

ヘテロメタルナノサイズ分子磁石の機能発現

九州大学先導物質化学研究所 物質基盤化学部門

姜 舜徹

要旨

申請者はこれまでに、電子スピンを持つ金属イオンを、金属間の磁氣的相互作用が期待できるシアノ基で架橋した超分子金属錯体の開発研究を通じて、Fe イオン 42 個からなるナノサイズ分子磁石(Fe_{42} : 磁石の大きさが 90 ボーアの世界最高値を示す)の開発に成功してきた^[1]。本研究では Fe_{42} 核ナノサイズ分子磁石の Fe イオンを Mn イオンや Ni イオンに置換することで新奇機能を発現する新規ヘテロメタル混合原子価ナノサイズ分子磁石の開発を目的として研究を行った。その結果、 $\text{Fe}_{24}\text{Mn}_{18}$ 、 $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{18}$ の新規ナノサイズ分子磁石の合成に成功した。

1. 背景と目的・目標

分子メモリや分子スイッチなど、単一分子に、従来の電子素子の機能を担わせることを目指した分子エレクトロニクスの研究競争が世界的に展開されている。その中でも、ナノメートルサイズの分子一つ一つが強力な磁石としての機能を示す、ナノサイズの分子磁石が実現できれば、従来の常識を越える高密度の磁気記録や超高速な計算機などの開発が可能となる。強力なナノサイズ分子磁石の開発のためには、構成原子中の電子のスピンという小さな磁石の向きをそろえることで、分子一つが大きな磁気モーメントをもつ必要がある。しかしながら、原子を化学結合でつなげた単一分子内では、スピンは互いに打ち消しあうことがほとんどであり、巨大な磁気モーメントをもつナノサイズ分子磁石を人工的に作ることは非常に困難な課題である。

本研究では、ナノサイズ分子磁石(Fe_{42})を基盤として、金属原子が持つスピン、電荷、軌道の自由度を活用し、その電子状態を制御することで、新奇機能を有するナノサイズ分子磁石の開発を目指し研究を行った。具体的には、Fe 以外の金属を 42 核ナノサイズ分子磁石に導入し、異種金属イオンから構成されるヘテロメタル混合原子価状態を生み出すことでその物性制御を試みた。

2. 結果および考察

目的とするヘテロメタルナノサイズ分子磁石は $\text{X}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [$\text{X} = \text{Mn}, \text{Ni}$] と L-ascorbic acid を溶かした水溶液と、錯体配位子 $\text{Li}[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$ ($\text{Tp} = \text{hydrotris}(\text{pyrazolyl})\text{borate}$)、有機配位子 1,3-di(4-pyridyl)propane (dpp) を溶かした水溶液を試験管中で反応させることで立方体結晶として得た(図 1)。得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析及び SQUID による磁化率の温度依存性の測定を行った。

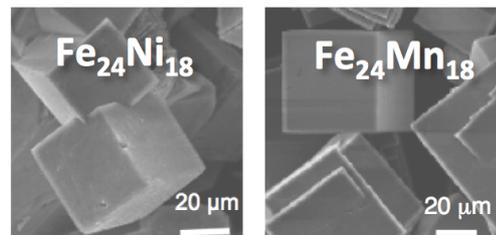


図 1. $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{18}$ 、 $\text{Fe}_{24}\text{Mn}_{18}$ 錯体結晶の SEM 画像

図 2 に $\text{Fe}_{24}\text{X}_{18}$ 錯体 : $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{X}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{X}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{X} = \text{Mn}, \text{Ni}$]の結晶構造図を示す。本錯体はシアノ基により 24 個の Fe イオンと 18 個の X イオン(星型立方八面体の頂点に位置する)が架橋され、計 42 個の金属イオンによる中空状構造をとる球状錯体であり Fe_{42} 核錯体と同型構造である(図 3)。一方で、XPS 測定、メスバウアー測定でそれぞれの金属価数を評価すると、それらの混合原子化状態は Fe_{42} 核錯体 : $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ とは大きく異なっていた。すなわち、 $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{18}$ では Ni イオンは 2 価で固定されており、 $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_{18}\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Ni}^{\text{I}}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ である一方、 $\text{Fe}_{24}\text{Mn}_{18}$ では $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_{18}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_6\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ であった。これは 42 核からなる金属ケージ骨格がとりうる混合原子化状態が、非常に柔軟であることを示している。

$\text{Fe}_{24}\text{Mn}_{18}$ 錯体の磁化率測定では、室温付近の磁化率が $89.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であったものが、低温領域では急激に減少し、シアノ基を介した $\text{Fe}^{\text{III-LS}}$ と $\text{Mn}^{\text{II/III-HS}}$ 間での反強磁性的な相互作用を示すことが示唆された。一方、 $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{18}$ 錯体は Fe_{42} 錯体と同様に強磁性的な相互作用を示し、2K での飽和磁化は $S = 54/2$ を示した(図 4)。

3. まとめと今後の課題

本助成研究では、 Fe_{42} 核ナノサイズ分子磁石の金属イオン置換合成により $\text{Fe}_{24}\text{Mn}_{18}$, $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{18}$ の混合原子化ナノサイズ分子磁石の合成に成功した。

今後は、錯体配位子 $\text{Li}[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$ の Fe イオンを他種金属イオン(A)に置換することで、今回得られた $\text{Fe}_{24}\text{X}_{18}$ 錯体系ではなく $\text{A}_{24}\text{X}_{18}$ 錯体系への合成に展開した新規ナノサイズ分子磁石の合成を実現することで、多様な電子物性を示すナノサイズ分子磁石を実現していく必要がある。

【参考文献】

- [1] S. Kang, H. Zheng, T. Liu, K. Hamachi, S. Kanegawa, K. Sugimoto, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, T. Nakamura, M. L. Baker, H. Nojiri, K. Yoshizawa, C. Duan, O. Sato, *Nature Commun.* 6, 5955 (2015)

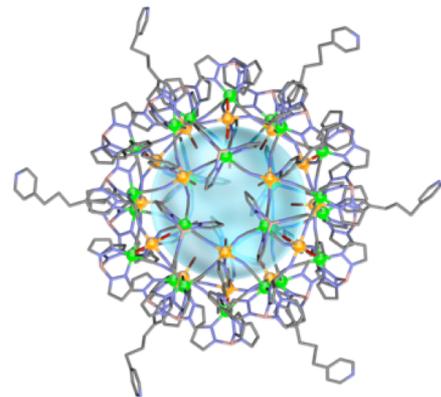


図 2. ナノ空孔を有する $\text{Fe}_{24}\text{X}_{18}$ ナノサイズ分子磁石の構造

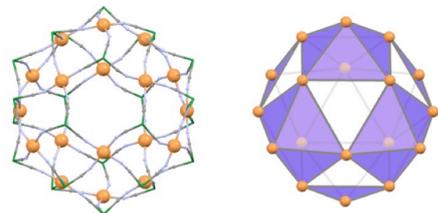


図 3. 星型立方八面体構造(オレンジ色の頂点: Mn, Ni イオン)

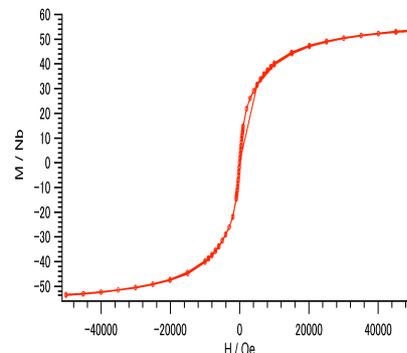


図 4. $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{18}$ ナノサイズ分子磁石の M-H plot