

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550076

研究課題名(和文)立方対称単一分子磁石のスピン基底状態の解明

研究課題名(英文)Studies on Spin Ground States of Cubic-Symmetry Single-Molecule Magnets

研究代表者

中野 元裕 (Nakano, Motohiro)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00212093

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、極性をもつベクトル量である「分子スピン」が、立方対称のような高い対称性をもつ「単一分子磁石」分子にいかにか収容されているのかを理解し、その磁気異方性の起源を解明するために、非弾性中性子散乱によって、スピン基底状態と励起状態のエネルギー準位を決定し、分子スピンの磁気異方性プロファイルに関する知見を得ることを最終的な目的とした。とくに、モデルハミルトニアンに基づくスピン準位のシミュレーションにおいては、磁気異方性ポテンシャル曲面上の等価な極小点と同数の擬縮重したスピン副準位からなるスピン基底準位が得られ、このスピン副準位群がスピン多重度の変化に伴う周期的な挙動を示すことを明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：Recently several cube-shaped single-molecule magnets (SMM) were reported, most of which have exact cubic symmetry (O_h). The magnetic anisotropy in conventional SMMs is uniaxial and incompatible with higher point symmetry like O_h . The highly degenerate spin ground states are studied based on the classical vector picture and the giant-spin approximation. Giant spin ground states in cube-shaped SMMs were subjected to O_h quartic anisotropy, and eight or six lowest levels, which correspond to a set of equivalent classical stable directions, are well-isolated by an energy gap growing as $\sim S^4$. Fine-splitting patterns of lowest levels showed longer-period modulations with increasing $2S+1$, in addition to odd-even effect expected for Kramers/non-Kramers ground states. These splittings should correspond to tunnel splitting of semiclassical giant spins trapped in the anisotropy wells.

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：単一分子磁石 スピンハミルトニアン 磁気異方性 高対称性分子 常磁性多核錯体 トンネル分裂

1. 研究開始当初の背景

単一分子磁石 (single-molecule magnet, SMM) は 1990 年代に入って発見された興味深い磁性体である。従来、磁気記録に必要とされる高い保磁力は磁性体の「結晶」特有の磁気異方性に起因するものと考えられていたが、単一分子磁石の発見はこの常識をくつがえし、ナノスケールの「単一分子」が(低温という条件付きではあるが)磁気記録の長期保存に十分な磁気異方性をもちうることを明らかにした。分子レベルの記憶素子が実現されれば磁気記録装置の情報密度の飛躍的な向上が期待されることから、実用上の問題点とされる動作温度の向上や量子効果による磁化反転のメカニズムの解明などに多くの研究グループが精力的に取り組んでいる。

現在までに知られている単一分子磁石はマンガン 12 核錯体など、そのほとんどが常磁性の遷移金属多核錯体で、いずれも錯体分子の基底状態が大きな分子スピン S をもっており、また容易軸型の大きな磁気異方性 (negative D) をもっている。そのため、分子スピンの反転するためには高いエネルギー障壁を乗り越えていく必要があり、十分な熱エネルギーのない低温では磁化反転が阻害され、1 分子で永久磁石化する。このような単一分子磁石の重要な特徴は、分子が円盤状もしくはラグビーボール状といった特定の軸対称性を有しており、N 極・S 極の磁極が分子のどの位置に局在しているのか、一意的に指定できるという点である。

ところが、最近になって、このような単一分子磁石の常識を破るような錯体がいくつか報告されるようになった。そのひとつが、J. R. Long らによって合成された鉄 8 核・銅 6 核からなるヘテロ 14 核錯体である。[S. Wang, J. R. Long *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 5940 (2004).]

この錯体は、等軸晶系 *Immm* に属する結晶構造をもち、分子自身も完全な立方体の形状をもつ。立方体の頂点には Fe イオンが、面心位置に Cu イオンが位置しており、これらが強磁性的に相互作用して $S = 7$ という大きな分子スピンを形成している。この分子は極めて等方的な構造をもつことから、なぜ単一分子磁石として振る舞うのか、未だ十分に解明されていない。このような高対称性単一分子磁石の磁気異方性がどのようなプロファイルをもち、また磁化反転エネルギー障壁をどのように与えるのかは、極めて興味深い問題である。

2. 研究の目的

本研究では、立方対称のような高い対称性をもつ単一分子磁石の磁気異方性の起源を解明するために、理論計算を行うとともに、実験的に非弾性中性子分光によって、スピン基底状態と励起状態のエネルギー準位を決

定し、分子スピンの磁気異方性プロファイルに関する知見を得ることを目的とした。

単一分子磁石のスピン準位を調べる際には、高周波電子常磁性共鳴 (HF-EPR) が多用されるが、分子のどの方向から磁場を印加するか決められる単結晶試料では、この方法は非常に強力な手段となる。その一方、粉末試料に対しては、多くの仮定を設けてシミュレーションを行ってゼロ磁場のエネルギースペクトルを推定する必要があり、不確定さに悩まされることが多い。本研究の高対称性単一分子磁石のように、正確にスピン準位を決定する必要のあるケースでは、磁場を印加することなくスピン準位を決定できる非弾性中性子散乱が最適の選択となる。

本研究では、立方対称をもつ $[(\text{HBpz}_3)\text{Fe}(\text{CN})_3]_8\text{Cu}_6^{4+}$ 錯体およびその類縁体を主に対象とした。この分子の構成イオンのうち Cu(II) は大きな異方性をもたないので、磁気異方性は分子の頂点に存在する低スピン Fe(III) イオンが担っている。Fe(III) イオンの配位環境は、立方体分子の体対角線方向を 3 回軸とするようにトリスピラゾリルホウ酸アニオン $\text{HB}(\text{pz})_3^-$ と 3 個の CN^- 配位子が囲んでおり、その結果、この 3 回軸方向に大きな磁気モーメントを発生するような異方性を有している。通常単一分子磁石が分子上に固定された座標系に対しスピンは上下のいずれかの方向をとる「双安定性」をもつのと対照的に、この分子では、4 本の体対角線それぞれ毎に 2 方向の都合 8 方向がスピンの安定配向になる「8 重安定性」を発現する可能性もある。そのような系は現在まで知られていないが、分子の高い対称性が磁気異方性テンソルの 2 次の項を相殺し 4 次以上の項が支配的となる条件下で、単一分子磁石のような高いスピン多重度 ($S = 7$ の場合、15 重縮退) をもつ化学種であれば実現しうる。

3. 研究の方法

(1) 実験的研究

高対称性単一分子磁石の合成にあたって、錯体分子に含まれるキャッピング配位子、トリスピラゾリルホウ酸アニオン $\text{HB}(\text{pz})_3^-$ は中性子散乱実験に致命的な影響を与える「ホウ素」原子を含んでいる。これは、ホウ素核が中性子を高い確率で吸収することによる。また、配位子上に存在する水素原子も非干渉性散乱断面積が極めて大きいため、中性子散乱実験で分子スピンのダイナミクスを研究する際に悪影響を及ぼすことが知られている。そこで本研究では、この配位子を、同様の配位環境を与える非ホウ素系三座配位子、トリスピラゾリルメタン誘導体 $\text{R-C}(\text{pz})_3$ と置き換え、さらにあらかじめ重水素化することで対処を試みた。重水素化は、高圧マイクロリアクター (オーエムラボテック MMS-200 型)

を利用し水熱条件下 (250°C, 4 MPa) で配位子軽水素化体を重水 D_2O と反応させることで行った。錯体の合成については、立方体型多核錯体分子の頂点となる単核錯体の大量合成を行い充分量の化合物を得たが、これを構成要素とする多核錯体を合成するには文献に従い拡散法による結晶成長過程を採用した。

(2) 理論的研究

シミュレーションプログラムは FORTRAN 言語で開発し、実績ある汎用対角化ライブラリー (LAPACK) を利用した。大規模な計算を高速で処理する必要があるため、要求設備である科学技術計算用ワークステーション (Hewlett-Packard Z800 型) を用いた。

4. 研究成果

(1) 高対称性単一分子磁石の重水素化と非弾性中性子散乱によるスピン準位の決定

単一分子磁石重水素化体の合成にあたっては、重水素化配位子の合成には成功したもの、目的多核錯体の単離の過程で困難に遭遇し充分な結果が得られなかった。

そこで、非弾性中性子散乱実験に際しては、やはり興味をもたれる希土類単一分子磁石を対象に変更し、ゼロ磁場分裂準位の決定を行うとともに、準弾性散乱による磁気緩和の検出にも成功した。[発表論文リスト(14), (15)]

(2) スピン副準位の数値計算

近年、報告例のある八面体群 O_h や四面体群 T_d のような立方対称を有する単一分子磁石分子では、各分子軸は3重縮重の既約表現 T に属するため、特定の磁化容易軸を選ぶことが困難である。多核錯体を形成する個々の金属イオンが異方的であったとしても互いに相殺しあう結果、分子としての2次の異方性項は消失する。もちろん分子がわずかに変形して対称性が低下している可能性は否定できないが、対称性を保ちつつ生き残れるのは4次の項 $\hat{H}_{\text{aniso}} = K \cdot (\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4)$ 、あるいはそれより高次の異方性のみである。この項は、スピン演算子を古典ベクトルと見なして異方性エネルギープロファイルを描くと、 $K > 0$ のとき球面極座標上で8つの等価な極小 (立方体の体対角線方向に対応) を、 $K < 0$ のとき6つの等価な極小 (立方体の面心方向に対応) をもつことから、通常の単一分子磁石のもつ磁気的安定性に対して、立方対称場におかれた分子磁石は「多重安定性」(8重もしくは6重) を発現する可能性があることが判る。本研究では、巨大単一スピン近似された単一分子磁石が4次の磁気異方性 K の下でどのようなスピン準位分裂を示すか、スピン多重度 $M_S = 2S + 1$ を変化させながら評価することにより、立方対称をもつ分子磁石の

極めて特徴的な挙動を明らかにすることができた。

数値計算でモデルハミルトニアンを対角化するプログラムコードを開発し、シミュレーションを行ったところ、スピン多重度の増大にしたがって $K > 0$ のときには8本、 $K < 0$ のときには6本の副準位が擬縮重した基底状態を与え、他の準位との間にはっきりとしたエネルギーギャップをもつことが判った。 $M_S = 80$ 程度までの計算結果によると、このエネルギーギャップは概ね $E_g(K > 0) \sim 0.0022K(2S + 1)^{3.462}$ および $E_g(K < 0) \sim -0.0107K(2S + 1)^{3.207}$ と、 S^4 より若干弱い依存性を示した。一方、擬縮重した基底状態は、古典的には異方性エネルギーの等価な極小方向に対応するが、エネルギー障壁の高さが有限であるためトンネル分裂している。トンネル分裂幅は平均的には $\Delta E(K > 0) \sim 0.0447KS^4 \exp[-0.11922(2S + 1)]$ および $\Delta E(K < 0) \sim -0.138KS^4 \exp[-0.28158(2S + 1)]$ のような変化 (図 1) を示し、スピン多重度の増大に伴って急速に古典極限に接近していく ($\Delta E \rightarrow 0$) こと、また $K > 0$ のときに量子効果がより顕著となることが判った。

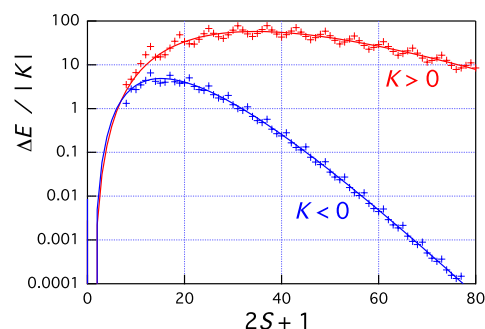


図 1. トンネル分裂幅のスピン多重度依存性

また、さらに詳細にこのトンネル分裂挙動を見てみると、スピン多重度の変化に伴う周期的なパターンを示していることが明らかとなった。 $K > 0$ のときには周期6、 $K < 0$ のときには周期8をもって図2のようなパターンを繰り返している。図1のエネルギーギャップにもこの周期的変化を見てとることができる。表1にトンネル分裂準位の群論的分類を示したが、半奇数スピン (偶数多重度) の場合には Kramers 縮重のため、分裂パターンが E 対称種および G 対称種のみからなる点の特徴的である。整数スピン (奇数多重度) の場合にも、高い対称性を反映して最低準位にまだ縮重を許すものが見られ、極低温でこの縮重に基づく残余エントロピーがどのように解消されるのか、興味をもたれる。

表 1. トンネル分裂準位の既約表現

$(2S + 1) \bmod 6$	irrep. ($K > 0$)
0	$E + G + E$
1	$A + T + T + A$
2	$E + G + E$
3	$T + E + T$
4	$G + G$
5	$T + E + T$

$(2S + 1) \bmod 8$	irrep. ($K < 0$)
0	$E + G$
1	$A + T + E$
2	$E + G$
3	$T + T$
4	$G + E$
5	$E + T + A$
6	$G + E$
7	$T + T$

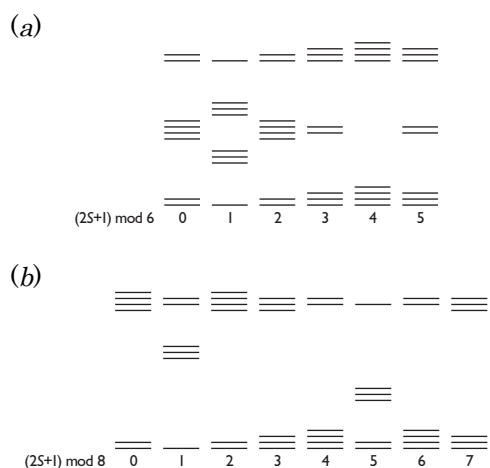


図 2. 立方対称環境における基底スピン準位のトンネル分裂様式. (a), $K > 0$; (b), $K < 0$.

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 19 件) 全て査読有

(1) 誘電応答と磁場応答でみたマンガン(III)スピントロニクス錯体の相転移挙動, 中野 元裕, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **58**, 6-19 (2011).
DOI: 10.4019/bjscc.58.6

(2) Magnetic Properties of Cobalt(II / III) Complexes with Sulfur-Scorpionate Ligands, H.

Baba and M. Nakano, *Polyhedron* **30**(18), 3182-3185 (2011).

DOI: 10.1016/j.poly.2011.03.037

(3) Crystal Packing Effects within $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$ Single-Molecule Magnets: Controlling Intermolecular Antiferromagnetic Interactions, C.-I. Yang, K.-H. Cheng, S.-P. Hung, M. Nakano, and H.-L. Tsai, *Polyhedron* **30**(18), 3272-3278 (2011).

DOI: 10.1016/j.poly.2011.05.030

(4) Magnetic Anisotropies in Paramagnetic Polynuclear Metal Complexes, M. Nakano and H. Oshio, *Chem. Soc. Rev.* **40**(6), 3239-3248 (2011).
DOI: 10.1039/c0cs00223b

(5) Magnetic and Spectroscopic Characterizations of High-Spin Cobalt(II) Complex with Soft-Scorpionate Ligand, H. Baba and M. Nakano, *Inorg. Chem. Commun.* **17**, 177-179 (2012).

DOI: 10.1016/j.inoche.2012.01.003

(6) Magnetic Field-Induced Spin-Crossover Transition in $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy, J. L. Her, Y. H. Matsuda, M. Nakano, Y. Niwa, and Y. Inada, *J. Appl. Phys.* **111**, 053921 (2012).

DOI: 10.1063/1.3691608

(7) Correlation between Slow Magnetic Relaxation and the Coordination Structures of a Family of Linear Trinuclear

Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) Complexes (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb), M. Maeda, S. Hino, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, and T. Kajiwara, *Dalton Trans.* **41**, 13640-13648 (2012).

DOI: 10.1039/c2dt31399e

(8) Observation of Two Types of Magnetization Relaxation in a Weakly Correlated Antiferromagnetic Chain of Mn^{III}_2 Single-Molecule Magnets, H. Miyasaka, A. Saitoh, and M. Nakano, *Dalton Trans.* **41**, 13691-13696 (2012).

DOI: 10.1039/c2dt31444d

(9) A Luminescent Single-Molecule Magnet: Observation of Magnetic Anisotropy Using Emission as a Probe, K. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Kataoka, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Nakano, T. Yamamura, and T. Kajiwara, *Dalton Trans.* **42**, 1987-1990 (2013).

DOI: 10.1039/c2dt32785f

(10) Copper Complexes of the Non-Innocent β -Diketiminato Ligand Containing Phenol Groups, J. Takaichi, K. Ohkubo, H. Sugimoto, M. Nakano, D. Usa, H. Maekawa, N. Fujieda, N.

Nishiwaki, S. Seki, S. Fukuzumi, and S. Itoh, *Dalton Trans.* **42**, 2438-2444 (2013).
DOI: 10.1039/c2dt32413j

(11) Linear Trinuclear Zn(II)–Ce(III)–Zn(II) Complex Which Behaves as a Single-Molecule Magnet, S. Hino, M. Maeda, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, H. Nojiri, M. Kofu, O. Yamamuro, and T. Kajiwara, *Dalton Trans.* **42**, 2683-2686 (2013).
DOI: 10.1039/c2dt32812g

(12) High-Field Optical Spectroscopy of the Spin-Crossover Complex [Mn^{III}(taa)], Y. Sawada, S. Kimura, K. Watanabe, and M. Nakano, *J. Low Temp. Phys.* **170**, 424-429 (2013).
DOI: 10.1007/s10909-012-0750-0

(13) SMM Behavior Observed in Ce(III)Zn(II)₂ Linear Trinuclear Complex, S. Hino, M. Maeda, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, and T. Kajiwara, *Chem. Lett.* **42**, 1276–1278 (2013).
DOI: 10.1246/cl.130602

(14) Hyperfine Structure of Magnetic Excitations in a Tb-Based Single-Molecule Magnet Studied by High-Resolution Neutron Spectroscopy, M. Kofu, O. Yamamuro, T. Kajiwara, Y. Yoshimura, M. Nakano, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, and Y. Inamura, *Phys. Rev. B* **88**, 064405 (2013).
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.064405

(15) Magnetic Relaxations in a Tb-Based Single Molecule Magnet Studied by Quasielastic Neutron Scattering, M. Kofu, T. Kajiwara, J. S. Gardner, G. G. Simeoni, M. Tyagi, A. Faraone, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, M. Nakano, and O. Yamamuro, *Chem. Phys.* **427**(12), 147–152 (2013).
DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.10.004

(16) Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Discrete Cyano-Bridged Heterodinuclear Complexes Composed of Mn^{III}(salen)-Type Complex and M^{III}(CN)₆ Anion (M^{III} = Fe, Mn, and Cr), R. Ishikawa, M. Nakano, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *Polyhedron* **64**(12), 346–351 (2013).
DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.012

(17) Update 1 of: Calorimetric Investigation of Phase Transitions Occurring in Molecule-based Magnets, M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano, and Y. Miyazaki, *Chem. Rev.* **113**, PR41-PR122 (2013).
DOI: 10.1021/cr300156s

(18) Ferromagnetic Interaction and Slow Magnetic Relaxation in a Co₃ Cluster-Based Three-Dimensional

Framework, B.-Y. Wu, C.-I. Yang, M. Nakano, and G.-H. Lee, *Dalton Trans.* **43**, 47-50 (2014).
DOI: 10.1039/C3DT51997J

(19) A Semi-Flexible Aminotriazine-Based Bis-methylpyridine Ligand for the Design of Nickel(II) Spin Clusters, Y.-W. Tzeng, C.-J. Lin, M. Nakano, C.-I. Yang, W.-L. Wan, and L.-L. Lai, *Dalton Trans.* **43**, 3044-3047 (2014).
DOI: 10.1039/C3DT52903G

[学会発表] (計 1 件)

Motohiro Nakano, Degeneracy Lifting of Spin Ground States in Cubic-Symmetry Single-Molecule Magnets, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012), 2012 年 10 月 07 日~2012 年 10 月 11 日 (Orlando, U.S.A.).

[図書] (計 1 件)

大塩寛紀編、「金属錯体の機器分析 (下)」
錯体化学会選書 (三共出版、2012) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 元裕 (NAKANO MOTOHIRO)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 : 00212093