

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14644

研究課題名(和文)アクチノイドフタロシアニン錯体の電解酸化による磁性と伝導の協奏現象の探索

研究課題名(英文) Study on Correlation between Magnetism and Electrical Conductivity in Electro-oxidized Actinide Phthalocyanine Complexes

研究代表者

田端 千紘 (Tabata, Chihiro)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究職

研究者番号：60783496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ウランフタロシアニン錯体の一つである、サンドイッチ構造をもつ4価ウランフタロシアニン錯体UPc2について、中性種とカチオン種を合成し、結晶構造を決定し、中心金属であるウランイオンが示す磁性を明らかにした。カチオン種に関して過去に合成の報告が無い[UPc2][BF4]の結晶構造を初めて決定したほか、中性種の磁気感受率の測定結果について結晶場解析を行い、擬縮退した2準位に由来するキュリー常磁性を低温まで示すことを明らかにした。さらに、第一原理計算による構造最適化から、カチオン種においてX線構造解析から決定した分子構造から大きく湾曲した構造が示唆され、結晶化に伴う強いパッキング効果の存在が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フタロシアニン錯体に限らず、放射性物質の取扱いの困難さからアクチノイド系化合物の研究例は少なく、継続的に研究を行っているグループは限られている。一方で、アクチノイド化合物の構造および磁性等の物性を支配する5f電子は、遷移金属のd電子や希土類金属の4f電子とは異なる独特かつ多彩な性質を示す。本研究では、物性物理学分野が得意とする詳細な物理量測定に基づく電子物性研究の手法と、物性化学分野が得意とする緻密で多彩な物質開発手法を組み合わせることで、錯体中の5f電子が示す磁性とその結晶構造を精密に解析・解明することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The neutral and cationic species of the tetravalent uranium phthalocyanine complex UPc2, which is one of the uranium phthalocyanine complexes with a sandwich structure, were synthesised, their crystal structures were determined and the magnetic properties of the uranium ion as the central metal were clarified. The crystal structure of [UPc2][BF4], the cationic species of which has not been synthesised before, was determined for the first time, and a crystal field analysis of the measured magnetosensitivity of the neutral species revealed that it exhibits Curie paramagnetism down to low temperatures, which is derived from the pseudo-degenerate two levels. Furthermore, structural optimisation based on first-principles calculations suggested a highly curved structure in the cationic species from the molecular structure determined from X-ray structural analysis, indicating the existence of strong packing effects during crystallisation.

研究分野：固体物理学

キーワード：アクチノイド フタロシアニン 結晶構造解析 磁性 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

フタロシアニンは π 共役系の環状分子であり、高い化学的・熱的安定性を示し、非常に多種の金属と錯体を形成する (図1)。フタロシアニン錯体は、その高い安定性により、古くから染料として利用されてきた。また、高い酸化還元活性も有しており、近年ではフォトクロミックデバイスなどへの応用が期待されている。また、中心金属による磁性もフタロシアニン錯体を興味深い物質たらしめている。特に最近では希土類元素である Tb を中心金属とした錯体が単分子磁石の挙動を示すことが明らかにされ、注目されている[1]。

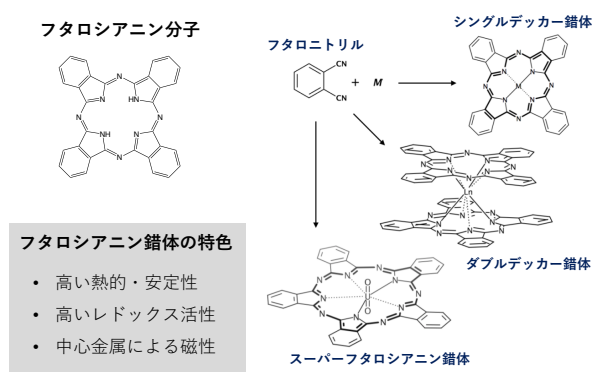


図1：フタロシアニン分子とその金属錯体

フタロシアニン錯体の研究の歴史は長く、特に 3d 遷移金属錯体については、今日までに 1000 件を優に超える非常に多くの研究報告が蓄積されている。4f 希土類金属錯体についても、単分子磁石の発見を契機として、最近急速に報告数が伸びている。ところが、5f アクチノイド錯体については、遷移金属系、希土類金属系に比べると報告件数が 2~3 桁も少ない。その理由としては、アクチノイド元素は全て放射性であり一般的な研究室での取り扱いが困難であることが挙げられる。特に近年は、放射性物質利用のスケール (取り扱い量) の縮小が求められており、従来のモルスケールでの合成に基づく研究の実施は難しい。

5f 電子系のフタロシアニン錯体の研究例は圧倒的に少ないが、3d および 4f 電子系に比べて単純では決してなく、3d 電子系や 4f 電子系とはまた異なる独特の磁性・輸送特性を示す。例えば、金属間化合物の分野では、本来競合するはずの強磁性と超伝導が同一物質内で共存するという稀有な現象が、複数のウラン化合物において報告されている[2]。

理論的アプローチの現状からも 5f 電子系は大いなる可能性を秘めている。5f 電子軌道は、バンド描像が近似の出発点となる 3d 電子と、孤立原子描像が近似の出発点となる 4f 電子の、中間の空間的拡がりを持つ。この特徴のために統一的な理論モデルの構築が困難とされているが、裏を返せば、新奇現象を示す系が眠っている物性物理学・物性化学分野のフロンティア領域であるとも言える。強いスピン軌道相互作用を有するため、スピンと軌道が結びついた高い電子自由度が引き起こす独特の磁性および輸送特性に基づいた現象の発現が期待できると同時に、4f 電子よりは軌道が空間的に拡がっているため、周囲の原子との結合への寄与も期待できる。

フタロシアニン錯体をカウンターアニオンとともに溶解した溶液を電解することで、部分酸化された結晶が得られる。フタロシアニン錯体結晶はもともと π スタッキング方向に伝導性を有するが、部分酸化によって伝導バンドにキャリアを注入する効果が得られるため電気伝導度を大きく上昇させることができる。Fe や Cr を中心金属とした 3d 電子系の研究では、伝導を担う π 電子と磁性を担う 3d 電子のスピン間相関によって、電荷秩序状態が誘起されるという報告がある[3]。希土類元素を中心金属とした 4f 電子系では、 BF_4^- をカウンターアニオンとした錯体結晶で、4f 電子の磁性と伝導の相関を示す輸送特性が報告されている一方[4]、5f 電子系ではウランフタロシアニン錯体についてカウンターアニオンをヨウ素とした 1 例のみの報告にとどまる[5-8]。

2. 研究の目的

本研究では、「スピンと軌道が強く結合した磁性電子が伝導に寄与することで発現するユニークな構造物性の発見」を目標として掲げ、ウランをはじめとしたアクチノイドフタロシアニン錯体のミリモルスケールでの合成方法を確立すること、カウンターアニオンによって部分酸化さ

れた系における構造および磁性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

電気分解法によるミリモルスケールでのウランフタロシアン錯体結晶の合成方法を確立する。カチオン種合成において使用するアニオンには BF_4^- を選択した。得られた微小単結晶について X 線回折実験を行い、結晶構造を同定した。微小試料を用いた磁化測定によって磁気感受率を評価し、配位子場解析から分裂した 5f 電子準位を同定した。さらに、BLYP 密度関数理論に基づいた第一原理計算から、 UPc 錯体およびそのカチオン種 $[\text{UPc}_2][\text{BF}_4]$ の分子構造の最適化を行った。計算には Gaussian09 および Gaussian16 を用いた。

4. 研究成果

(1) UPc_2 錯体およびそのカチオン種 $[\text{UPc}_2][\text{BF}_4]$ の結晶構造

単結晶 X 線回折による結晶構造解析の結果、どちらの物質においても、2つの Pc 分子に U^{4+} イオンが挟まれたサンドイッチ構造が整列した結晶構造をとることが確かめられた。前者の中性錯体では、先行研究による報告 [9, 10] と同様の、サンドイッチ構造が斜めに重なるようにして配列した単斜晶の構造が得られた。一方、後者のカチオン種では、より対称性の高い正方晶の構造 (図 2) をとることが明らかになった。さらに詳細に回折パターンを観察した結果、回折ピークが特徴的なストリーク構造を示すことが判明した (図 3)。これは、結晶構造に規則的な構造の乱れが導入されていることを示している。ストリークを示す Bragg 反射指数には規則性があり、U サイトの寄与を強く受ける指数であることがわかった。最小二乗法による構造精密化から、結晶学的に2種類ある U サイトにおいて、片方ではおよそ 1/3 が、もう片方ではおよそ 2/3 が欠損していることが示唆された。この状況を模式的に示したのが図 2 右であり、Pc 分子にサンドイッチ状に挟まれている U サイトの積層乱れが生じていることが明らかになった。

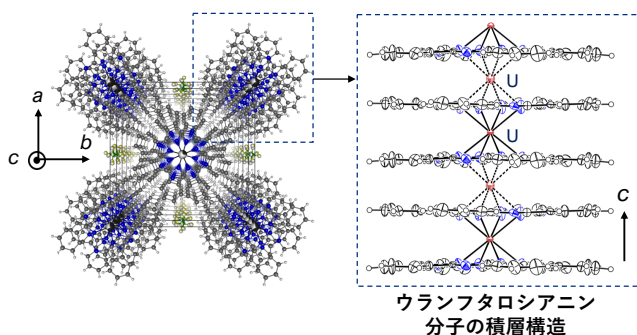


図 2 : $[\text{UPc}_2][\text{BF}_4]$ 錯体の結晶構造

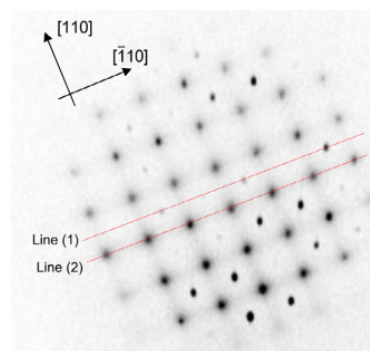


図 3 : $[\text{UPc}_2][\text{BF}_4]$ 錯体の X 線回折パターン

(2) UPc_2 の磁性

中性分子 UPc_2 について、SQUID 磁力計 (Quantum Design 社製 MPMS) を用いた磁化測定を行った。図 4 に磁気感受率の温度依存性を示す。300 K から 2 K までの温度領域において、常磁性的な振る舞いを示し、磁気相転移に対応するような異常はみられなかった。Curie-Weiss 則を用いた現象論的なフィッティングによる解析の結果、Curie 定数 $C = 0.686 \pm 0.013$ K/mol、Weiss 温度 $\theta_w = -4.7 \pm 1.1$ K が得られた。Curie 定数から有効磁気モーメントの大きさを見積もると $2.34 \mu_B/\text{U}$ と、4 価ウランの自由イオンから期待される値 $3.58 \mu_B/\text{U}$ を大きく下回る値が得られた。これは、Pc 分子による配位子場の影響であると考えられる。また、小さな負の値の Weiss 温度は層間距離が大きな U-U 間の弱い反強磁性相互作用を示唆している。

さらに、この磁気感受率に対して 5f 電子の結晶場解析を試みた。パラメータ数が多く、磁気異方性の情報が不足していたため、一意に結晶場準位を決定することはできなかった。しかしながら、 Γ_5 二重項か、 Γ_1 - Γ_2 の 2 つの一重項による擬二重項状態の基底状態が、磁気感受率が低温に向かって鋭く発散的に増大する振る舞いをよく説明することがわかった。

また、磁化の磁場依存性（磁化曲線）の測定も行った結果、9 T まで常磁性的な振る舞いを示し、単分子磁石で見られるような自発磁化成分は観測されなかった。

(3) 第一原理計算による構造最適化

UPc₂ と UPc₂⁺ における U の原子軌道の配置を NBO 法により解析した結果、U の電子配置と価数は両者において計算精度内でほぼ同等であり、陽イオン UPc₂⁺ の 1 電荷は中心金属である U ではなく、Pc 配位子によって担われていることが示唆された。また、BLYP (DFT) 法による構造最適化の結果、中性の UPc₂ とカチオン種 UPc₂⁺ で同様な Pc 環の湾曲が見られた (図 5)。一方、X 線構造解析から実験的に観察された結晶構造においては、このような湾曲は中性分子のみにおいてであり、カチオン種では平面的な構造をとっている。この結果は、湾曲した構造が本来 UPc₂ では安定であるが、カウンターアニオンとともに 3 次元的な結晶にパッキングされる際に、平面構造を取らざるを得なくなることを示唆している。

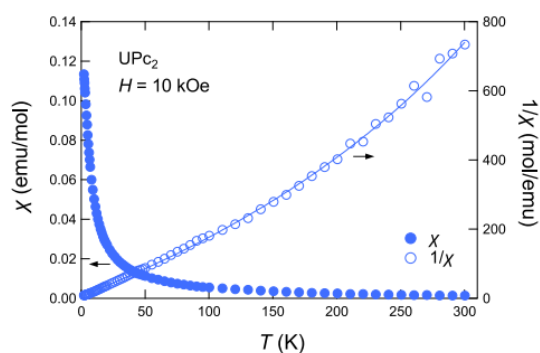


図 4: UPc₂ の磁気感受率の温度依存性

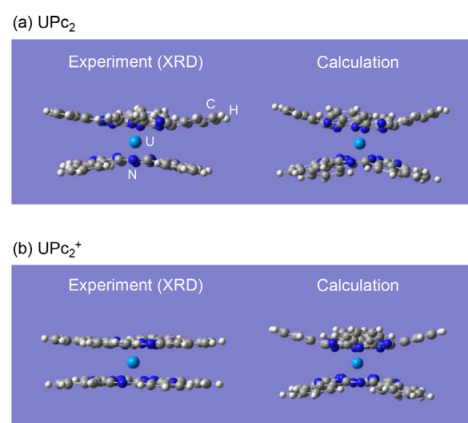


図 5: UPc₂ および UPc₂⁺ の実験で得られた分子構造と第一原理計算で得られた分子構造の比較

参考文献

- [1] N. Ishikawa et al., J. Am. Chem. Soc. 125, 8694 (2003).
- [2] D. Aoki and J. Flouque, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 011003 (2012).
- [3] T. Inabe and N. Hanasaki, Magnetochemistry, 3(2), 18 (2017).
- [4] T. Fukuda et al., Dalton Trans. 46, 12421 (2017).
- [5] F. Lux et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 894 (1969).
- [6] A. Gieren et al., Chem. Commun. 413 (1971).
- [7] I. S. Kirin et al., Zh. Struk. Khim. 15, 486 (1973).
- [8] P. Corbeau et al., J. Electroanal. Chem. 274, 107 (1989).
- [9] I. S. Kirin et al., Zh. Struk. Khim. 15, 486 (1973).
- [10] A. Gieren et al., Chem. Commun, 413 (1971).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tabata Chihiro, Watanabe Hirohito, Shirasaki Kenji, Sunaga Ayaki, Fukuda Takamitsu, Li Dexin, Yamamura Tomoo	4. 巻 1277
2. 論文標題 Crystallographic and/or magnetic properties of neutral and cationic uranium(IV) sandwiched phthalocyanine complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 134870 ~ 134870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2022.134870	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 Tabata Chihiro, Kon Fusako, Ota Kyugo, Hibino Ruo, Matsumoto Yuji, Amitsuka Hiroshi, Nakao Hironori, Haga Yoshinori, Kaneko Koji	4. 巻 109
2. 論文標題 Magnetic order in honeycomb layered U ₂ Pt ₆ Ga ₁₅ studied by resonant x-ray and neutron scattering	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 134403~134403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.109.134403	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 Tabata Chihiro, Shirasaki Kenji, Sunaga Ayaki, Sakai Hironori, Li Dexin, Konaka Mariko, Yamamura Tomoo	4. 巻 23
2. 論文標題 Supercritical hydrothermal synthesis of UO _{2+x} : Stoichiometry, crystal shape and size, and homogeneity observed using ²³ Na-NMR on (U, Na)O _{2+x}	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 8660 ~ 8672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00996F	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 Sunaga Ayaki, Tabata Chihiro, Yamamura Tomoo	4. 巻 126
2. 論文標題 Linearity and Chemical Bond of UO ₂₂₊ Revisited: A Comparison Study with UN ₂ and UE ₂₂₊ (E = S, Se, and Te) Based on Relativistic Calculations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 8606 ~ 8617
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c05216	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 Tabata Chihiro, Shirasaki Kenji, Sakai Hironori, Sunaga Ayaki, Li Dexin, Konaka Mariko, Yamamura Tomoo	4. 巻 24
2. 論文標題 Influence of additives on low-temperature hydrothermal synthesis of UO_2 and ThO_2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3637 ~ 3648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ce00278g	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 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Chihiro Tabata
2. 発表標題 Magnetic Order in Honeycomb Layered $U_2Pt_6Ga_{15}$ Studied by Resonant X-ray Scattering
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Chihiro Tabata
2. 発表標題 Resonant X-ray Scattering Study of 5f-electrons in uranium intermetallics
3. 学会等名 International workshop on Microscopic Properties of Quantum Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田端千紘
2. 発表標題 放射光・中性子の相補利用によるアシンメトリ量子の観測
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田端千紘
2. 発表標題 ウランフタロシアニン錯体の結晶構造と磁性
3. 学会等名 大洗・アルファ合同研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chihiro Tabata
2. 発表標題 Magnetic toroidal order of UNi4B studied by resonant X-ray scattering
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chihiro Tabata
2. 発表標題 Resonant X-ray Scattering Study of the Nonmagnetic Order of 5f Electrons in a Pseudo-Kagome Layered System URhSn
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------	---------