

戦略的創造研究推進事業
発展研究（SORST）

研究課題

「超分子ラジカル結晶における磁
気的双安定特性」

研究期間：平成13年3月1日～平成15年3月31日

研究代表者

阿波賀 邦夫

名古屋大学大学院理学研究科 教授

超分子磁性体における双安定特性

名古屋大学大学院理学研究科 阿波賀 邦夫

1. はじめに

電荷移動相互作用の実験的検証やポリアセチレンの合成などに代表されるように、我が国における分子物性化学は国際的にみても極めて高い水準にある。このような土壌の中、有機物や分子集合体など、磁性素材とは無縁のものと思われていたものに強磁性的性質を付加しようとする、いわゆる分子磁性研究が我が国で独創的な進歩を遂げた。静的な強磁性を追い求めた研究が一段落した今、分子磁性体の特性を強調した展開や、得られた知識や技術を既存の磁性体研究へ持ち込むことにより、新たな研究展開が求められている。本研究は、分子磁性体の特徴である強いスピン-格子相互作用をもつ有機ラジカル結晶と、メゾスコピック系磁性体を研究対象とし、操作性の高い磁気特性を求める研究を遂行した。

2. 環状チアジラジカルに現れる双安定性とその制御

有機伝導体や磁性体研究では、より強く、多次元的な相互作用を獲得するため、分子骨格へヘテロ原子の導入が盛んに行われ、有機金属や超伝導体、有機強磁性体を得られた経緯は記憶に新しい。我々は、このような特性をもち、しかも化学的に安定である環状チアジラジカル (SN) ラジカルに注目し、その物性開拓に努めている。これまでの研究により、TTTA と呼ばれる誘導体が、常磁性高温相と反磁性低温相の間で相転移し、しかも室温を含む大きなヒステリシスループをもつことを発見している (図1)。室温で両相を安定に単離することができることから、双安定性をもつ。本研究ではこれを足がかりとして、この双安定性の制御や、新たな物質・物性開拓に取り組んだ。

TTTA の双安定性は、もちろん熱サイクルによって生じたものではあるが、これから半ば必然的に光誘起相転移の可能性が示唆される。実際、両相の光

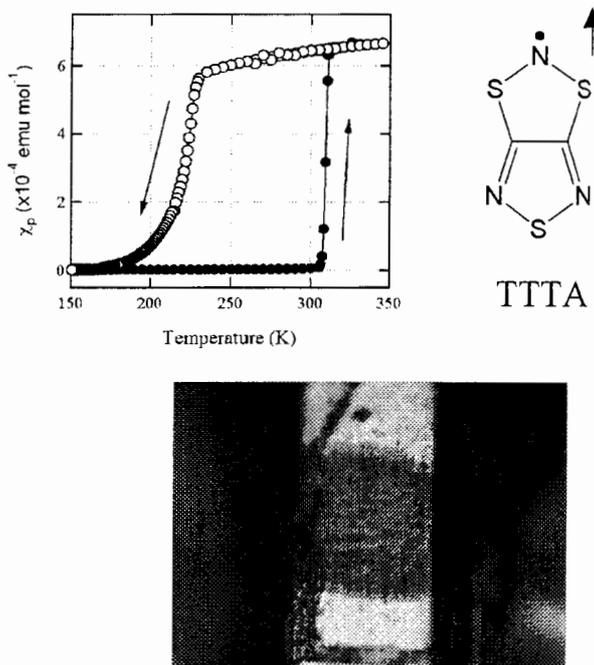


図1 有機ラジカル TTTA の磁化率 (左上)。白丸は降温過程、黒丸は昇温過程の結果を示している。室温を含む大きなヒステリシスを伴う常磁性-反磁性相転移が観測されている。下図は、低温相の結晶表面をパルスレーザーで照射した後の偏光顕微鏡写真で、光誘起相転移が見られる。

吸収は大きく異なり、この現象の研究にふさわしい系といえる。そこで 470 nm のパルスレーザーを利用して、反磁性低温相を室温で光照射したところ、予想通り高温相への相転移を誘起することに成功した。図 1 下部は、レーザー照射後の結晶表面の偏光顕微鏡写真で、二相が共存している様子が確認できる。励起光の強度依存性を測定したところ、相転移を誘起するために閾値が存在することが分かった。これは、観測された転移が熱的なものでなく、光誘起相転移であることを支持している。このような光誘起相転移は、遷移金属錯体などにおいて観測例はあるものの、TTTA のような有機ラジカル結晶で見出されたのはこれが初めてである。

TTTA に限らず、チアジール系ラジカルに関して、広範な物質開拓を行った。その結果、TTTA とよく似た分子構造を持つ BDTA においても、ヒステリシス幅 20 K ほどの常磁性-反磁性相転移を室温以上で観測することができた。BDTA の最大の特徴は、過冷却と過加熱にある。低温相は、過加熱の後、高分子や液晶で知られている二重融解現象を示した。一方、過冷却高温相は、11 K で反強磁性秩序状態に突入した。このような準安定状態にある系が磁気的秩序をもつことは極めてめずらしい。TTTA と BDTA の研究を通じて、常磁性-反磁性相転移は環状 SN ラジカルにある程度一般的なものであることが分かった。

さらに、 $\text{BBDTA}^+\text{MCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})$ (M=Ga, Fe) においては、興味深い溶媒効果と強磁性転移を発見することができた。これらをアセトニトリルから再結晶すると、これを結晶溶媒として取り込む形で結晶化する。このとき BBDTA^+ 分子は強い二量化を起こし、磁気的には全く反磁性である。ところがこの結晶溶媒を室温で脱気除去すると、構造が変化し常磁性を示すことがわかった (図 2)。さらにこの常磁性相を冷却すると、 GaCl_4^- 塩の場合 7 K で強磁性転移した。 GaCl_4^- は $S=0$ の化学種であるから、この系は有機強磁性体である。有機強磁性体は 1991 年に発見されて以降、その転移温度は 1 K 程度以下とされてきたが、それを一気に一桁近く引き上げることができた。 FeCl_4^- ($S=5/2$) 塩の場合、この無機スピンの力を借りて 45 K 程度でフェリ磁性転移する。これも、分子磁性体としては破格に高い値といえる。

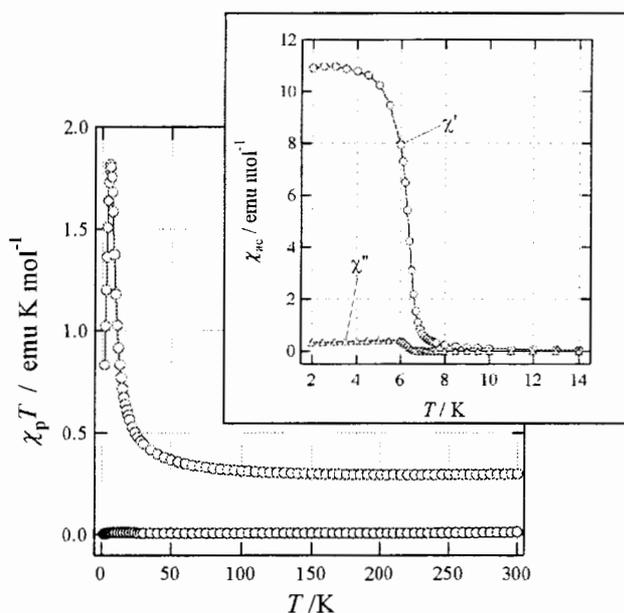
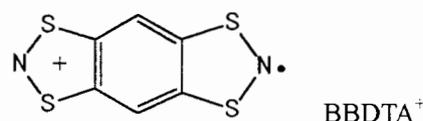


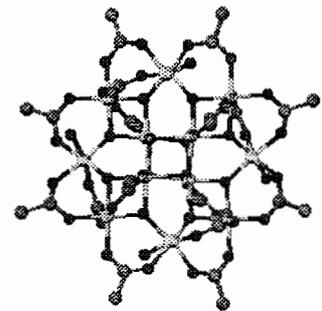
図 2 $\text{BBDTA}^+\text{GaCl}_4^-$ の磁気特性。脱溶媒前(青)とその後(赤)。上図は脱溶媒試料の交流磁化率で、7 K 付近に強磁性転移が見える。

3. 分子およびナノ磁性体の化学構築

強磁性体の内部では、磁区が形成されている。一つの磁区の内部では、原子あるいは分子上の磁気モーメントの方向はすべて平行だが、異なる磁区間ではその方向をまちまちにして、その静磁エネルギーを下げている。したがって、物質の磁気モーメントをより有効に活用するため、ナノ磁性体の研究は古くから盛んに行われている。このようなナノ磁性体には量子現象の発現など、新規磁気特性の発現も期待されている。本研究では、Bottom-Up のアプローチとして単分子磁石の化学制御と、Top-Down のアプローチとしてのナノ球殻磁性体の合成を手がけた。

3-1. 単分子磁石の化学制御

金属クラスター錯体の化学合成が進歩し、さまざまな系が得られている。その中で磁気的な性質において最も関心を集めているのが Mn12 核クラスター $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ である。このクラスター中には、8 個の Mn^{3+} ($S=2$) と 4 個の Mn^{4+} ($S=3/2$) がおり、その間の反強磁性的な相互作用により $S=10$ の巨大な磁気モーメントが分子上に出現する。ブロッキング温度と呼ばれる温度以下では磁化曲線にあたかも強磁性体のようなヒステリシスループが現れる。これは、1 クラスター分子が磁化された記憶を留めることを意味している。このこと自身、Mn12 への興味を掻立てる



Mn12

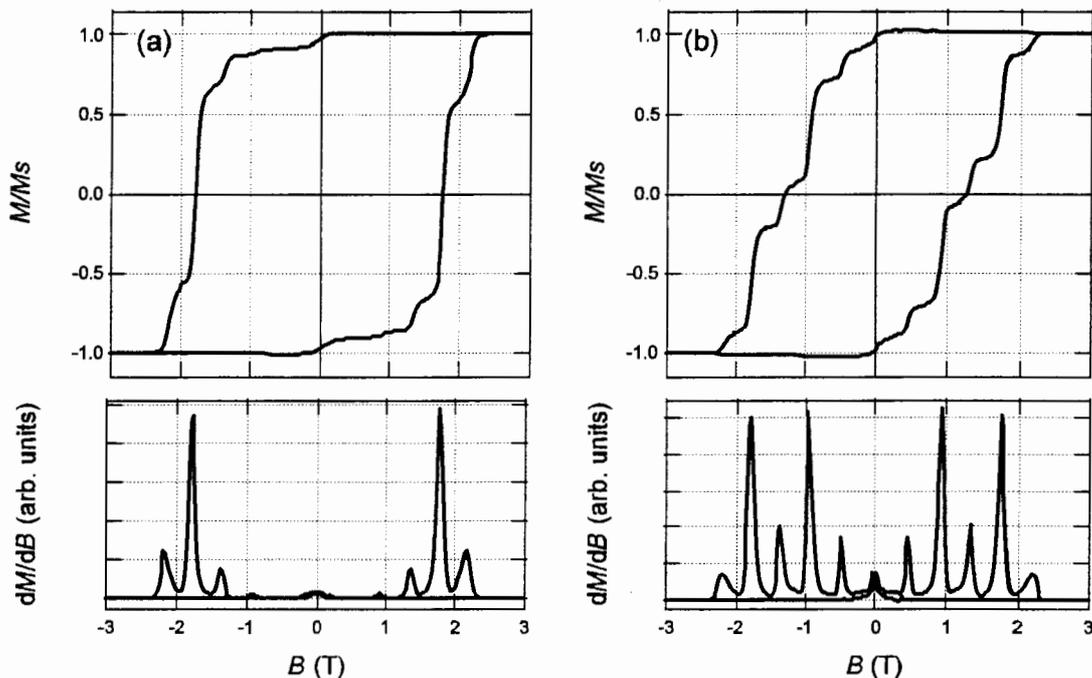


図3 Mn12 ($S=10$) (a) と Mn11Cr ($S=19/2$) (b) の磁化曲線 (上図)。下図はその微分形で量子磁化トンネリングによるステップを容易に識別できる。両者とも0.45 T 間隔で量子磁化トンネリングを見せるが、低磁場の挙動は大きく異なっている。

のに十分ではあるが、Mn12のような量子論に支配されるような微小磁性体では、障壁をすり抜けて量子力学的トンネリングが生じ、磁化が反転する。電子流のトンネル効果は、エサキ・ダイオードや高感度磁束計へと既に応用されているが、磁化の量子トンネル現象が観測されたのはこの系がはじめてである。

我々は、これまでの研究により、Mn12にはMn³⁺サイトのヤーン・テラー変形方向が異なる2種類のヤーン・テラー異性体が存在し、ちょっとした分子構造の変化に呼応して磁気特性が大きく異なることを明らかにしている。本研究では、Mn12の磁気特性の制御を目指して、圧力効果の計測や、Mnの一部をCrに置換した系を合成した。

Be-Cu 高圧セルに、Mn12を封じ、SQUID 磁束計によって磁化曲線を測定したところ、大きなヒステリシスとともに、磁化のトンネル効果に由来すると考えられるステップが等磁場間隔で現れた。このような高圧セル中でも、トンネル効果を確認できた。圧力によって系統的な変化が見られ、ヤーン・テラー異性体の一方が安定化されると解釈できる結果を得た。圧力やピエゾ効果による磁化マニピュレーションへの道を開くことができた。

化学的手法による制御を目指し、Mn12のうちのMn一個をCrに置換したMn11Crを合成した。Mn12がS=10の整数スピンをもつものに対して、Mn11CrはS=19/2の半整数スピンをもつことが期待される。整数・半整数の違いは、パリティ効果として量子磁化トンネリングに顕著に反映すると理論的に考えられている。本研究では、Mn11Crが確かに半整数スピンをもつことを実証し、Crの酸化状態や置換サイトを確定させた。図3にMn12とMn11Crの磁化曲線を比較した。両者とも等磁場間隔で量子効果がされている一方、低磁場側では顕著な差が見られる。今後この詳細な解析を行い、量子効果のメカニズムの解明やその制御法に関して、検討する予定である。

3-2. ナノ球殻磁性体の合成

ナノ磁性体の性質は、サイズとともに、その形状に著しく依存することが知られている。したがって、サブミクロンスケールで磁性体の形状を制御する研究が重要である。本研究では、中空球殻形状のナノ磁性体の化学構築に挑戦した。

ポリスチレンのビーズにはさまざまな用途があり、粒径のよく揃ったものが廉価で市販されている。ごく最近、硝酸銅水溶液を尿素の熱分解で塩基性にすることによって、直径1ミクロン弱のポリスチレンビーズの表面を、塩基性炭酸銅で均一にコートできることが報告されている。本研究では、この手法を用いることにより、ナノ球殻コバルト磁性体の合成を試みた。出発原料に硝酸コバルトを選び、尿素との濃度比や反応温度、反応時間を精密化することによって、ポリスチレン表面上への塩基性炭酸コバルトの均一沈殿に成功した。得られた試料のSEM像を図5(a)に載せる。極微結晶がポリスチレン(直径600nm)の表面をほぼ均一にコートしていることが分かる。厚みは50nm程度であった。これを空気中および水素気流下で焼することによって、中空構造の酸化コバルトおよびコバルトを得ることができた。それらのSEM像を図5(b)および5(c)に示すが、焼後も球殻構造が保たれていることが分かる。図5(d)はナノ球殻コバルトのTEM像で、中空構造を確認することができる。両者の粉末X線回折を測定したところ、酸化コバルトはCo₃O₄、コバルトはfcc相のみから形成されることが明らかになった。両者に対して磁気測定を行ったところ、コバルトナノ球殻は、

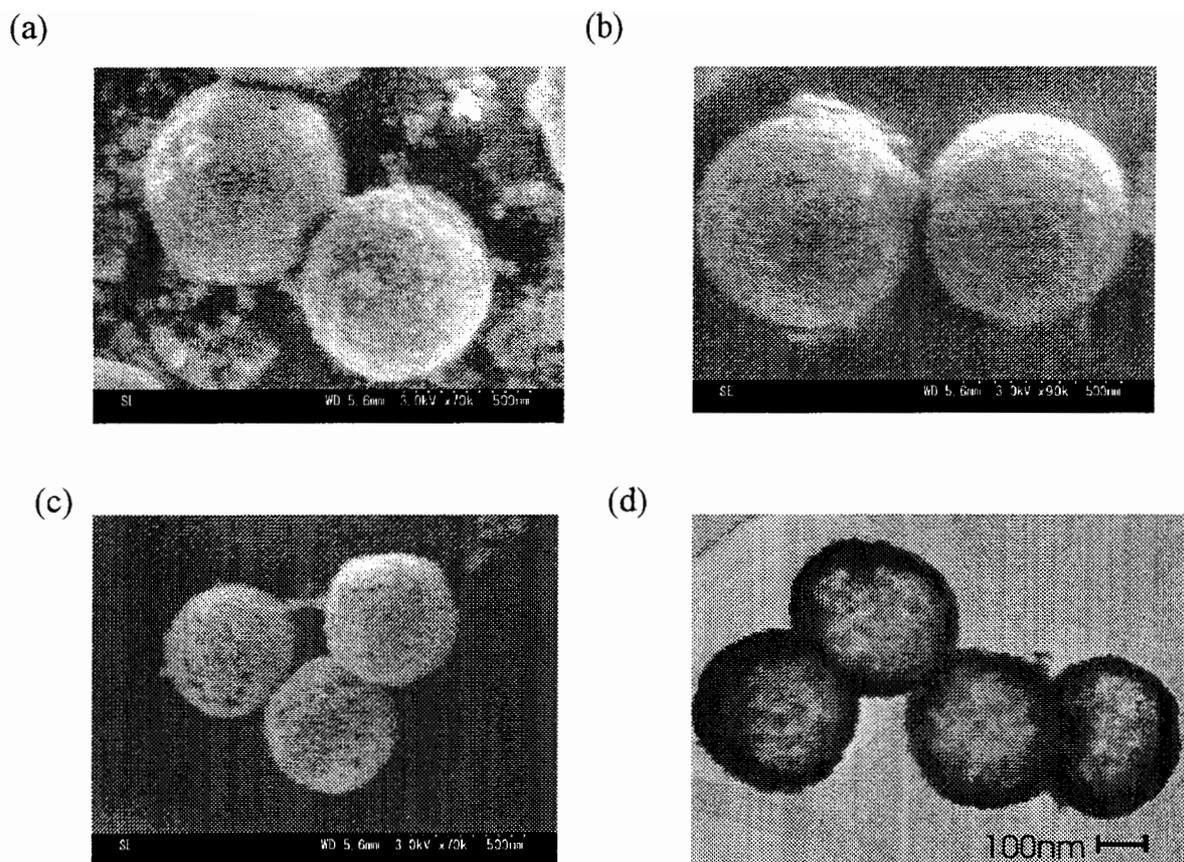


図4 ナノ球殻コバルト化合物の電子顕微鏡写真。出発物質は直径 600 nm のポリスチレンビーズ。(a) ポリスチレンビーズをコートした塩基性炭酸コバルトの SEM 像。(b) 空気中のか焼によって得られたナノ球殻酸化コバルト (Co_3O_4) の SEM 像。(c) 水素気流下のか焼によって得られたコバルト (fcc) の SEM 像。(d) コバルト (fcc) の TEM 像。中空構造であることが分かる。

バルク結晶と同様にソフトな強磁性を示した。その磁化曲線に、温度変化はほとんどなかった。一方、酸化コバルトは、30 K 以下で反強磁性体となった。これもバルクの性質と類似しているが、転移以下で、表面自発磁化に由来すると考えられる弱い自発磁化が残った。この性質は、 Co_3O_4 微粒子に顕著に現れることが知られているが、今回得られた試料のものは、既存のものに比べて大きくなっていた。中空ナノ球殻物質が、ほぼ表面のみから形成されることに関係するものと推察している。

現在、コバルト以外の様々な系でこの形状合成を試みているほか、磁性以外の特性にも目を向け、光物性や触媒活性についても検討している。近い将来、単一粒子磁気計測等にも挑戦してみたい。

4. まとめ

研究発展事業において、有機ラジカルと有機/無機複合クラスター、さらに無機ナノ磁性体の研究に取り組んだ。有機物をテンプレートとするという意味で、最後の研究例も含めて、

有機化合物が一般にもつ構造設計性を利用し、操作性の高い磁気特性の開拓を目指した。その結果、光誘起相転移や分子構造変化に機敏に呼応する量子効果の発見など、分子スピン素子への展開を可能にする基礎研究としての発見があったほか、さまざまな応用が期待される中空ナノ球殻構造をもつ磁性体の作成にも成功した。

成果の要約

2. 環状チアジラジカルに現れる双安定性とその制御

- (i) 室温における磁気双安定性を発展させ、光誘起相転移を発見した。
- (ii) ラジカルがつくる双安定性という概念を一般化した。
- (iii) 転移温度の高い有機強磁性体や分子性フェリ磁性体を開発した。

3-1. 単分子磁石の化学制御

- (i) ヤーンテラー異性体の存在を発見した。
- (ii) 半整数スピン系 $Mn11Cr$ を合成し、分子の磁気異方性の起源を明らかにした。

3-2. ナノ球殻磁性体の合成

- (i) ナノ中空球殻コバルトおよび酸化コバルトなどの合成に成功した。
- (ii) ナノ中空球殻構造に由来すると考えられる磁気特性を引き出した。

5. 成果の公表 (2001-2003)

発表論文

1. “Transverse and longitudinal relaxations of Mn-55 in the molecular cluster magnet $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ ”
T. Goto, T. Koshiha, T. Kubo, K. Awaga
(2003) *Phys. Rev. B*, **67**, 104408.
2. “Enhancement of Jahn-Teller isomerism in $Mn12Ac$ under high quasi-hydrostatic pressure”
Y. Suzuki, K. Takeda, K. Awaga,
(2003) *Phys. Rev. B*, **67**, 132402.
3. “Photoinduced phase transition in an organic radical crystal with room-temperature optical and magnetic bistability”
H. Matsuzaki, W. Fujita, K. Awaga, H. Okamoto,
(2003) *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 017403.
4. “Packing Motifs in Porphyrazine Macrocycles Carrying Peripherally-Annulated Thiadiazole Rings: Crystal Growths of Metal-Free and Cobalt Tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazines”

- M. Fujimori, Y. Suzuki, H. Yoshikawa, K. Awaga
(2003) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, pp. 5780-5786.
5. “ μ SR study on a metal complex having a ferromagnetic linear chain p-NPNN Cu(hfac)₂”
S. Ohira S, K. Awaga, W. Fujita, I. Watanabe, K. Nagamine,
(2003) *Phys. B-Cond. Matter* 326, pp. 568-571.
 6. “ μ SR study of [Mn₁₂O₁₂(O₂CC₆H₅)₁₆(H₂O)₄] \cdot 2C₆H₅CO₂H”,
K. Takeda, K. Awaga, S. Ohira, I. Watanabe,
(2003) *Synth. Metals*, **133**, pp. 606-610.
 7. “Paramagnetic-diamagnetic phase transition and magnetic ordering in thiazyl radicals”,
W. Fujita, K. Awaga
(2003) *Synth. Metals*, **137**, pp. 1263-1265.
 8. “Observation of avalanche effect of the spin reversal in Mn₁₂Ac by Mn-55 NMR”
T. Goto, T. Koshiba, A. Oyamada, T. Kubo, Y. Suzuki, K. Awaga, B. Barbara, J.P. Boucher”,
(2003) *Physica B*, **329**, pp. 1185-1186.
 9. “Unusual magnetization reversal of Mn-12 cluster in ultra-fast sweeping fields”
T. Taniguchi, H. Nojiri, K. Takeda, K. Awaga,
(2003) *Physica B*, **329**, pp. 1179-1180.
 10. “Mn-55 NMR in Mn-12 acetate: quantum tunneling and magnetic relaxation of Mn-12 cluster”
T. Kubo, H. Doi, B. Imanari, T. Goto, K. Takeda, K. Awaga,
(2003) *Physica B*, **329**, pp. 1172-1173.
 11. “H-1-NMR study of the 2D spin-gap system m-MPYNN \cdot BF₄”
Y. Fujii, T. Goto, W. Fujita, K. Awaga,
(2003) *Physica B*, **329**, pp.973-974.
 12. “Crystal structures and magnetic properties of (m- or p-MPYNN)₂ Ni^{II}(tdaS)₂”
T. Okuno, K. Kuwamoto, W. Fujita, K. Awaga, W. Nakanishi,
(2003) *Polyhedron*, **22**, pp. 2311-2315.
 13. “Spin density distributions of p-N-alkylpyridinium nitronyl nitroxides studied by solid-state high-resolution NMR”,
G. Maruta, S. Takeda, A. Yamaguchi, T. Okuno, K. Awaga,
(2003) *Polyhedron*, **22**, pp. 1989-1994.
 14. “Synthesis, structure and magnetic properties of the antiferromagnetic hexamanganese cluster [Mn₆(μ_4 -O)₂(O₂CC₆HF₄)₁₀(HO₂CCH₃)₄] (C₇H₈)
K. Nakata, H. Miyasaka, T. Ishii, M. Yamashita, K. Awaga,
(2002) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, pp. 211-216.
 15. “Room-temperature magnetic bistability in organic radical crystals: Paramagnetic-diamagnetic phase transition in 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl”

- W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki, H. Okamoto,
(2002) *Phys. Rev.* **B65**, 064434.
16. "Observation of magnetic transition in quantum nanomagnet Mn₄Br"
A. Yamaguchi, N. Kusumi, H. Ishimoto, H. Mitamura, T. Goto, N. Mori, M. Nakano, K. Awaga, J. Yoo, D.N. Hendrickson, G. Christou,
(2002) *J. Phys. Soc. Japan*, **71**, pp. 414-417.
 17. "Complex phase transitions in stable thiazyl radicals: spin-gap, antiferromagnetic ordering and double melting"
W. Fujita, K. Awaga, Y. Nakazawa, K. Saito K, M. Sorai,
(2002) *Chem. Phys. Lett.*, **352**, pp. 348-352.
 18. "Magnetic anisotropy, tunneling effects, high-frequency EPR, and molecular structure of fast-relaxation species of Mn-12",
K. Takeda, K. Awaga, T. Inabe, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T. Tomita, H. Mitamura, T. Goto. N. Mori, H. Nojiri,
(2002) *Phys. Rev.* **B65**, 094424.
 19. "Organic ferromagnetism of $T_c=6.7$ K driven by evaporation of crystal solvent"
W. Fujita and K. Awaga,
(2002) *Chem. Phys. Lett.* **357**, pp. 385-388.
 20. "Mn-55 NMR in Mn-12 acetate: Hyperfine interaction and magnetic relaxation of the cluster",
T. Kubo, T. Goto, T. Koshiha, K. Takeda, K. Awaga,
(2002) *Phys. Rev. B*, **65**, 224425.
 21. "Spontaneous magnetization below 44 K in (benzo[1,2-d : 4,5-d 'bis[1,3,2]dithiazole) FeCl₄ driven by evaporation of crystal solvent",
W. Fujita, K. Awaga, M. Takahashi, M. Takeda, T. Yamazaki,
(2002) *Chem. Phys. Lett.*, **362**, pp. 97-102.
 22. "Ferromagnetic Coordination Polymer Composed of Heterocyclic Thiazyl Radical, 1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA), and Bis(hexafluoroacetylacetonato)copper(II) (Cu(hfac)₂)",
W. Fujita and K. Awaga,
(2001) *J. Am. Chem. Soc.* **123**, pp. 3601-3602.
 23. "Inner- and outer-sphere magnetic moments in cobalt-quinone valence tautomeric system"
A. Yamaguchi and K. Awaga,
(2001) *J. Mater. Chem*, **11**, pp. 2142-2145.
 24. "Magnetic Conversion Induced by Non-Magnetic Impurities in a Molecular Spin Ladder System, *p*-EPYNN·[Ni(dmit)₂]",
T. Otsuka, M. Yoshimaru, K. Awaga, H. Imai, T. Inabe, N. Wada, and M. Ogata,
(2001) *J. Phys. Soc. Japan*, **70**, pp. 2711-2716.

25. "Room-Temperature Magnetic Bistability in Organic Crystals: A Comparison with Spin Crossover Transitions",
W. Fujita, K. Awaga,
(2001) *J. Solid State Chem.* **159**, pp. 451-454.
26. "Diversity in the 1/2 spin arrangement of [Ni(dmit)₂]⁻ anions in divalent Ca²⁺(crown ether) supramolecular cation salts",
T. Akutagawa, N. Takamatsu, K. Shitagami, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga,
(2001) *J. Mater. Chem.*, **11**, pp. 2119-2125.
27. "The observation of magnetization behavior of the nano-scale cluster magnet Mn₁₂Ac by ⁵⁵Mn NMR",
T. Kubo, T. Koshihara, T. Goto, A. Oyamada, Y. Fujii, K. Takeda, and K. Awaga
(2001) *Physica B*, **294-295**, pp. 310-313.
28. "Paramagnetic-diamagnetic phase transition in organic radical crystals",
W. Fujita and K. Awaga,
(2001) *Synth. Metals*, **121**, pp. 1767-1769.
29. "Magnetic Properties of a Stable Organic Radical Intercalated with Layered Copper Hydroxides",
W. Fujita and K. Awaga
(2001) *Synth. Metals*, **122**, pp. 569-572.
30. "Novel magnetic properties of heterocyclic thiazyl radicals",
W. Fujita and Kunio Awaga,
(2001) *Polyhedron*, **20**, pp. 1517-1519.

国際会議における招待公演

1. "High-Pressure Effects on the magnetic properties of Mn₁₂"
Y. Suzuki, K. Takeda, and K. Awaga
International Conference on Magnetism, Rome, July 30th, 2003.
2. "Chemical syntheses of spherical hollow nano-magnets"
K. Awaga
International workshop on "Physics on Nanoscale Magnets", Kyoto, Dec. 1st, 2003.
3. "Structure and magnetic properties of Mn₁₁Cr with a half-integer spin
K. Awaga
International workshop on "Physics on Nanoscale Magnets", Kyoto, Dec. 1st, 2003.
4. "Paramagnetic-diamagnetic phase transition and magnetic ordering in thiazyl radicals",
W. Fujita, K. Awaga
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai, July 1st,

2002.

5. “Magnetic Bistability and Magnetic Ordering in Cyclic Thiazyl Radicals”
K. Awaga, W. Fujita, Y. Nakazawa, K. Saito, M. Sorai
International Conference on Molecule-based Magnetic Materials, Valencia, Oct. 9th, 2002.
6. “Quantum spin systems in Molecule-based Magnetic Materials”
K. Awaga
International workshop on quantum dynamics of molecular magnets, Awaji Yumebutai
International Conference Center, Dec. 3rd, 2002.
7. “Magnetic Bistability in Organic Radical Crystals”
Kunio Awaga
Okazaki COE Symposium “Electronic Properties of Molecular Assemblies”, Okazaki, March,
2001.
8. “Unusual phase transitions in heterocyclic thiazyl radicals”
Wataru Fujita and Kunio Awaga,
Kyoto COE Symposium “Elements Science”, Kyoto, September, 2001.

6. その他

1. IBM 化学賞受賞 2003年11月28日
新規分子磁性体の化学構築と物性探索
2. 特筆すべき研究費の採択
文部科学省 科学研究費 特定領域研究「分子スピン」(H15~18) 領域代表
3. 国際会議の主催
名古屋大学 COE-RCMS コンファレンス「物性化学の新展開 (Frontiers of Physical
Chemistry on Molecular Materials)」2004年1月13,14日