

研究課題別評価

1. 研究課題名 :二元金属集積体の異成分挿入による磁気光学特性の制御

2. 研究者氏名 :大場 正昭

3. 研究のねらい :

金属錯体や有機ラジカルなどの分子を基に合成した磁性体は、一般の合金や金属酸化物磁性体と区別して「分子磁性体」と呼ばれている。無機イオンと有機分子のハイブリッド体である金属錯体をモジュールとした分子磁性体は、立体構造・電子構造の合理的設計、組成や相互作用の制御が可能である。さらに結晶性の磁性体を「有色透明磁性体」と見なすことができ、いわゆる磁石の性質の他に、磁化によって偏光応答性が変化する磁気光学効果が期待される。本研究では、構造秩序を有する有色透明磁性体に反磁性成分を挿入し、磁気秩序状態から磁氣的無秩序状態を作り上げ、マクロの構造秩序を保持したままで磁気中心配列を無秩序化して磁区を分断することによりバルクの磁気特性及び磁気光学特性の制御を提案した。高機能性磁気光学材料開発を目指して、反磁性成分挿入による組成変化と磁性の相関を検証し、磁気相転移現象の定性的理解、並びに構成成分の多元化や外場摂動による磁気及び磁気光学特性の制御を試みた。

4. 研究結果 :

(1)反磁性成分挿入による三元金属集積体の磁気及び磁気光学特性

強磁性を示す二次元 Fe(III)Ni(II) 集積体の Fe(III) のサイトを反磁性の Co(III) に部分的に置き換えることで、 $\text{Fe(III)}_x\text{Co(III)}_{1-x}\text{Ni(II)}$ 三元金属集積体を合成し、磁区の分断による磁気及び磁気光学特性の制御を試みた。 Co(III) の割合を $x = 0$ から 1 まで変化させ、全ての割合における単結晶 X線構造解析、IR、磁気測定の結果から、 Co(III) が同一の構造を保持したままで二次元構造内に平均分散されていることを確認した。

磁気特性においては、 Co(III) の比率の増加とともに磁区構造が分断された結果、磁気相転移温度 T_c の低下及び交流磁化のピークの尖鋭化が観測された。バルクの磁気挙動は Co(III) の増加に伴い、強磁性 - スピングラス - 常磁性と変化した。自発磁化の消滅する臨界点は、 $x = 0.76$ と見積もられた。二次元格子系のボンドパーコレーションによる理論的臨界値は $x = 0.5$ であるが、この系は二次元格子内に常磁性の Ni(II) が常に存在しているために、臨界値が上がったものと解釈した。

磁気光学特性においては Co(III) の挿入により、反磁性成分の増加と磁区の分断による磁化の減少と吸光係数の大きな Fe-CN の LMCT の減少のため、ファラデー楕円率は著しく減少した。 $x = 1.00$ のファラデー楕円率の最大値は、 $x = 0.00$ と比べて一万分の一以下となった。

Co(III) の挿入による磁気及び磁気光学特性の変

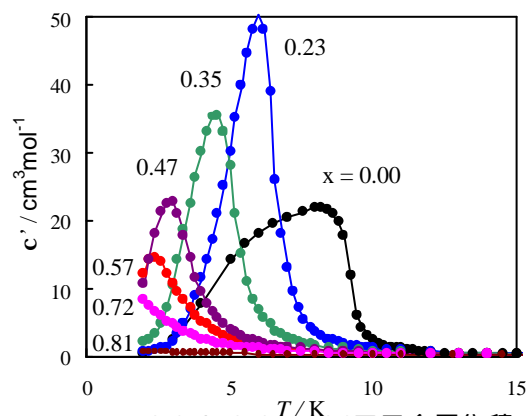


Fig. 1 $\text{Fe(III)}_x\text{Co(III)}_{1-x}\text{Ni(II)}$ 三元金属集積体の c' vs. T プロット

化は確認できたが、 T_c が低いため、クライオスタットの最低到達温度 6.0 K では磁場依存などのデータが取れず、スピングラス的挙動を示す領域での外場応答性など詳細な検討については課題が残った。

(2) 脱水 / 吸湿による磁気及び磁気光学特性変換

二次元グリッド型 Fe(III)Ni(II) 集積体のシート間に存在する格子水の除去により、バルクの磁性を強磁性からメタ磁性 (反強磁性) へと変換した。TGA, XRD, IR より加熱脱水処理により二次元グリッド構造は保持されたまま、脱水によりシート間距離が縮むことを確認した。この脱水による磁気変換に対応して、脱水後はファラデー楕円率の強度が3桁以上減少した。

一次元鎖が配位水と水素結合で連結した構造を形成している擬二次元型 Fe(III)Ni(II) 集積体では、加熱処理により配位水が外れ新たな結合を形成し二次元グリッド構造へと変化することを TGA, XRD, IR より確認した。この構造変化により、バルクの磁性はメタ磁性から強磁性へと変化した。またファラデー楕円率においては、脱水後は磁化の増加を反映した強度の増加に加えて、Fe(III) 周りの配位環境の変化を反映した符合の反転も観測された。脱水サンプルは、容易に吸湿して初期状態に戻った。分子磁性体の柔軟な構造を利用して、脱水 / 吸湿による磁気及び磁気光学特性の可逆的変換が達成できた。

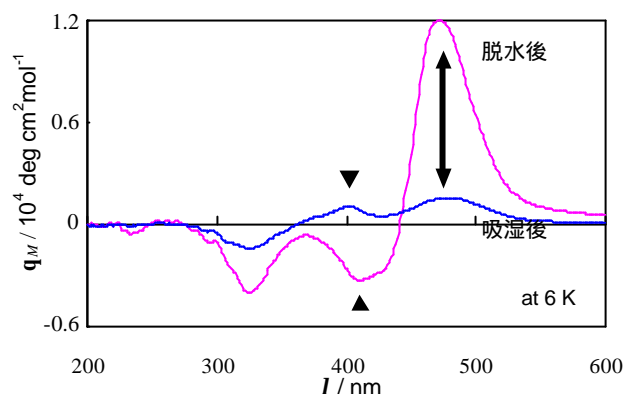


Fig. 2 脱水/吸湿によるファラデースペクトルの可逆的変換

(3) 圧力による磁気及び磁気光学特性変換

二次元グリッド型 Fe(III)Ni(II) 集積体を用いて、圧力によるシート間距離 (シート間相互作用) の変化をトリガーとする磁気特性制御を検討した。クランプ式圧力セルを用いて静水圧をかけることで、6 kbar 付近から磁化曲線に変曲点が現れ、9 kbar ではほぼ完全にメタ磁性的挙動へと変化した。圧力を開放すると構造を保持したまま元の強磁性体に戻り、可逆的な磁性変換を達成できた。

メタ磁性へと変化する臨界圧力は、シート間に挿入するアニオンにより構造を調整することで制御できた。三次元 Cr(III)Mn(II) フェリ磁性体を用いた場合は、13.6 kbar までの加圧により T_c が 69 K から 102 K まで上昇した。これは、加圧により架橋金属間距離が縮まり、磁気軌道の重なりが増すことで反強磁性的相互作用が増したことに起因する。今後はダイヤモンドアンビルセルを用いて圧力下で構造を決定し、構造変化と相互作用との相関を調べる。高圧下での磁気光学特性評価に関しては装置の構造上の問題があり、今後の課題として残った。

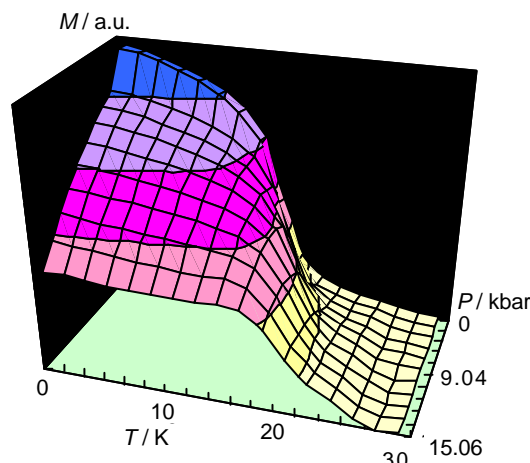


Fig. 3 加圧による磁気特性変換

(4) 新規 M(II)Ln(III)M'(III) 三元金属集積型磁性体

これまでの 3d 金属 (M, M') を用いた磁性系に、磁気異方性が大きく特徴的な f-f 遷移を示

す 4f 金属 (Ln) を挿入して、三元金属集積系への展開を検討した。前駆体として $M_2(II)Ln(III)$ 三核錯体 ($M = Co, Ni, Cu, Zn; Ln(III) = La, Ce, \dots, Yb, Lu$) を系統的に合成し、それを更に集積させることで、一連の $M(II)Ln(III)M'(III)$ 三元金属集積体の系統的合成に成功した。前駆体の磁性評価を踏まえて、集積体の構造決定、磁気及び磁気光学特性評価を行った。三次元型 $Co(II)Ln(III)Cr(III)$ 集積体では、 $Co(II)Cr(III)$ で形成される二次元シート間を $Ln(III)$ が連結しているため、 $Ln(III)$ を換えることでシート間相互作用を制御することができ、その種類によりメタ磁性、フェリ磁性、強磁性が発現した。現在は、 $Ln(III)$ の光学的性質を利用した磁性制御、並びに $M(II)Ln(III)$ 間の相互作用に対する圧力効果を検討している。

(5)キラル磁性体

集積構造内に意図的に光学活性な分子を挿入することで、キラル構造由来の円二色性と磁気由来の磁気円二色性を併せ持つ化合物の合成を目指した。

二次元型 $Fe(III)Ni(II)$ 集積体に 1,2-diaminocyclohexane を挿入して、ラセミ RR-体、SS-体を作り分け構造決定した。全て強磁性を示し、LMCT 由来の吸収帯で大きなファラデー楕円率を示した。キラル体においては、ゼロ磁場下で弱いながらも CD が観測され、両化合物において、その符号は反転した。さらに磁場を印加すると、構造由来の CD が磁気由来の MCD に重なった非対称なスペクトルが得られた。温度を下げていくと、磁化の増加によりファラデー楕円率のみが増加するため、極低温域においては、CD の寄与は観測できなかった。この他にも 1,2-diaminopropane などを用いたキラル磁性体を合成し、磁気及び磁気光学特性を評価した。

キラルな磁性体では円二色性と磁気円二色性に加えて、その交差による磁気不斉二色性 (Magneto-Chiral Dichroism: MChD) の発現が予測されている。しかし、実際に MChD を観測する場合は、光学測定に耐えうる数 mm サイズの安定な単結晶を必要としており、今後は結晶サイズの調整が課題である。

5.自己評価：

本研究では設計性の高い分子磁性体の長所を活かして、様々な化合物を系統的に合成し、その磁気及び磁気光学特性を評価した。合成面では多元スピ集積型分子磁性系への展開、物性面では外場による磁気及び磁気光学特性の制御に成功した。

当初計画による、異成分挿入により磁気及び磁気光学特性を変化させることはできたが、測定温度などの事情で詳細な測定ができず、磁区構造の分断によって生じた磁性相における外場応答性などの評価には課題が残った。統計的解釈については、単純なパーコレーションモデルを適応したレベルでの解析にとどまった。異成分を拡大解釈して、希土類イオンや光学活性有機分子を導入した系では新規化合物群を開拓することができ、それなりの成果を収められたと思う。特に 3d-4f-3d 三元金属集積系は、全ての希土類イオンを用いて数十種類の化合物を系統的に合成・評価することができ、今後有用な基礎的データを蓄積できた。

磁気光学特性評価については、新たに装置を立ち上げノウハウを蓄積して測定技術を上げるのに時間を要したが、媒体を有色透明磁性体とすることで大きなファラデー楕円率の発現、構

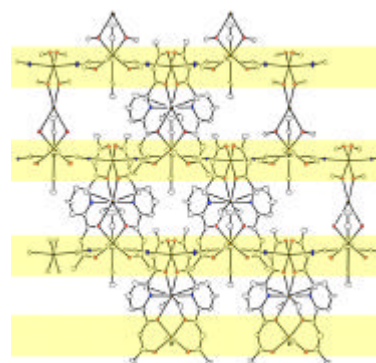


Fig. 4 $Co(II)Cr(III)$ の二次元シートと $Ln(III)$ の交互配列

造変化を伴う磁気変換による、ファラデー楕円率の強度及び符号の変換など、特徴ある結果が得られた。圧力や湿度を外場とすることで磁気及び磁気光学特性の変換と制御も達成できたのは、機能性材料への展開を期待させる結果であると思う。今後は、残った課題を解決しつつ、この3年間で蓄積したデータを踏まえて、光や電場を外部摂動とした磁気及び磁気光学特性変換へと展開していく。

6. 研究総括の見解：

構造秩序を持つ有色透明磁性体に反磁性成分を挿入して磁気秩序状態から磁氣的無秩序状態を作り上げ、マクロの構造秩序を保持したままでバルクの磁気特性及び磁気光学特性の制御を行おうという極めて挑戦的な研究であった。測定温度などの事情で詳細な測定が遅れ、また新たな装置の立ち上げに時間を要したが、当初計画による異成分挿入により磁気及び磁気光学特性を変化させることができ、大きなファラデー楕円率の発現などで特徴ある結果が得られたことは高く評価できる。目標とする高機能性磁気光学材料開発にはまだ残された課題はあるものの、組成と磁性の相関を検証し、磁気相転移現象を定性的に理解して、構成成分の多元化や外場摂動によって磁気及び磁気光学特性の制御に成功していることから、今後世界的に高い評価を得るようになると思われる。

7. 主な論文等：

論文

1. A Three-dimensional Ferrimagnet with a High Magnetic Transition Temperature (T_C) of 53 K Based on a Chiral Molecule, K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. ?kawa, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 4242 (2001).
2. Three-Dimensional Bimetallic Ferrimagnets $[Mn(L)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ and Relevance to a Prussian Blue Analogue $Mn_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$, N. Usuki, M. Yamada, M. Ohba, H. ?kawa, *J. Solid State Chem.*, 159, 328 (2001).
3. Structures and Magnetism of Cyanide-Bridged Bimetallic Compounds: Design and Complex-Based Magnetic Materials, H. ?kawa, M. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 1191 (2002).
4. Magneto-optical Properties of Two-dimensional Cyanide-Bridged $M^{III}Ni^{II}$ Bimetallic Assemblies ($M = Fe, Co$), M. Ohba, T. Iwamoto, H. ?kawa, *Chem. Lett*, 1046 (2002).
5. A Bimetallic Magnetic System Exhibiting Reversible Ferromagnetism/Metamagnetism Modulation, N. Usuki, M. Ohba, H. ?kawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 1693 (2002).
6. New 3-D Bimetallic Magnetic Compounds, $[Ni(dipn)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 7H_2O$, M. Ohba, M. Yamada, N. Usuki, H. ?kawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 379, 241 (2002).
7. Synthesis and Characterization of a Tetrahedral and Octahedral Cobalt(II) Alternate Chain Complex, H. Kumagai, M. Ohba, K. Inoue, ?kawa, *Chem. Lett*, 1006 (2002)
8. Structure and Magnetism of a Trinuclear $Cu^{II}Gd^{III}Cu^{II}$ Complex Derived from One-pot Reaction with 2,6-di(acetoacetyl)pyridine, T. Shiga, M. Ohba, H. ?kawa, *Inorg. Chem. Commun.*, 6, 15 (2003)
9. Structure and Magnetic Properties of a Chiral Two-dimensional Ferrimagnet with T_C of 38 K, K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. ?kawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4810 (2003)
10. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Linear $Cu(II)Cu(II)Gd(III)$ Complex, M. Ohba,

- N. Ohtsubo, T. Shiga, M. Sakamoto, H. ?kawa, Polyhedron, 22, 1905 (2003).
11. Hydrothermal synthesis, crystal structure and characterization of a new hexanuclear cobalt(II) complex comprised of octahedral and tetrahedral cobalt ions, H. Kumagai, Y. Oka, S. Kawata, M. Ohba, K. Inoue, M. Kurmoo, H. ?kawa, Polyhedron, 22, 1917 (2003)
 12. A series of Trinuclear $Cu^II Ln^{III} Cu^II$ Complexes Derived from 2,6-Di(acetoacetyl)pyridine: Synthesis, Structure and Magnetism, T. Shiga, M. Ohba, H. ?kawa, Inorg. Chem., in press (2003)
 13. Heterotrinary $M^I-Gd^{III}-M^II$ complexes: structure and magnetism, T. Shiga, M. Ohba, H. ?kawa, Eur. J. Inorg. Chem., to be submitted (2003)
 14. A Novel Three-dimensional Trimetallic Ferrimagnet, $[Co_2Sm(L)_2][Cr(CN)_6]4H_2O$, ($H_2L = 2,6$ -Di(acetoacetyl)pyridine), T. Shiga, M. Ohba, H. ?kawa, Angew. Chem. Int. Ed., to be submitted (2003)

解説記事

1. 分子磁性体の円二色性スペクトル(MCD), 大場正昭, Jasco Report, 45, 33, (2003)
2. シアノ架橋二元金属磁性体, 大場正昭, 大川尚士, 集積型金属錯体の科学, 化学同人, 147 (2003)

招待 依頼講演

1. Magneto-optical Properties of Cyanide-bridged Bimetallic Assemblies, 8th Eurasia Asia Chemical Conference, ハノイ (平成 15年 10月 23日)
2. 私の歩んできた道、特別講演会、福岡県甘木市立秋月小学校 秋月中学校、(平成 15年 11月 17日)
3. シアノ架橋二元金属分子磁性体の可逆的フェロ磁性 / メタ磁性変換、日本化学会第 83春季年会、早稲田大学 (平成 15年 3月 20日)
4. 分子性透明磁性体の合成と磁気および磁気光学特性の研究、日本化学会第 83春季年会、早稲田大学 (平成 15年 3月 18日)
5. 外場応答型分子磁石の合成と磁気及び磁気光学特性、京都大学 21世紀 COE シンポジウム、京都大学 (平成 15年 3月 1日)
6. 金属錯体を用いた透明磁石の合理的合成と磁気及び磁気光学特性、名古屋大学 21世紀 COE シンポジウム、名古屋大学 (平成 15年 1月 11日)
7. 透明磁性体の化学的設計と磁気光学特性、2002年日本化学会西日本大会、九州工業大学 (平成 14年 11月 2日)
8. 二次元型分子磁石の秩序磁性相制御と磁気光学特性、第 52回錯体化学討論会特別シンポジウム、東京大学 (平成 14年 10月 1日)
9. 二次元磁性体における磁気秩序相の可逆的変換、研究会イン沖縄 2002、琉球大学 (平成 14年 4月 26日)
10. シアノ架橋多元金属集積体の磁気相及び磁気光学特性、日本化学会第 81春季年会、早稲

田大 (平成 14年 3月 28日)

11. 多元金属集積型錯体の構造と磁気特性、メスバウアー研究会、福岡 (平成 13年 10月 30日)
12. 分子磁性体設計における磁氣的相互作用と構造の制御、錯体化学若手の会夏の学校、京都 (平成 13年 8月 12日)
13. 3d-3d'-4f 三元金属集積体の構造と磁気特性、研究会イン沖縄 2001、琉球大学 (平成 13年 4月 27日)
14. シアン架橋分子磁性体の磁気相変換と磁気光学特性、Condensed Molecular Materials Seminar、分子研 (平成 13年 2月 15日)
15. シアン架橋 3d-4f-3d' 三元金属集積型錯体の構造と磁気特性、分子研研究会 無機金属化学の展望、分子研 (平成 13年 1月 29日)
16. 3-D Bimetallic Ferro- and Ferrimagnets Extended by Cyanide-Bridge、Pacifichem 2000、ハワイ (平成 12年 12月 17日)
17. 三元金属集積体の磁気特性 秩序及び無秩序系からのアプローチ、特定領域研究「金属集積型錯体」シンポジウム、琉球大学 (平成 12年 11月 11日)

出願特許

1. 圧力応答型磁石およびその製造方法、申請準備中

授賞

1. 日本化学会進歩賞、分子性透明磁性体の合成と磁気および磁気光学特性、平成 15年 3月
2. BCSJ 賞 (日本化学会欧文誌賞)、A Bimetallic Magnetic System Exhibiting Reversible Ferromagnetism/Metamagnetism Modulation、平成 14年 8月
3. 九州大学総長奨励賞、 $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A Three-Dimensional Dimetallic Ferrimagnet ($T_c = 69 \text{ K}$) with a Defective Cubane Unit、平成 13年 3月