにおいて、層間距離に



対応するピーク (d_{001}) が低角側へシフトしたことから、粘土鉱物の層間が広がり単分子磁石がインターカレーションしたことを示唆している。Mn2, Mn4 単分子磁石のインターカレーションではどちらも層間距離が 7 Å 程度広がったが、Mn2 単分子磁石のゲスト分子のサイズに相当するため、ゲストとして包接されたことが示唆される。一方、Mn4 単分子磁石については、分子サイズよりも狭い層間距離であるため、分子構造の非常に大きい変化あるいは分解が予想される。

Mn2 単分子磁石の包接状態の情報を調べるため、溶液状態およびインターカレーション後のサンプルについての UV スペクトルを測定した。インターカレーションが進むに従って、吸収帯の増大が観測されたが、吸収位置に大きな変化がなかった。従って Mn2 単分子磁石において錯形成が壊れるなどの分解はないと考えられる。

この粘土鉱物-単分子磁石複合体について磁化率測定を行ったところ、インターカレーション前の単分子磁石とは全く異なる磁性が観測された。

直流磁化率解析の結果から、単分子磁石分子内の磁氣的相互作用が変化していることが示唆された。Mn2 単分子磁石包接体では、Mn2 単分子磁石に特徴的な Mn イオンに由来する一軸磁氣異方性と MnMn 間の強磁性相互作用のうち、後者が観測されなかった。磁化率のデータと粉末 X 線回折データおよび UV スペクトルデータより、Mn 錯体自身の分解は起きていないが、Mn2 ダイマー構造から Mn モノマー構造への変化が起きている可能性が示唆された。Mn4 単分子磁石包接体では、磁化率の大きさが予想される値と大きく異なることと、粉末 X 線回折と UV データより、粘土鉱物層間では Mn4 骨格を維持できていないと考えられる。

交流磁化率測定を行い、単分子磁石の磁化緩和に関する性質を調べた。その結果、Mn2, Mn4 包接体のどちらも、元の単分子磁石で特徴的であった遅い磁化緩和を示さないことが明らかとなった。Mn2 単分子磁石については、Mn2 ダイマー構造から Mn モノマーへの構造変化が起きたために、スピン基底状態が小さくなり、少なくとも 2K では単分子磁石挙動を示さなくなったと考えられる。一方、Mn4 単分子磁石については、インターカレーションによって Mn4 骨格を保てないほどの大きな構造変化が原因と考えられる。

これらの結果から、Montmorillonite の層

間では単分子磁石の分子構造に歪みが生じ、磁気特性が変化したと考えられる。粘土鉱物層間では単分子磁石のクラスター構造を歪ませる分子ストレスが大きく、そのため磁性を大きく変化させると考えられる。

粘土鉱物層間に単分子磁石をインターカレーションした例は、過去にわずか1例しか報告されておらず磁性は報告されていない。本研究では、新たな単分子磁石-粘土鉱物複合体を合成し、粘土鉱物層間への単分子磁石インターカレーションに関する実験的知見を得て、構造変化・磁性変化を明らかにしたことで、新しい複合物質開発に貢献できたと考えている。本研究では、単分子磁石の性能の向上（より長い磁化緩和時間、エネルギー障壁の増大など）には到達していないが、今後、本研究で得られた知見を活かして単分子磁石選択とインターカレーション方法を工夫することで達成できると考えられる。本研究を通して、磁性体の磁性変化を導く新しい手法開発を行うことができた。

※ 粘土鉱物に関する実験は、本大学理学部化学科・山岸皓彦 訪問教授の協力を得て行った。

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2件)

(1) Chihiro, Kachi-Terajima, Katsuya. Yanagi, Toru. Kaziki, Takafumi. Kitazawa, Miki. Hasegawa, “Luminescence Tuning of Imidazole-based Lanthanide(III) Complexes [Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy]” 査読有, 40, (2011) 2249-2256.

(2) Chihiro Kachi-Terajima, Erina Mori, Tasuku Eiba, Toshiaki Saito, Chikahide Kanadani, Takafumi Kitazawa, and Hitoshi Miyasaka, “Mn^{III} Salen-type Single-molecule Magnet Fixed in a Two-dimensional Network” 査読有, 39, (2010) 94-95.

[学会発表] (計3件)

(1) 加知千裕・中村健太・赤星大介・齊藤敏明・北澤孝史・宮坂等「単分子磁石の2次元ネットワーク錯体における磁化緩和ダイナミクス」日本化学会・第91回春季年会、2011年3月28日、神奈川大学横浜キャンパス

(2) 中村健太・加知千裕・山岸皓彦・赤星大介・齊藤敏明・北澤孝史「粘土鉱物層間にインターカレートした単分子磁石の磁性」日本化学会・第91回春季年会、2011年3月26日、神奈川大学横浜キャンパス

(3) 加知千裕・齊藤敏明・金谷親英・北澤孝史・宮坂等「Mn(III)サレン系単分子磁石を

連結した層状2次元ネットワーク化合物における磁気ダイナミクス変化：単分子磁石-2次元フラストレーション磁性体変換」第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加知 千裕 (KACHI CHIHIRO)

東邦大学・理学部・講師

研究者番号：80453851

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし