

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：12612

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15293

研究課題名（和文）ヘテロ金属錯体による分子磁石の創生ーランタノイド・白金相互作用と磁性の相関

研究課題名（英文）Heterometallic complex molecular magnets: Correlation between lanthanide-platinum interaction and magnetism

研究代表者

吉田 健文 (Yoshida, Takefumi)

電気通信大学・燃料電池・水素イノベーション研究センター・特任准教授

研究者番号：40866472

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：Ln-Ptヘテロ金属錯体のLn-Ptイオン間のドナーアクセプター相互作用の物性への影響を調査し、磁性材料開発に向けた重要な知見を得ることを目的に研究を行った（Ln：ランタノイド、Pt：白金）。Ln-Pt相互作用により、磁性などの物性が発現することを明らかにした。RIXS測定により、従来の相互作用の評価方法では、金属間相互作用が過小評価されている可能性が示唆された。この結果から従来の評価方法がどの金属間距離でも絶対値として過小評価なのか、ある一定距離以上で閾値があるかについても、調査する必要があると考えられる。今後は、実験系と理論系のギャップを埋め一般化していくべく、系統的な調査が必要となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、Ln-Pt相互作用により、磁性などの物性が発現することを明らかにしたが、そこからさらに従来の相互作用の評価方法（金属間距離やDFT計算）では、金属間相互作用が過小評価されている可能性が示唆された。これは従来考慮されていなかった相互作用の分子設計への組み込みを可能にする道を開くとともに、科学者が正しく相互作用を評価する方法を新たに確立する必要性を提起するものである。今後、系統的な調査が進むことにより、高度情報社会を支える分子磁石記憶素子の開発などが進むと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We investigated the effects of donor-acceptor interactions between Ln-Pt ions in Ln-Pt heterometallic complexes on the physical properties. It will be developed molecular magnets (Ln: Lanthanide, Pt: platinum). We revealed that the Ln-Pt interaction induces enhanced magnetism. The RIXS measurement suggested that the evaluation of interaction by the conventional method may underestimate the metal-metal interaction. From these results, it is necessary to investigate whether the conventional evaluation method underestimates the absolute value of any metal-to-metal distance or whether there is a threshold for a certain distance or more. In the future, systematic research will be necessary to fill the gap between experimental and theoretical systems.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 分子磁石 相互作用 白金 ガドリニウム

1. 研究開始当初の背景

高度情報社会を迎え、日々、IoT や AI などにも関連する様々なビックデータが生み出されている。2022 年には全世界で一か月に 396 エクサ byte ($\sim 4.0 \times 10^{20}$ byte) の通信量が発生すると予測されており (Cisco Visual Networking Index: Forecast and Trends, 2017-2022)、それらを蓄積し解析するための高密度な記憶媒体が必要とされている。しかしながら、既存のシリコン半導体集積回路の集積率が 18 か月で 2 倍なるという経験則が限界を迎えつつあるとの声もあり、新たな物質系が注目されている (Waldrop, Nature, 2016, 530, 144.)。

ランタノイド錯体 (Ln 錯体) は、0/1 のスピン情報を反転させるために大きな活性化エネルギーを要し (Liddle and Slageren, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 6655.) スピン情報を安定的に保存でき、有望な分子磁石である。しかしながら、それでも 60 K の低温までしか遅い磁化緩和を示さない。そのため、室温で動作する分子磁石に向けて、f 電子の性質を制御するための新たなコンセプトが必要とされている。

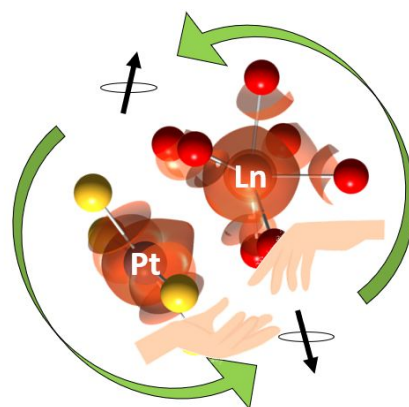


図 1 Ln - Pt ヘテロ金属錯体における磁性と相互作用のイメージ

2. 研究の目的

本研究では、新たな物質系のコンセプトとして Ln と白金とのドナーアクセプター相互作用について調査し、その分子磁性への影響を明らかにする (図 1)、ヘテロ金属錯体は触媒としても広く研究されており、Lu らは Ni - Ln 錯体についての水添反応について報告している (Lu et al., J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 5396.)。分子磁性では国際的にはデンマーク (Bendix)、アメリカ (Nippe)、中国 (Gao) の 3 グループにとどまる。しかしながら、どのグループにおいても、相互作用の有無に関する評価基準は共有結合半径や密度汎関数法 (DFT) 計算計算が基本となっている。これらの方法により、相互作用を評価し、磁性との関係を明らかにする。

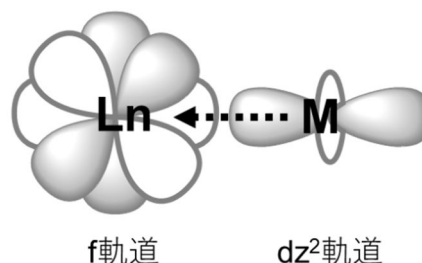


図 2 Ln と白金とのドナーアクセプター相互作用のイメージ

3. 研究の方法

(1) 新規 Ln - Pt ヘテロ金属錯体を合成し、結晶構造解析により、Ln - Pt 距離により結合性を評価する。Pt イオンの dz^2 軌道は高いドナー性を有しており、Ln イオンがアクセプターとなりドナーアクセプター相互作用が実現できる (図 2)。これまでヘテロ金属錯体の分野では、Ln - Pt 距離が各イオンの共有半径距離の合計よりも小さい場合は、相互作用があると判定されてきた。この評価方法についても再評価を行っていく。

(2) 放射光 X 線吸収/蛍光分光法を用い、新規 Ln - Pt ヘテロ金属錯体の電子状態を明らかにする。特に共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) を用いることで金属間の相互作用の有無などを明らかにする。

(3) DFT 計算を用い合成した錯体の電子状態を明らかにする。(1) で得られた新規 Ln-Pt ヘテロ金属錯体の結晶構造を用い、電子密度を Gaussian16 により計算し、Atoms in molecules 理論に基づき結合状態の評価などを行った。

(4) 磁気特性測定システムや電子スピン共鳴法を用い、磁性を測定する。分子間相互の影響を排除するため、溶液中などでも測定を行う。

4. 研究成果

(1) チオ安息香酸配位子をもちいた新規 Ln - Pt ヘテロ金属錯体 (Ln = Pm 以外のランタノイド) の合成に成功した (図 3)。どの錯体においても同型構造を有していた。特に Gd - Pt、Tb - Pt、Dy - Pt 錯体は興味深い物性を示すことから、以下取り上げていく (Gd : ガドリニウム Tb :

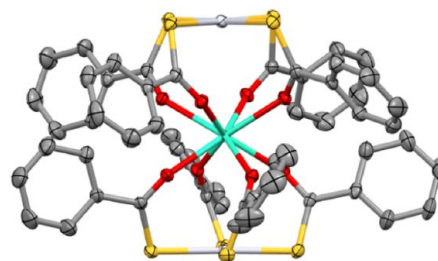


図 3 合成した新規 Ln - Pt ヘテロ金属錯体

テルビウム、Dy : ジスプロシウム)

(2) 本来、100 mK という低温でしか単分子で遅い磁化緩和を示さない Gd 錯体において 45 K での遅い磁化緩和を発現することに成功した(図4)。理論式を用いたフィッティングの結果、熱緩和過程とラマン過程による磁化緩和が支配的であることが明らかになった。特にラマン過程と共鳴するような低エネルギーフォノンモードは、Gd - Pt 間の振動を含むモードであり、磁化緩和過程においてもヘテロ金属構造が重要であることが明らかになった。

(3) 単結晶を用いた GdL3 端 X 線吸収分光では Gd - Pt 方向への吸収端でのピークが大きくなりその他の方向ではピークは小さくなった。これは Gd イオンの共有結合性(イオン結合性)が Gd - Pt 方向に高い(低い)ことを意味している。また、この結合性と電子反発により配位子場が決定することから Gd イオンの磁性に大きく影響を与えると考えられる。

(4) Gd - Pt、Tb - Pt、Dy - Pt 錯体は室温において Pt イオン由来の燐光を示し、Gd - Pt 錯体においては 77 K で 18.3% の量子発光収率を示した。一方、Tb - Pt、Dy - Pt 錯体においては 77 K で f-f 遷移に由来した発光が観測された(図5、量子発光収率 59%, 9.8%)。これは低温において Pt $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$ で励起されたエネルギーが $T_1 \rightarrow ^5D_4/^4F_{9/2} \rightarrow ^7F_n/^6H_n$ とエネルギー移動したことにより、f-f 発光が起こったことを意味している。室温においては $T_1 \rightarrow S_0$ 燐光が優位であるのに対し、低温では $T_1 \rightarrow ^5D_4/^4F_{9/2}$ のエネルギー移動が有意であることを示す。このように Pt と Ln イオンが発光過程で競合し二種類の発光を示す系を実現することができた。

(5) 従来、Ln と Pt 間相互作用などの評価には、金属間距離や DFT 計算を用いてきた。今回合成したヘテロ金属錯体の Ln - Pt 間距離は約 3.6 Å であり、共有結合半径 (~3.3 Å) やイオン結合半径 (~3.1 Å) の合計よりはるかに長く相互作用がないと判断される。また、DFT 計算及び AIM 理論からは、相互作用がないもしくは非常に弱いと判断される。これらは Ln - Pt 相互作用がないと説明がつかない磁性や発光などの物性の挙動と矛盾する。そこで、本研究では共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) 法によりバンド構造及び相互作用を可視化することで、相互作用の有無を確認した。

[Pt(dmit)₂]錯体と Tb-Pt 錯体の Pt L3 端の RIXS の結果を図 N に示した。両錯体において 0 eV 付近に弾性散乱、4 eV 付近に Pt d バンド、8 eV 付近に有機配位子との相互作用で分裂した d バンドがピークとしてそれぞれ観測された。また、Tb-Pt 錯体においては 6 eV 付近に新たなピークが観測された。これは Tb イオンとの相互作用で分裂した d バンドがピークであると考えられる。実際に、Tb L3 端 RIXS においても鏡写しの相互作用による分裂が観測されたことから、確かに相互作用が存在することが明らかになった。このように従来の方法では明らかにすることが困難な相互作用の評価においても RIXS の有用性が明らかになった(表1)。それと同時に従来の評価方法、特に金属間距離や DFT 計算においては、絶対値として過小評価なのか、ある一定距離以上で閾値があるかについても、学理を確立していく必要性があり、今後、実験、理論の双方から研究を進めていく予定である。

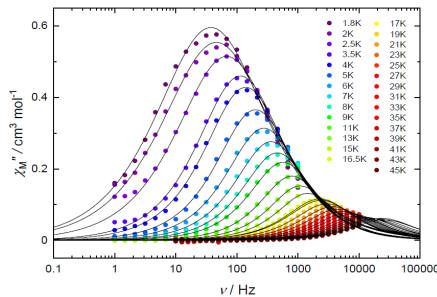


図4 . Gd - Pt 錯体の 45 K までの遅い磁化緩和

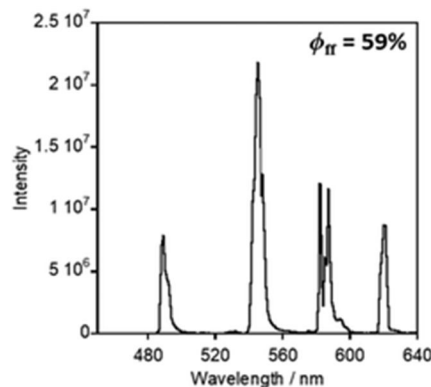


図5 . Tb - Pt 錯体の 77 K における発光スペクトル

表1 . 相互作用の評価の対応表

	金属間距離	DFT 計算	RIXS
Gd-Pt	×		
Tb-Pt	×		
Dy-Pt	×	×	

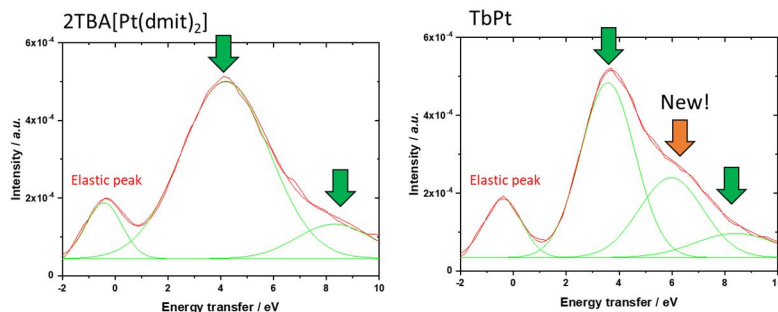


図6 . [Pt(dmit)₂]錯体と Tb-Pt 錯体の RIXS の結果。緑矢印は従来のピーク、オレンジ矢印は新たに見いだされたピーク

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshida Takefumi, Shabana Ahmed, Zhang Haitao, Izuogu David Chukwuma, Sato Tetsu, Fuku Kentaro, Abe Hitoshi, Horii Yoji, Cosquer Goulven, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Thom Alex J. W., Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro	4. 巻 95
2. 論文標題 Insight into the Gd-Pt Bond: Slow Magnetic Relaxation of a Heterometallic Gd-Pt Complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 513-521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210429	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 該当する
1. 著者名 Liang Zhifu, Zhang Ting, Cao Pengfei, Yoshida Takefumi, Tang Weiqiang, Wang Xiang, Zuo Yong, Tang Pengyi, Heggen Marc, Dunin-Borkowski Rafal E., Ramon Morante Joan, Cabot Andreu, Yamashita Masahiro, Arbiol Jordi	4. 巻 442
2. 論文標題 A Novel -d Conjugated Cobalt Tetraaza[14]annulene based Atomically Dispersed Electrocatalyst for Efficient CO Reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 136129 ~ 136129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2022.136129	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 該当する
1. 著者名 Takefumi Yoshida*, Ahmed Shabana, David Chukwuma Izuogu, Kentaro Fuku, Tetsu Sato, Haitao Zhang, Yukina Yamamoto, Jun Kamata, Hitomi Ohmagari, Miki Hasegawa, Goulven Cosquer, Shinya Takaishi, Takuma Kaneko, Tomoya Uruga, Yasuhiro Iwasawa, and Masahiro Yamashita	4. 巻 126
2. 論文標題 Hidden Heterometallic Interaction Emerges from Resonant Inelastic X-ray Scattering in Luminescent TbPt Molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 7973-7979
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01396	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 該当する

1. 著者名 Yoshida Takefumi, Takaishi Shinya, Guerin Laurent, Kojima Tatsuhiro, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Kato Kenichi, Takata Masaki, Hosomi Yuka, Yoshida Shoji, Shigekawa Hidemi, Tanaka Hisaaki, Kuroda Shin-ichi, Iguchi Hiroaki, Breedlove Brian K., Li Zhao-Yang, Yamashita Masahiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Hydrogen Bonding Propagated Phase Separation in Quasi-Epitaxial Single Crystals: A Pd?Br Molecular Insulator	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14067 ~ 14074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c02078	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 該当する

1. 著者名 Nakajima Hirotaka, Uchida Kaiji, Yoshida Takefumi, Horii Yoji, Sato Tetsu, Luming Zhang, Yamashita Satoshi, Nakazawa Yasuhiro, Agulto Verdad C., Nakajima Makoto, Breedlove Brian K., Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya	4. 巻 24
2. 論文標題 Porous Mn ²⁺ Magnet with a Pt-Cl Framework: Correlation between Water Vapor Adsorption/Desorption and Slow Magnetic Relaxation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 e202200618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202200618	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 -

1. 著者名 Fuku Kentaro, Yoshida Takefumi, Sato Tetsu, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Sakamoto Ryota, Abe Hitoshi	4. 巻 52
2. 論文標題 Data Mining from XANES Spectra of Nickel Complexes for Structure Estimation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 289 ~ 291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230028	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6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 吉田健文、山下正廣
2. 発表標題 ヘテロGd-Pt金属錯体における金属間相互作用と磁気挙動の解明
3. 学会等名 日本結晶学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takefumi Yoshida, Yasuhiro Iwasawa, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Heterometallic interaction emerges from resonant inelastic X-ray scattering in luminescent Tb - Pt molecules.
3. 学会等名 日本化学会春年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takefumi Yoshida, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Ln-Pt electron polarization effects on the slow magnetic relaxation of heterometallic Ln-Pt complexes
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takefumi YOSHIDA, Masahiro YAMASHITA, Shinya TAKAISHI
2. 発表標題 Pt d-orbital Associate with the Nature of Gd f-orbital: Slow Magnetic Relaxation of Heterometallic Gd-Pt Complex
3. 学会等名 錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takefumi Yoshida, Yasuhiro Iwasawa, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Heterometallic interaction emerges from resonant inelastic X-ray scattering in magnetic Gd - Pt molecules
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takefumi Yoshida, Yasuhiro Iwasawa, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Hidden heterometallic interaction emerges from resonant inelastic X-ray scattering in luminescent Ln-Pt Molecule
3. 学会等名 The 73rd Yamada Conference (国際学会)
4. 発表年 2022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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関