

解 説

単分子磁石の二量化に伴う量子トンネル効果の抑制

堀井 洋司^{a,b}^a 東北大学 大学院 理学研究科^b 奈良女子大学 大学院 人間文化総合科学研究科

(受取日: 2020年4月10日, 受理日: 2020年6月11日)

Suppression of Quantum Tunneling Effect by Dimerization of Single-Molecule Magnets

Yoji Horii^{a,b}^a Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University^b Department of Chemistry, Biology, and Environmental Science, Faculty of Science,
Nara Women's University

(Received Apr. 10, 2020; Accepted June 11, 2020)

Single-molecule magnets (SMMs) are materials showing magnetic bistability at the molecular level. This review provides a fundamental concept of the SMMs by reviewing the slow magnetic relaxations and the quantum tunneling of the magnetization (QTM) of a Mn₁₂ cluster and lanthanoid(III)-phthalocyaninato double-decker complexes. In the latter part, the enhancement of the SMM properties utilizing the various kinds of dimerization method is reviewed. The dimerization by connecting the two double-decker SMMs with Cd(II) ions revealed that very weak SMM-SMM interactions could suppress the QTM. Covalently linked SMM dimer showed larger magnetic hysteresis than monomer complex did, indicating that magnetic properties were enhanced by the ferromagnetic SMM-SMM interactions. Finally, the supramolecular interactions in the solution were utilized for dimerization. The magnetic relaxation time (τ) of the supramolecular dimer became 1000 times larger than that of the monomer, showing the effectiveness of the dimerization for enhancing SMM properties.

Keywords: Single-molecule magnet, dimerization, magnetic relaxation

1. はじめに

現代社会において、我々は高度に発達した電子デバイスの恩恵を多分に受けている。スマートフォンなどの小型情報端末は、手軽な情報取得・情報発信を可能とし、我々の生活に不可欠なものとなっている。これら電子デバイスの高性能化の背景には、集積回路の微細化につぐ微細化が重要な役割を果たしている。1965年、米インテル社の Gordon E. Moore は「集積回路上のトランジスタ数は18か月ごとに2倍になる」という回路の集積度に関する指標を残した。2020年現在、7 nmの回路幅を有する半導体製品が流通しており、やがては分子・原子のサイズにまで達するであろう。これまでの回路の小型化は、バルク物質の半導体に微細な加工を施すトップダウン方式によってもたらされてきた。一方で、単一の分子のみに従来電子素子としての機能を付与し、それらを超分子化学により自己集積させることで集積回路を形成することができれば、小型化・製造コスト・素子の均一性(分子なので素子ごとのばらつきが無い)の面で大きなアドバンテージがある。このようなアプローチは分子エレクトロニクスと呼ばれている。また近年、電子の電荷に加えて電子スピンの自由度を利用するスピントロニクスが注目を集めている。1987年に報告された巨大

磁気抵抗効果はスピントロニクスの代表例の1つであり、高感度のハードディスクの磁気読み取りヘッドとして利用され、記録媒体の高容量化に大きく寄与した。^{1,2)} 分子を用いたスピントロニクス、すなわち分子スピントロニクスに関する研究も展開されている。³⁾ 分子のスピンを積極的に利用する上では、分子サイズの磁石も魅力的な分子である。本稿の主題となる単分子磁石(Single-Molecule Magnet: SMM)とはその名の通り、1個の分子が磁石のように動作する物質群のことである。^{4,5)} 本稿では、SMMにおける基本事項を説明し、筆者らが取り組んできたSMM二量化に伴う磁気特性の向上に関する研究を紹介する。

2. 単分子磁石

我々が日常的に使用している永久磁石とSMMとの差異は、スピン間の3次元的な相互作用の有無である。永久磁石内部には、スピンを有する磁性イオンが詰まっており、磁気相転移温度 T_c 以下でスピンのオーダーが起こる。Fig. 1に、永久磁石における主要なスピン配列を示した。

強磁性体(Ferromagnet)の場合、 T_c 以下の温度において磁石内のスピンの同一方向に配列することで磁化を示す。フェリ磁性体の場合、スピンの配列は反強磁性的であるが、打ち消しあうスピンの大きさが異なるため、磁石全体とし

磁化を有する。マグネタイトとして知られる $\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$ は代表的なフェリ磁性体である。これら永久磁石の特徴は、 T_c 以下では外部磁場の印加無しに N 極・S 極の方位を発現することができる点である。ゼロ磁場における磁化を自発磁化と呼び、ハードディスクなどの磁気記録デバイスは、自発磁化の向きを書き込み・読み取りすることで情報を記録・読み取りしている。

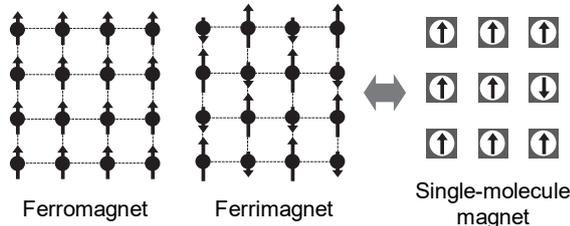


Fig.1 Various types of magnetic order in solid. In case of ferromagnet, the spins on the magnetic center interact with each other, forming the spin-ordered states showing huge magnetic moment. In ferrimagnet, small and large spins order antiferromagnetically. Single-molecule magnet shows a spontaneous magnetization without intermolecular magnetic interactions.

一方、分子間に磁気的な相互作用の無い常磁性分子では、磁場を印加している間はゼーマン効果により下向きスピンの状態が安定化するため、その存在比が増大するが、磁場を切るとすぐさまスピンの向きが反転し、時間とともに磁化が急激に減少する (Fig.2 の一点鎖線)。この過程を磁化緩和と呼び、磁化の値が $1/e$ まで減少する時間が磁化緩和時間 τ である。通常の常磁性分子は τ が短いため、スピンの方向を一方に保つことができない。つまり自発磁化は生じえない。一方で、一部の常磁性錯体には、「孤立した分子」でありながら極めて長い τ を示すものが存在する (Fig.2 の実線)。それが SMM と呼ばれる物質群である。 τ が十分に長ければ、磁場印加をやめたとしても、ある時間までスピンの方向を保つことができる。すなわち、有限の時間内で自発磁化を持つ。 τ は SMM 特性を議論するうえで重要な指標であり、長いほど磁石としての性質がよいといえる。以上のように、SMM の磁気双安定性は遅い磁化緩和によるものであり、磁気相転移を伴う永久磁石とは明確に区別される。

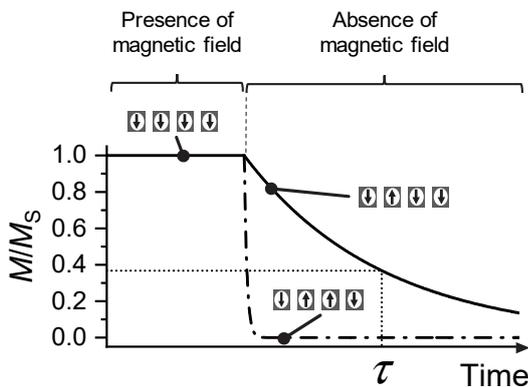


Fig.2 Magnetic relaxation of the SMMs (solid curve) and the normal paramagnetic molecules (chain curve). The small arrows represent the ensemble of paramagnetic spins. In the initial state, the population of the down-spin states is larger than that of up-spin state because of the dc magnetic field. After removal of the magnetic field, magnetization (M/M_s) decays because of the spin reversal. Decay of the M/M_s in SMMs is much slower than that in the normal paramagnetic molecules.

3. Mn12 クラスタ

Mn12 クラスタ (Fig.3(a)) は、1980 年に T. Lis らにより合成された多核錯体であり、⁶⁾ 1993 年に Sessoli らにより SMM として振る舞うことが報告された。⁵⁾ Mn12 クラスタは 8 個の Mn(III) と 4 個の Mn(IV) から構成される。それぞれの金属イオンは $S=2$ と $S=3/2$ のスピンを有しており、それらが反強磁性的に相互作用することで $S=10$ の大きな基底スピン状態を形成する ($S_T=2 \times 8 - 3/2 \times 4 = 10$)。⁷⁾ スピン多重度 $2S+1=21$ からわかるように、 S の z 軸成分によって $S_z = -10, -9, \dots, 0, \dots, +9, +10$ までの 21 個のスピン状態 ($|S_z\rangle$) が含まれている。また、8 つの Mn(III) ユニツトは Jahn-Teller 変形によって軸性の配位子場にさらされており、なおかつ Jahn-Teller 軸が分子の C_2 軸に平行にそろっているため、⁸⁾ スピンの向きによってエネルギー準位に差が生じる。この現象はゼロ磁場分裂と呼ばれ、Mn12 クラスタのような偶数スピン系では、次の式によって各 $|S_z\rangle$ のエネルギー準位が決定される。

$$E = DS_z^2 \quad (1)$$

ここで、 D は一軸性ゼロ磁場分裂パラメーターである。Mn12 クラスタの場合、 $D = -0.5 \text{ cm}^{-1}$ であるため、 S_z^2 の大きな状態、すなわち $|\pm 10\rangle$ が最安定となり、Fig.3(c) に示したようなエネルギー準位を形成する。⁷⁾ これは、スピンの z 軸方向に向きやすく、 xy 面内には向きにくいことを意味している (一軸磁気異方性)。Mn12 クラスタでは、下向きスピン状態 ($|-10\rangle$) と上向きスピン状態 ($|+10\rangle$) が、約 50 cm^{-1} の障壁エネルギー (ΔE) で隔てられている。スピン反転が起こるためには、励起スピン準位 (例えば $|0\rangle$) を経由する必要があるが、熱エネルギー ($k_B T$) が ΔE よりも小さくなる低温域において、スピンの方向がトラップされ、有限の時間内で磁石のような方位を持ったスピンを発現する。Mn12 クラスタは、極低温において Fig.3(b) に示すような明確な磁気ヒステリシスを示すことから、スピンの上あるいは下向きに凍結されていること、すなわち分子が永久磁石のような方位を持ったスピンを発現していることを意味している。1.5 K での Mn12 クラスタの τ は 50 年にも及び、あたかも永久磁石のように振る舞う。

ここで、Mn12 クラスタを例に、SMM における磁化緩和過程について説明したい。はじめに Mn12 クラスタに磁場を印加すると、ゼーマン効果により $|-10\rangle$ が安定化されるため、ゼーマンエネルギー相当のフォノンの放出を伴う $|+10\rangle$ から $|-10\rangle$ への緩和が起こる (Fig.3(c) 中央)。これは直接過程 (Direct process) と呼ばれており、核磁気共鳴 (NMR) における縦緩和に相当するものである。ここで磁場を取り去ると、 $|-10\rangle$ から $|+10\rangle$ への磁化緩和に伴い、磁化が減少していく。励起スピン準位 (例えば $|0\rangle$) を経由する緩和は、提唱者の名前にちなんで Orbach (オーバック) 過程と呼ばれており、磁化緩和時間 τ は ΔE を伴うアレニウス則に従う。

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T} \quad (2)$$

また、SMM 固有の性質として、量子トンネリングによるスピン反転 (磁化量子トンネリング: Quantum tunneling of the magnetization: QTM) も起こる。⁹⁾ Fig.3(b) に示すように、Mn12 クラスタの磁気ヒステリシス曲線には多数のステップが観測される。Mn12 クラスタに磁場を印加していくと、ゼーマン分裂によりエネルギー準位図が非対称になり、スピン準位間でエネルギーの一致が起こると、QTM によりスピンの向きが反転する。Fig.3(b) 右には例として、 $|+10\rangle$ から $|-8\rangle$ への QTM と、それに続く $|-10\rangle$ への緩和を示した。

このときの急激な磁気モーメントの変化が磁気ヒステリシスのステップとして観測されるのである。量子トンネリングという微視的な現象が、巨視的な磁化の変化として現れる非常に珍しい例である。

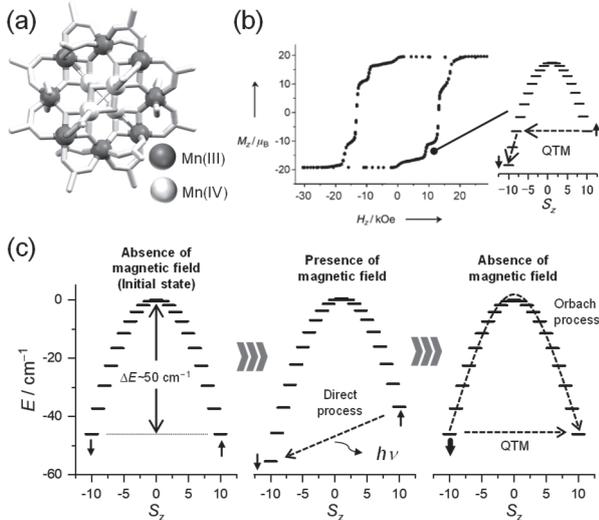


Fig.3 (a) Crystal structure of the Mn12 cluster. (b) Magnetic hysteresis curve of the Mn12 cluster at 2.1 K.⁹⁻¹⁰⁾ Steps in the hysteresis curves stem from the quantum tunneling of the magnetization. Reprinted from Ref.9 with permission of John Wiley and Sons. (c) Energy diagrams and the magnetic relaxation processes in Mn12 cluster.

4. 希土類 SMM の発見

2003 年、石川らは希土類イオンからなる SMM を世界に先駆けて報告した。¹¹⁾ 三価のランタノイドイオン Ln(III)と、広いπ共役系を有するフタロシアニン配位子 (Pc) は、サンドイッチ型の錯体 LnPc₂を形成する (Fig.4(a))。石川らは、NMR におけるの常磁性シフトとスピン磁化率より、LnPc₂中の希土類イオンの配位子場分裂を求め、¹²⁾ TbPc₂および DyPc₂が強い一軸磁気異方性を有する SMM であることを発見した。TbPc₂の場合、スピン反転に伴う活性化障壁エネルギー ΔE は 400 cm⁻¹に達する (Fig.4(b))。この値は Mn12 クラスタの ΔE と比較して大きいことから、TbPc₂はより高温域で遅い磁化緩和 (長い τ) を示す。また、これまでの多核遷移金属錯体とは対照的に、単核の金属イオンが SMM 特性の起源となっているため、Single-Ion Magnet (SIM) との呼称も 2011 年頃より用いられている。¹³⁾

TbPc₂において、その配位子場分裂の機構に注目していく。まず、Tb(III)イオンは[Xe](4f)⁸の電子配置を有しているため、スピン角運動量量子数 (S) および軌道角 (L) はそれぞれ、S=3 および L=3 となる。これがスピン軌道相互作用によって結合することで、合成角運動量 J = 6 を形成する。したがって Tb(III)の基底多重項となる。このここで、Tb(III)イオンを上下からはさみこむような Pc からの配位が起こると、⁷F₆の縮重が解ける (配位子場分裂)。この分裂は、Fig.4(c)に示した基底多重項の電荷密度分布を見ることで定性的に理解することができる。Tb(III)イオンに注目すると、一軸磁気異方性の大きな|±6>が扁平な電荷密度を有していることがわかる。したがって、TbPc₂のように Tb(III)イオンの上下から Pc がサンドイッチした場合、|±6>における静電反発が最も小さくなり、最安定となる。Tb(III)と同様、Dy(III)イオンも J_zの大きな状態が扁平な電荷密度を有していることから、DyPc₂も SMM となる。また Ce(III)からなる 2 層錯体も SMM として振る舞うことが

予想される。当然、Pc 以外の場合でも、希土類イオンを上下から挟み込むような配位環境であれば、SMM となりうる。また、希土類イオン周りの配位対称性は、希土類 SMM の磁気特性に大いに影響を与える。LnPc₂を例にとれば、2 枚の Pc がゴーシュの関係にある場合、希土類イオン周りの配位環境は D_{4d} 点群となり、配位子場分裂ハミルトニアンは下記のように与えられる。¹⁴⁾

$$\hat{H}_{LF} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 \quad (3)$$

ここで B_l^mは配位子場分裂パラメータ、O_l^mは等価演算子である。一方で Pc 同士が互いにエクリップス関係にある時、すなわち D_{4h} 点群の場合、配位子場分裂ハミルトニアンに m = 4 の項が加わる。¹⁴⁾

$$\hat{H}_{LF} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^4 \hat{O}_6^4 \quad (4)$$

m = 4 の等価演算子は|J_z>と|J_z±4>の間に行列表素を与えるため、波動関数の混合が起こる。つまり D_{4h}における TbPc₂の基底準位は純粋な|±6>であるが、D_{4h}の場合は|±6>に|±2>が混合する。後者の場合、希土類イオンの核スピンや外部摂動によって QTM がより多くおこるため、τも短くなる。上記の結果は、Pc とポルフィリンからなるトリプルデッカー型錯体において実験的にも確かめられている。¹⁴⁻¹⁵⁾ つまり、τの長い希土類 SMM を合成するには、配位子場分裂ハミルトニアンが m = 0 の項のみからなるように配位環境を設計する必要がある。下記の点群における配位子場ポテンシャルは、m = 0 の配位子場項のみからなるため、優れた (τの長い) SMM 特性を示すと期待される。¹⁶⁾

$$C_{\infty v}, D_{\infty h}, S_8, D_{4d}, D_{5h}, D_{6d}$$

LnPc₂の希土類イオンは 8 配位の D_{4d}に属しており、希土類の中ではポピュラーな配位構造である。また、2016 年には、D_{5h}の配位構造を有する SMM (Fig.4(a)) が 20 K において磁気ヒステリシスを示すことが報告され、大きな注目を集めた。¹⁷⁻¹⁸⁾ 希土類イオンは、イオン半径が大きいことから (~100 pm)、6 配位以上の配位数をとるのが一般的であり、C_{∞v}や D_{∞h}のような直線 2 座配位を実現することは困難である。一方で最近、複数のイギリスの研究グループが、配位子に η⁵-シクロペンタジエニル (Cp⁻) を使用することで、疑似的な直線 2 座配位構造を有する LnCp₂⁺ (Fig.4(a)) を合成している¹⁹⁻²¹⁾。これまで SMM の磁気ヒステリシス発見温度は~20 K 周辺であったが、LnCp₂⁺の発見によって 60-80 K まで大幅に更新された。低配位数の希土類錯体は、不活性ガス雰囲気下・禁水で扱わなければならないほど不安定であるものの、SMM として極めて魅力的な候補である。

5. 二量化に伴う SMM 特性の向上

TbPc₂のΔE はおよそ 400 cm⁻¹であることから、Mn12 クラスタ-SMM (~10 K) よりずっと高温の 50 K でミリ秒オーダーの遅い磁化緩和を示す SMM であるが、磁気ヒステリシスは 2 K 程度の低温でしか観測されない。これは、Orbach プロセスに加えて、QTM による磁化緩和が起こりやすくなっていることを示唆している。つまり、SMM の動作温度を向上するためには、ΔE の増大に加えて、QTM を抑制する必要がある。2002 年に Wolfgang らは、2 つの SMM のカップリングが QTM の抑制に効果的であることを見出した。²²⁾ まず、1 つの SMM において QTM が起こる確率を P_{QTM} と仮定する。SMM が二量化し、二つのスピンの強磁性的にカップリングした基底状態を形成した場合、

基底状態間で QTM には 2 つの SMM の同時スピン反転を伴うため、QTM が起こる確率は P_{QTM}^2 で表される。 $P_{QTM} < 1$ であることから、 $P_{QTM}^2 < P_{QTM}$ の関係式が成り立ち、二量化によって QTM が抑制されるのが分かる。また、二量化に伴うスピン配列は、 P_{QTM} 自体に直接影響与える。例えば、二つの $TbPc_2$ が Fig.5(b) 上のように磁化容易軸をそろえて配列した場合と比較して、Fig.5(b) 下のような配列では、一方の $Tb(III)$ イオンが他方の $Tb(III)$ イオンへの横磁場 (H_x, H_y) のソースとなりえる。横磁場は J の面内成分 (J_x, J_y) と相互作用することで $|J_z\rangle$ の混合を誘起するため、QTM が起こりやすくなる。したがって P_{QTM} を小さくするうえでは、Fig.5(b) 上の配列が好ましい。この手法を大きな ΔE を有する希土類錯体に適用することができれば、高温で動作する SMM を実現することができると期待される。上記のような戦略に基づき、筆者らの研究グループでは、 $TbPc_2$ または $DyPc_2$ を二量化させることで、SMM の性能向上に努めてきた。

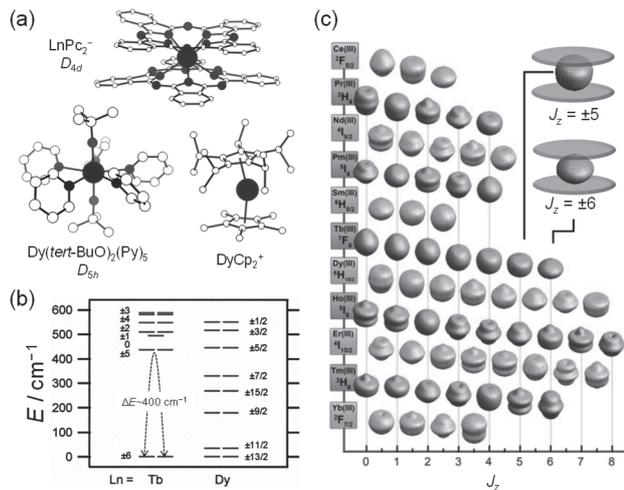


Fig.4 (a) Structures of the representative lanthanoid(III)-based SMMs.^{11, 18, 21} (b) Ligand field splitting of the $TbPc_2^-$ and the $DyPc_2^-$.¹¹ Reprinted with permission from Ref. 10. Copyright (2003) American Chemical Society. (c) Charge densities of $|J_z\rangle$ contained in the ground multiplet of Ln(III) ions.²³ Adapted from Ref. 22 with permission of The Royal Society of Chemistry.

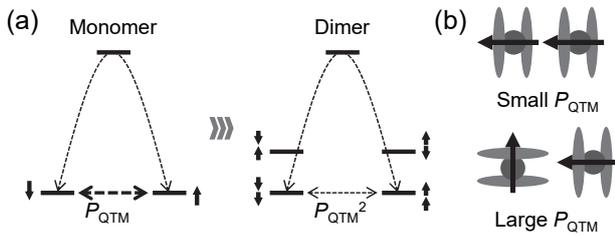


Fig.5 (a) Suppression of the quantum tunneling of the magnetization by introducing SMM-SMM coupling. (b) Relationship between the arrangement of $TbPc_2$ units and the P_{QTM} .

6. SMM 間相互作用の強弱と SMM 特性の相関

SMM 特性の向上に際して、SMM 間相互作用の導入が有用だということを述べたが、果たしてどの程度の強さの相互作用が必要なのだろうか。これを解明するための研究対象として最適なものが、福田・小林・Jaingらにより報告されたフタロシアニン多層積層型錯体である (Fig.6(a))。²⁴⁻²⁶ この錯体は、 $LnPc_2$ が非磁性の $Cd(II)$ イオンや Pc^{2-} によって

連結された構造を有しており、4 層から 6 層へと積層数を増やすにしたがって、Ln(III)間の距離を離すことが可能である。我々は、SMM として振る舞う $Dy(III)$ イオンを導入し、 $Dy(III)$ 間距離によって磁気特性がどのように変化するかを調べた。²⁷ $Dy(III)$ イオン間の相互作用は空間を介した磁気双極子相互作用に由来し、その強さは磁性イオン間距離の -3 乗に比例する。したがって、 $DyPc_2^-$ 同士を離せば離すほど $Dy(III)$ 間の磁気的な相互作用は弱くなる。また、一方の $Dy(III)$ イオンを非磁性の $Y(III)$ に変えることも可能である。磁化率測定では、分子間の $Dy(III)$ 間相互作用の寄与を小さくし、分子間相互作用のみを抽出するため、いずれのサンプルも等構造非磁性の $Y(III)$ 錯体によって希釈している (磁気希釈)。これら磁気希釈サンプルに対して、直流磁化率測定を行った結果を Fig.6(b) に示す。いずれの錯体も、50-10 K にかけて $\chi_M T$ 値が減少しているが、これは $Dy(III)$ イオンの磁気異方性に由来しており、反強磁性的な相互作用によるものではないことに注意する必要がある。 $Dy(III)$ を二つ含むものはいずれも 5 K 以下の低温において $\chi_M T$ 値の小さな上昇を示した。これは、 $Dy(III)$ 間に強磁性的な相互作用が働いていることを示している。一方で片方の $Dy(III)$ イオンを $Y(III)$ イオンにした $DyCdY$ では、 $\chi_M T$ 値が低温において下がっており、強磁性的な相互作用がないことが分かる。磁化緩和時間 τ を調べるため、交流磁化率測定を行った。交流磁化率は、交流磁場中での磁性体の磁化率であり、交流磁場に追従する実数成分 (χ_M') と、交流磁場に遅れて応答する虚数成分 (χ_M'') からなる。交流磁場周波数 (ν) は 1-1500 Hz までの範囲が市販の装置で利用可能である。スピン反転の速度、すなわち τ が ν と同程度になったとき、 χ_M'' にピークが現れる。つまり、 χ_M'' のピークトップ周波数から、 τ を見積もることができる。Fig.6(c) に示す通り、 $DyCdY$ のみが高周波数側に半分見切れた χ_M'' のピークを示し、 $Dy(III)$ イオンを二つ含むものは低周波側にピークを示すことから、 $Dy(III)$ イオン間の強磁性的な相互作用によって、 τ が長くなったことが分かる。特筆すべきは、 $DyCdCdCdDy$ のように $Dy(III)$ イオンが 1.3 nm 以上離れた場合においても、SMM 特性が向上した点である。つまり、非常に弱い $Dy(III)$ - $Dy(III)$ 間相互作用であっても、QTM を抑制する効果があることを示している。

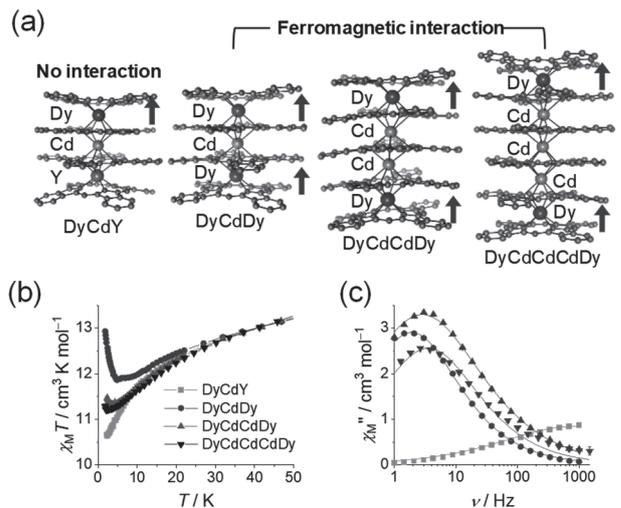


Fig.6 (a) Crystal structures of the $Dy(III)$ phthalocyaninato multiple-decker complexes. $Dy(III)$ ions act as the SMMs. (b) $\chi_M T$ vs T plots of the multiple-decker complexes. Small increase in the $\chi_M T$ values at low temperature indicate the intramolecular ferromagnetic interactions between $Dy(III)$ ions. (c) Imaginary part of the ac magnetic susceptibilities of multiple-decker complexes.

これまでの Cd(II)を用いた連結では、Cd(II)の配位によって希土類イオン周りの配位環境が変化するという欠点があった。SMM 特性と希土類金属イオン周りの配位環境には、非常に強い相関がある。特に TbPc₂ では、配位環境が D_{4d} 対称性を有するときとすぐれた SMM として振る舞うが、Cd(II)が配位することによって Tb(III)イオン周りの対称性が崩れてしまい、SMM 特性が悪くなってしまう。そこで優れた SMM を合成するため、“共有結合による二量化”および“超分子会合を利用した二量化”の2つを行った。

7. Clamshell 型フタロシアニンを用いた SMM 二量体の形成

ロシアの研究グループは、フタロシアニン配位子がベンジルエーテルでつながった Clamshell (2 枚貝) 型フタロシアニンの合成を報告している。²⁸⁾ これにフタロシアニンと Tb(III)イオン、カルボン酸イオンからなる単核錯体 TbPc(OAc)を反応させることで、Clamshell 型のフタロシアニン四層積層型錯体[Tb₂]を合成した (Fig.7)。²⁹⁾ この錯体は、中心に金属配位サイトがあるため、Cd(II)イオン挿入体 [Tb₂Cd]の合成も可能である。Fig.8(a)には、Cd(II)挿入前後における $\chi_M T$ vs T プロットを示した。いずれの場合も、 $\chi_M T$ 値の上昇が観測され、Tb(III)イオン間に強磁性的な相互作用が導入されていることがわかる。一方で、2 K での磁化曲線 (Fig.8(b)) を見ると、Cd(II)挿入前に見られる明確な磁気ヒステリシスが、Cd(II)イオン導入後に小さくなっていることから、Cd(II)イオン挿入は τ を短くすることが示された。

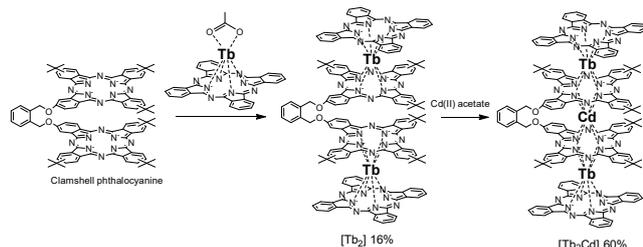


Fig.7 Synthesis of the clamshell-type quadruple-decker complex.

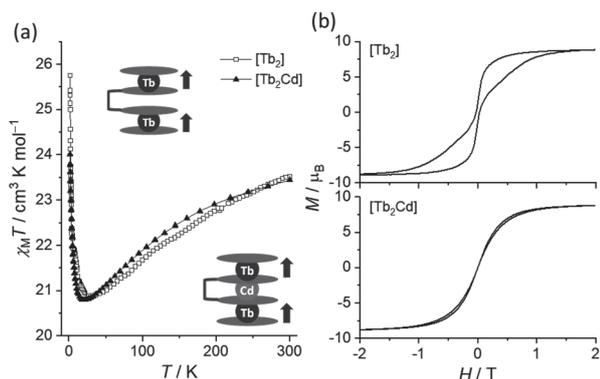


Fig.8 (a) $\chi_M T$ vs T plots and (b) MH curves (at 2 K) for the clamshell-type quadruple-decker complexes before and after Cd(II) insertion.

次に、SMM 単量体と二量体での磁気特性の比較を行った (Fig.9)。分子間の磁气的な相互作用を除去するため、反磁性で構造の似ているカチオン性の Y(III) 単核錯体[Y]⁺に、カチオン性の Tb(III)単核錯体[Tb]⁺または二核錯体[Tb₂]²⁺を少量ドーピングすることで、磁気希釈サンプルを調製した。磁

気希釈体の[Tb₂]²⁺は、20 K 付近から $\chi_M T$ 値の上昇を示すことから、Tb(III)間で強磁性的な相互作用が働いていることがわかる。一方で単核錯体の[Tb]⁺は、磁気異方性とスピン凍結による $\chi_M T$ 値の減少を示した。両サンプルの磁化曲線を見ると、ゼロ磁場における残留磁化は[Tb₂]²⁺のほうが二倍程度大きくなっており、SMM の性能向上に成功していることがわかる。

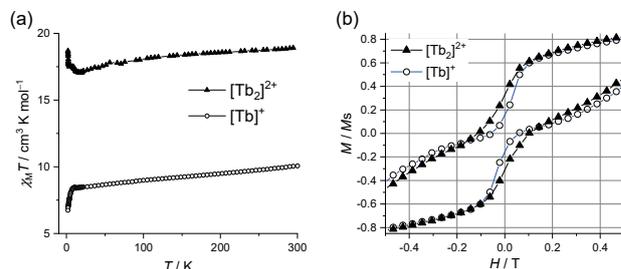


Fig.9 (a) $\chi_M T$ vs T plots and (b) MH curves (at 2 K) for the of the cationic monomer and the dimer samples.

8. 超分子会合を用いた SMM 二量体の形成

Clamshell 型フタロシアニンを用いた二量化の手法は、SMM 特性の向上に有用ではあるものの、合成手法は煩雑で収率も悪い。これに対し、ホスト-ゲスト相互作用を利用した超分子化学的な二量化は高収率・簡便という大きなメリットがあり、SMM 特性の向上にも有効であると期待される。³⁰⁾ LnPc₂ 錯体の方のフタロシアニン配位子に 15-crown-5 エーテルを導入すると、Fig.10(a)に示すように、K⁺の存在下で 2 量体を形成することが報告されている。³¹⁻³²⁾ 実際にクラウンエーテル導入 2 層錯体(1)を合成し、酢酸カリウムの滴下を行うと、紫外可視吸収スペクトルに等吸収点を持った変化がみられる (Fig.10(b))。600-700 nm の吸収体が、K⁺の添加に伴ってブルーシフトしていることから、1 の二量化によって励起子相互作用が生じていることが示唆された。³³⁾ LnPc₂ 錯体のように希土類金属イオンを含む常磁性分子は、磁気異方性を有していることから、比較的良好な NMR スペクトルを与える。³⁴⁾ 1 のみの ¹H NMR は、クラウンエーテルのコンフォメーション異性体によって複雑なシグナルを示したが、1 に Na⁺イオンを添加すると、クラウンエーテルのコンフォメーションが固定されることで、Fig.10(c)に示すようなシグナル分離の良いスペクトルが得られた。TbPc₂ 錯体の Tb(III)イオンは、強い磁気異方性によりフタロシアニン面に垂直方向に磁気モーメントを有することから、Tb(III)イオンのスピンと核スピン間の磁気双極子相互作用 (擬コンタクトシフト) によって -120 ppm にもおよぶ大きな常磁性シフトを示す。常磁性シフト量は Tb(III)イオンと核の相対的な位置関係によって決定されるため、NMR より分子構造を予想することが可能である。1 に対して K⁺を添加すると、-120 ppm 付近のシグナルが大きく分裂した。これは、二量化に伴って、プロトンが二つの Tb(III)イオンからの磁場を感じたためである。Fig.10(a)に示すように、二つの 1 が縦方向にスタックしているモデルを仮定すると、Tb(III)イオン同士は 6.2-7.3 Å 程度の距離にある場合に ¹H NMR スペクトルをうまく説明できる。

次に磁化率測定のため、1 または [1₂K⁺]⁴⁺ を過剰量のポリメタクリル酸メチルとともに、クロロホルム・メタノールの混合溶媒に溶解後、急速乾燥させることで固溶体を作成した。Fig.11(a)には、K⁺の有無による直流磁化率を示しているが、K⁺イオンの存在下で $\chi_M T$ 値の上昇がみられることから、強磁性的な相互作用が働いていることが示唆された。

また、磁化曲線 (Fig.11(b)) を見ると、 K^+ 存在下において磁気ヒステリシスが大きくなっており、磁石としての性能が向上していることが分かる。交流磁化率測定 (Fig.12(a)) より τ を求め、アレニウスプロットを作成したものが Fig.12(b) である。単量体の **1** は、低温域の τ が温度にほとんど依存しておらず、QTM による磁化緩和が起こっていることが示唆された。一方で、 $[1_2K^+_4]^{4+}$ では低温域における τ の大幅な増大が観測され、QTM が抑制されていることが明らかとなった。高温側の直線領域をアレニウス式でフィッティングしたところ、**1** および $[1_2K^+_4]^{4+}$ ともに 350 cm^{-1} 程度の ΔE を示し、一般的な $TbPc_2$ 錯体と同程度であった。

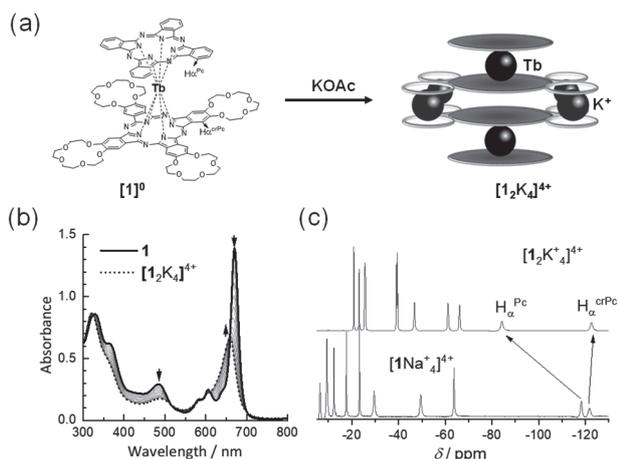


Fig.10 (a) Construction of supramolecular dimer in the presence of K^+ ions. (b) Changes in UV-Vis spectra and (c) 1H NMR spectra by adding the K^+ ions.

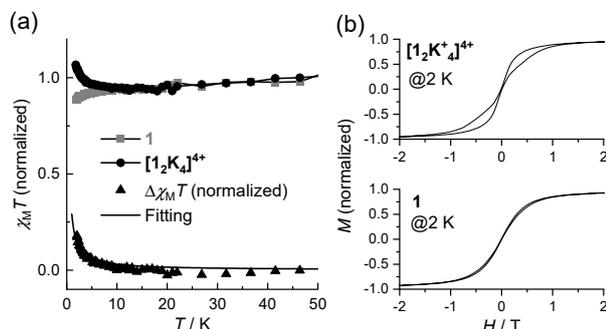


Fig.11 (a) $\chi_M T$ vs T plots and (b) MH curves for **1** and $[1_2K^+_4]^{4+}$.

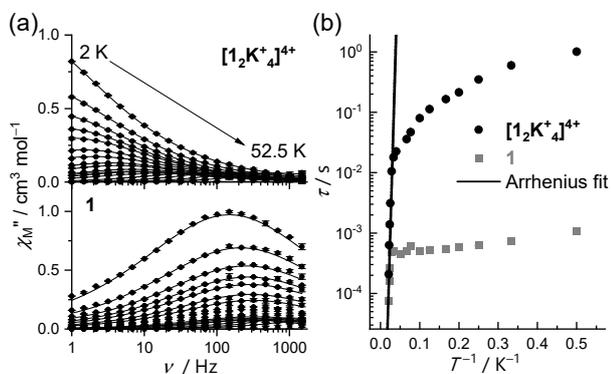


Fig.12 (a) χ_M'' vs ν plots and (b) Arrhenius plots for **1** and $[1_2K^+_4]^{4+}$ in the absence of a dc magnetic field.

9. まとめ

本稿では、SMM 特性を理解するための基本事項を前半で述べ、後半では我々の研究グループが行った $LnPc_2$ 錯体の二量化に伴う SMM 特性向上に関する研究を紹介した。最近我々の研究グループは、フタロシアニン-ナフタロシアニンからなるヘテロダブルデッカー型 $Tb(III)$ 錯体のヘキサフルオロリン酸塩 $[Tb(Pc)(NPc)]PF_6$ において、 $[Tb(Pc)(NPc)]$ -ユニットが結晶構造中で一次元に配列することを見出している。³⁵⁾ すなわち従来の二量化形成から、無限一次元鎖への拡張したわけである。この擬一次元 SMM 集合体は少なくとも 2 K までは磁気相転移を示さないが、20 K まで磁気ヒステリシスを発現する。興味深いことに、等構造反磁性の $Y(III)$ 錯体に $Tb(III)$ 錯体をドープすると、 τ 値が $1/10^5$ オーダーまで減少することから、一次元鎖内の $Tb(III)$ 間相互作用が SMM 特性の向上に有効であることが示唆される。また、単核の希土類 SMM の磁気特性も飛躍的な向上を遂げている。本稿でも述べたように、2 つのイギリスの研究グループは、 $Dy(III)$ とシクロペンタジエニルからなる有機金属錯体 $DyCp_2^{+}$ が、60 K において磁気ヒステリシスを発現することをそれぞれ独立に報告した (競争の激しい分野である)。¹⁹⁻²⁰⁾ 今回紹介した SMM 間相互作用を導入する手法を、優れた単核 SMM と組み合わせることで、SMM のさらなる高温動作化が可能になると考えている。

謝 辞

本稿では、筆者が東北大学在籍時に得た成果を紹介しました。本研究を遂行するにあたり、直接ご指導いただいた山下 正廣先生 (東北大学)、加藤 恵一先生 (城西大学) に深く御礼を申し上げます。また、クラウンエーテルを用いた SMM の二量化で多大なご協力をいただいた岸上 周平氏、 1N MNR 測定でご協力いただいた Marko Damjanović 博士、Markus Enders 先生 (ハイデルベルグ大学) に、この場をかりて深く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472-2475 (1988).
- 2) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828-4830 (1989).
- 3) M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J. P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **10**, 502-506 (2011).
- 4) S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7746-7754 (1996).
- 5) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. Novak, *Nature* **365**, 141-143 (1993).
- 6) T. Lis, *Acta Crystallographica Section B* **36**, 2042-2046 (1980).
- 7) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, and M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5873-5874 (1991).
- 8) R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1804-1816 (1993).
- 9) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature* **383**, 145-147 (1996).
- 10) D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268-297 (2003).

- 11) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8694-8695 (2003).
- 12) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Okubo, N. Tanaka, T. Iino, and Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **42**, 2440-2446 (2003).
- 13) S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang, and S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4730-4733 (2011).
- 14) S. Sakaue, A. Fuyuhiko, T. Fukuda, and N. Ishikawa, *Chem. Commun.* **48**, 5337-5339 (2012).
- 15) K. Katoh, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *Chem. Sci.* **7**, 4329-4340 (2016).
- 16) J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Y.-Z. Zheng, W.-Q. Lin, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, and M.-L. Tong, *Chem. Sci.* **4**, 3310-3316 (2013).
- 17) Y. C. Chen, J. L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q. W. Li, L. F. Wang, Z. P. Ni, L. F. Chibotaru, X. M. Chen, and M. L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2829-2837 (2016).
- 18) Y. S. Ding, N. F. Chilton, R. E. Winpenny, and Y. Z. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 16071-16074 (2016).
- 19) C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, and D. P. Mills, *Nature* **548**, 439-442 (2017).
- 20) F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, and R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 11445-11449 (2017).
- 21) F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, and R. A. Layfield, *Science* **362**, 1400-1403 (2018).
- 22) W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *Nature* **416**, 406-409 (2002).
- 23) J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.* **2**, 2078-2085 (2011).
- 24) T. Fukuda, T. Biyajima, and N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6278-6279 (2010).
- 25) H. Wang and N. Kobayashi, *J. Chem. Eur. J.* **18**, 1047-1049 (2012).
- 26) H. Wang, D. Qi, Z. Xie, W. Cao, K. Wang, H. Shang, J. Jiang, *Chem. Commun.* **49**, 889-891 (2013).
- 27) Y. Horii, K. Katoh, G. Cosquer, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **55**, 11782-11790 (2016).
- 28) A. Y. Tolbin, V. E. Pushkarev, L. G. Tomilova, and N. S. Zefirov, *Mendeleev Communications* **19**, 78-80 (2009).
- 29) Y. Horii, K. Katoh, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *Chem. Commun.* **53**, 8561-8564 (2017).
- 30) Y. Horii, S. Kishiue, M. Damjanović, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Enders, and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **24**, 4320-4327 (2018).
- 31) N. Ishikawa and Y. Kaizu, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 472-476 (1993).
- 32) N. Ishikawa and Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. A* **104**, 10009-10016 (2000).
- 33) N. Kobayashi and A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7433-7441 (1987).
- 34) M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, and M. Enders, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14349-14358 (2013).
- 35) K. Katoh, S. Yamashita, N. Yasuda, Y. Kitagawa, B. K. Breedlove, Y. Nakazawa, and M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 9262-9267 (2018).



堀井洋司
Yoji Horii
E-mail: horii20@co.nara-wa.ac.jp