

1. 研究の目的

光、電場、磁場、温度等の外部刺激により物性（磁性、電導性、誘電性、光学特性など）を自由にスイッチングできる新物質の開発が盛んに行われている。外場応答性を有する物質は、スイッチング材料、高密度メモリー材料などへの応用が期待されている。物性を制御する手法としてこれまで用いられてきた一般的な方法は電子移動を利用する手法である。我々は、シアノ架橋錯体を中心に光誘起金属金属間電子移動、金属配位子間電子移動を用いたダイナミック磁性材料を開発してきた。また、もう一つの重要な手法として配位結合の切断、形成による物性制御がある。この手法を応用し、金属錯体クラスターと一次元構造との間を可逆にスイッチすることができれば磁性を劇的に変調することが可能である。実際最近、鉄六核クラスター $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ が固体状態で可逆な高分子化反応を起こし、磁性とキラリティがスイッチすることを見出している（図1）。本研究ではこれらの研究を基礎に、電子移動、及び金属錯体の可逆な高分子化反応を利用した磁性制御を目指して研究を行う。具体的な研究テーマは以下の通りである。

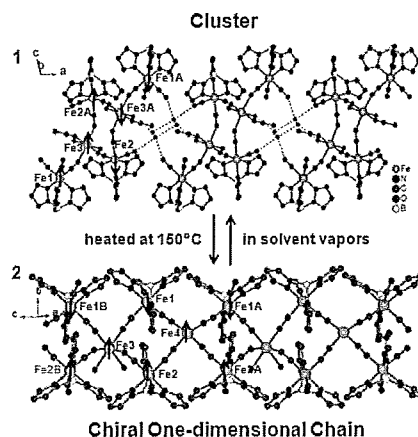


図1 鉄六核クラスターの単結晶-単結晶変換

1) 電子移動、金属錯体の可逆な高分子化反応を利用した磁性変換

- a) 常磁性クラスター-バルク磁石変換
- b) 常磁性クラスター-単分子鎖磁石変換
- c) 常磁性クラスター-マイクロポーラス磁石変換

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

(I) 金属錯体の可逆な高分子化反応を利用した常磁性クラスター-単分子鎖磁石変換

単分子磁石、単一次元鎖磁石が化学、物理学、物質科学分野において注目され盛んに研究が行われている。ナノ磁性材料研究における最近の重要な課題の一つは光、熱、圧力などの外部刺激で磁気特性を制御できる新物質の開発であり、特に光による磁性制御が注目されている。光は簡便かつ高速に物質にアクセスすることができるため分子性物質の磁気特性を制御するための非常に強力な有用なツールである。今回我々は光照射による金属から金属への電荷移動(MMCT)を利用して常磁性クラスター-単分子鎖磁石変換を示すチューナブルな単一次元鎖磁石を作成することを目指して研究を行った。

光応答性単一次元鎖磁石を開発するために、CNによって架橋された $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}$ 二重ジグザグ鎖システムに注目した。これまでもCN架橋型 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}$ 二重ジグザグ鎖システムで単一次元鎖磁石を示す物質は報告されているが、コバルトサイトの配位子場が弱いためにスピン転移を伴う金属間電子移動を示す物質は開発されていない。

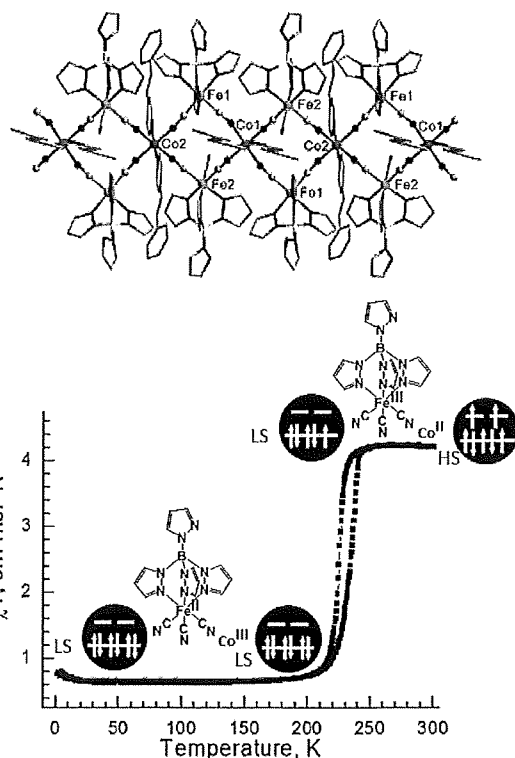
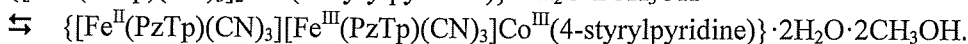
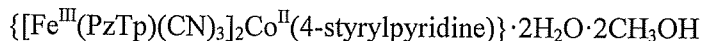


図1. 錯体1の結晶構造(上)と磁性(下)

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

本研究では金属間電子移動を示す物質を開発するために、両端部に窒素を有する棒状配位子を利用し、コバルトが窒素六配位構造を有し一次元鎖同士が棒状配位子により磁気的に分離された構造を持つ物質(錯体 1 : $\{[\text{Fe}(\text{PzTp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(4\text{-styrylpyridine})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$; PzTp = tetrakis(pyrazolyl)borate)を設計した。

錯体 1 は温度変化により Fe-Co 間電子移動を示した。300K から温度を下げると約 230K でヒステリシスを伴う磁化の変化が観測された(図 1)。これは以下の Fe-Co 間電荷移動相転移が起きたことを示している。



錯体 1 に 532nm のレーザー光を照射し鉄-コバルト間電荷移動吸収バンドを励起したところ χT 値の著しい増加が観測された。これは、鉄からコバルトへの電子移動が誘起され $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{III-LS}}$ から $\text{Fe}^{\text{III-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}$ への変化が起きたためである。光照射後加熱すると、準安定状態 ($\text{Fe}^{\text{III-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}$) から最安定状態 ($\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{III-LS}}$) への緩和が誘起され χT 値は約 100K で光照射前の値に重なった。

錯体 1 の光照射後の交流磁化率を測定したところ、実部、虚部共に周波数依存性を示した。この結果は、錯体 1 が光照射により単一次元鎖磁石に変化したことを示している。

(II) $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (錯体 2) の金属金属間電荷移動誘起スピン転移の水分子の脱吸着による制御

$[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (図 2) は 223 K から 123 K へ冷却すると色が赤から暗い緑に変化する。この変化は $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_{4/3}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_{2/3}\text{Co}^{\text{III}}_{2/3}\text{Co}^{\text{II}}_{1/3}(\text{bpe})\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と表現できる。温度をさらに低下させると χT 値は 50K まで一定でその後増加し 9.5K で最大値を示したあと減少した。

$[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の光応答性を調べたところ、5K で 12 時間の光照射により χT 値の著しい増加が観測された。光照射後加熱すると、 χT 値は最初急激に増加し 9.5K で $14.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ に達した。さらに温度を上げると χT 値は徐々に減少して、約 100K で光照射前の値に重なった。一方、 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})$ の χT 値は室温で Fe_2Co ユニットあたり $5.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり、一つの $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ と 2 つの $\text{Fe}^{\text{III-LS}}$ が存在し、大きな軌道角運動量の寄与があることを示した。冷却すると χT 値は増加し 7.5 K で最大値 $30.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ を示した。これは Fe^{III} と Co^{II} 間に強磁性的相互作用が働いていることを示している。温度をさらに低下させると鎖間の反強磁性的相互作用により χT 値は減少した。

$[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})$ 間の変化は結晶水と CN 基の窒素との水素結合の切断・形成を伴っている。この水素結合は金属間電子移動に重要な役割を果たしている。結晶水と CN 基の窒素との水素結合が切れると $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ の酸化還元電位はマイナス側にシフトし、 $\text{Fe}^{\text{II-LS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III-LS}}$ 相を不安定化させ $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II-HS}}$ 相を安定化させる。従って、結晶水が抜け CN が水と水素結合を形成していない $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})$ は $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II-HS}}$ 相が安定で金属間電子移動を示さない。また、脱水した $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})$ を一晩水中に浸すともとの $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の状態に戻り、温度変化による金属間電子移動を示すように変化した。すなわち、 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})$ 間の変化は可逆であった。

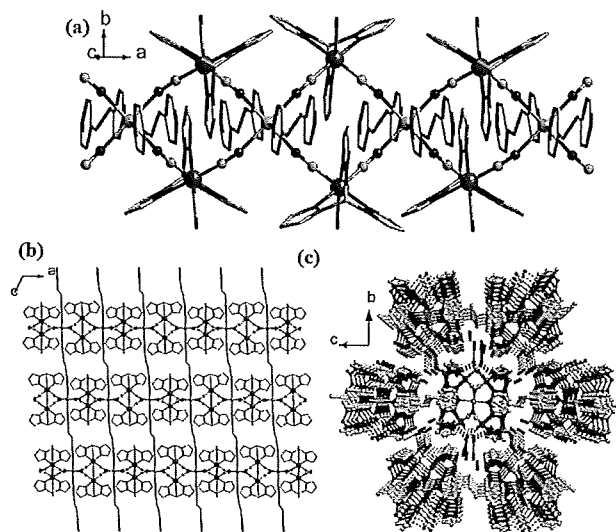


図 2. 錯体 2 の構造。Fe : 緑, Co : オレンジ, N : 青, O : 赤, C : 灰, B : 黄。

3. 研究の結論、今後の課題

研究の結論：近年、単一分子、単一分子鎖で磁気ヒステリシスを示すナノ磁性体の開発が盛んに行われている。単一分子磁石、単一分子鎖磁石はナノスケールでの記録が可能であり、高密度記録材料開発への応用が期待されている。本研究では常磁性と単一分子鎖磁石間を可逆に光スイッチする新しい外場応答性ナノ磁性体の開発に成功した。この物質は将来の光磁気デバイスへの応用が可能である。磁気記録ユニットの大きさは 1 ナノメートルオーダーであり、これまでの材料より一桁以上サイズが小さい。

今後の課題：単一分子鎖磁石は液体窒素温度をはるかに下回る温度でしか動作しない。また、光磁気特性も低温でのみ観測される。従って、単一分子鎖磁石挙動と光応答性が室温で観測される新物質の開拓が今後の課題である。特に、磁気異方性の大きいランタノイド系の原子を用いたナノ磁性体、光応答性ナノ磁性体の開発が期待される。

また、今回開発した物質に適した新しい記録の書き込み手法、読み出し手法を開発することも重要である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

1. 社会的価値

シリコンや無機材料を基盤とする現在のエレクトロニクスは、微細化の観点から、早晚行き詰まりがくると考えられている。このような背景のもと、ナノスケールで動作する分子デバイスの構築が注目されるようになってきている。分子で動作する分子エレクトロニクスを用いることにより現在のコンピュータの数桁上の性能を実現できるといわれており、現在の半導体集積回路の限界を打ち破る一つの突破口とも考えられている。しかし、その合成や物性制御に関する研究はあまり進んでいない。特に光磁気メモリー効果を示すナノ磁性体の開発は未開拓の分野であった。本研究で常磁性クラスター-単一分子鎖磁石変換を示す新しい物質の開発に成功したことにより、今後超高密度光磁気記録材料の開発が可能になるものと考えられる。

2. 学術的価値

物質の構造、電子状態を精密に制御し、物性を外場でコントロールできる新物質を合理的に作成することは現在の物質化学の重要な研究課題の一つである。光応答性を有する単一次元鎖磁石の開発はこれまで成功例がなく、本研究で分子磁性体分野の近年の研究目標の一つを達成したといえる。今後、現在研究が進んでいるスピンエレクトロニクスと我々が研究しているフォトスピニクスを結合させることで磁気、電気、光科学の境界領域に新しい研究分野が切り拓かれる可能性がある。

3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

1. Photoinduced Metal-to-Metal Charge Transfer toward Single-Chain Magnet, T. Liu, Y.-J. Zhang, S. Kanegawa, O. Sato
J. Am. Chem. Soc. **132**, 8250-8251 (2010).
2. Water-Switching of Metal-to-Metal Charge Transfer Induced Spin Transition in a Microporous Framework, T. Liu, Y.-J. Zhang, S. Kanegawa, O. Sato
Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 8645-8648 (2010).
3. Reversible Electron Transfer in an {Fe₂Co} Linear Trinuclear Complex induced by Thermally Treatment and Photoirradiation, T. Liu, D.-P. Dong, S. Kanegawa, S. Kang, O. Sato, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Hayami, S. Wu, C. He, C.-Y. Duan
Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 4367-4370, (2012).
4. Photoswitchable Dynamic Magnetic Relaxation in a Well-Isolated {Fe₂Co} Double-Zigzag Chain, D.-P. Dong, T. Liu, S. Kanegawa, S. Kang, O. Sato, C. He, C.-Y. Duan,
Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 5119-5123 (2012).
5. Light-induced Spin-crossover Actuated Single-chain Magnet, T. Liu, H. Zheng, S. Kang, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, O. Sato, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, C. Duan, submitted, (2013).
6. A Ferromagnetically Coupled Stellated Cuboctahedral Spin Nanocage, 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, submitted, (2013).