

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔事後評価用〕

平成 17 年度採択分

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究課題名（和文）量子ヒステリシスを示すポリ酸ナノ磁性体の
開発と分子磁性

研究課題名（英文）Molecular Design and Quantum Hysteresis of
Polyoxometalates-based Molecular Magnets

研究代表者

山瀬 利博 (YAMASE TOSHIHIRO)

東京工業大学 名誉教授



研究の概要：量子/古典の境界領域のナノスピクラスタの分子磁性の理解のため non-colinear（三角、四角、六角、プリズム）スピン構造のポリ酸を創製しその（光）自己集合機構および分子磁性を解明した。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ポリ酸、分子磁性、自己集合、量子トンネル、スピクラスタ

1. 研究開始当初の背景

代表者のポリ酸の分子設計と物性に関する研究の中で 2004 年に V^{IV} の三角スピンをコアとする $[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2]^{12-}$ ポリ酸がスピンプラストレーション系の分子磁性研究の格好の分子モデルとなることを発見した。これがポリ酸の分子設計の有用性、磁性理論と分子構造との対応、新規分子磁性体の開発のトリガーとなった。

2. 研究の目的

量子/古典の境界領域のナノスピクラスタの分子磁性の理解のため遷移金属イオンや希土類金属イオンの non-colinear スピン構造のポリ酸を創製し生成の（光）自己集合機構を明らかにすること、および得られた新規ポリ酸の分子磁性を構造と対応させて解明し分子磁性の新領域を創ることを目的とした。

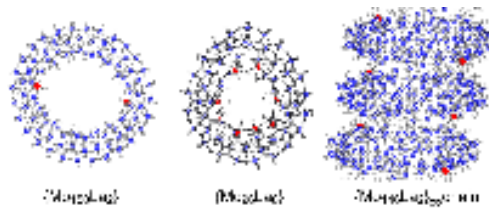
3. 研究の方法

ポリ酸として二個の三角を連結したプリズム、六角、四角、リング、ボールのスピンプラストラを持つ新規ポリ酸に焦点を絞って合成した。新規ポリ酸の構造や磁気化学その他 characterization は主に単結晶 x 線構造解析、電気化学分析、ESR、NMR、DC および AC 磁化率、ESI-MS 分析により行った。磁気化学的に意義のあるものについてパルス磁場での磁化や高周波 ESR 測定を合わせて行い基底状態の詳細を求め、実験結果を基礎に精緻なスピンプラストラを求め磁性を専門とする連携研究者の協力を得て分子磁性を明らかにした。

4. 研究の主な成果

(1) ポリ酸の分子設計と光自己集合機構の解明 希土類金属イオン (Ln^{3+}) を用いて一連の楕円構造のリングポリ酸 ($\{Mo_{150}Ln_2\}$ や $\{Mo_{130}Ln_{10}\}$) とこれら楕円構造リングがチューブ状に積層されたチューブポリ酸

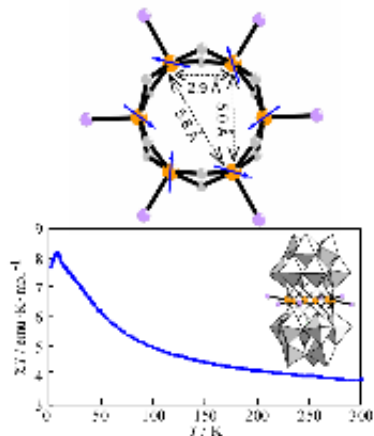
($\{Mo_{154}\}_\infty$ や $\{Mo_{146}Ln_2\}_\infty$) を発見、その光合成法を確立した。得られた光自己集合メカニズムの詳細をもとに卵殻構造の $\{Mo_96Ln_8\}$ も創製され、打ち立てたリング状ポリ酸の分子設計指針の正しさも裏付けられた。図 3 に Ln^{3+} として La^{3+} の場合にえられる $\{Mo_{150}La_2\}$, $\{Mo_96La_8\}$, $\{Mo_{146}La_2\}_\infty$ の構造を例示した。



(2) Mn₆ スピンプリズムの 1/3 磁化プラト
ーの発現条件 V_3 や Cu_3 の三角スピンは基底状態が $S=1/2$ の合成スピンの起因する 1/3 磁化プラトーが現れた。三角リングが二個連結した Mn_6^{12+} スピンプリズムにこの検討を試み、 $[Mn_6(H_2O)_2(AsW_9O_{34})_2(AsW_6O_{26})]^{17-}$ の新しい合成法を見出し Mn_6^{12+} の分子磁性を求めた。 Mn_6^{12+} のスピンプラストラと 1/3 磁化プラトーが明らかにされプラトーの安定化は二等辺三角形の Mn_3 三角スピンの antiferromagnetic interaction に加えて二個の連結する Mn_3 三角スピンの antiferromagnetic interaction とその異方性によることが示された。しかし正三角形が二個連結した場合プラ

トーの安定化は認められないことがスピンハミルトニアンの対角化による simulation から示唆された。

(3) 強磁性六角スピンポリ酸の発見と分子磁性 2.9-3.2Å 辺の正六角形のスピクラスタを含む一連のポリ酸を創製しこれが強磁性を示すことを発見した。たとえば $(n\text{-BuNH}_3)_{12}[(\text{CuCl})_6(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は D_{3d} 対称のアニオンと $n\text{-BuNH}_3^+$ カチオンとの塩であって、中心は6個の Cu^{2+} からなり強磁性であった。スピン多重項の基底状態、励起状態のエネルギー準位、スピン間 interaction (J) および zero-field splitting energy (D) 値が見積られスピン構造をもとにその由来を考察した。禁制遷移の $\Delta S = \pm 2$ の ESR ラインも観測され Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用由来であることが指摘された。また Cu_6 六角スピンの強磁性は各 Cu 原子上の $d_{x^2-y^2}$ スピン軌道が Cu-O-Cu の sp^2 -酸素原子の 2p lone-pair 軌道とほぼ直交することによる各 Cu の $S=1/2$ スピンの孤立によるものと結論できた。



(4) 新規菱形スピンポリ酸の発見と分子磁性の解明 Jahn-Teller 歪みの小さい2個の Cu^{2+} からなる4個の Cu^{2+} イオンの Cu_4^{8+} -四角(菱形)スピンポリ酸、 $[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ の創製にも成功し菱形スピンの磁気化学を展開した。すなわち従来から知られている β - β 結合の $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ に代わり J-T 歪みの少ない α - α 結合の $[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ を創製し磁氣的相互作用の詳細を β - β 結合のそれと比較して初めて Cu_4 菱形スピンの分子磁性が明らかにされた。 $d_{x^2-y^2}$ スピン軌道の双極子-双極子相互作用の重要性が指摘され、長軸に対応する2個の Cu^{2+} サイト間の弱い強磁性相互作用は $S=1$ 基底状態由来であること、ゼロ磁場下での $M=1 \leftrightarrow M=-1$ 量子トンネルが見出された。 2^4 個の多重項のエネルギーレベルが求められ、 α - α 結合および β - β 結合の菱形スピンの基底状態は異なっていて、それぞれ $S=1$ と $S=0$ であることが判明した。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

ポリ酸の分子設計に関しては光反応を含め世界的にも先導しており本研究で分子設計の基盤をほぼ確立したと考えている。分子構造と磁性との相関に関してもこれまで代表者が例示した化合物に加え新たにモデルとして加わった新規ポリ酸磁性体の発見とそれらの分子磁性を解明したことは世界的にも十分誇れ、インパクトも高い。今後、本研究成果をもとに世界的に高機能なポリ酸の分子設計と分子磁性体を得る試みがますますなされるものと信じている。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

(1) **T. Yamase**, H. Abe, E. Ishikawa, H. Nojiri, and Y. Ohshima, Structure and Magnetism of $[n\text{-BuNH}_3]_{12}[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ Sandwiching a Rhomb-like Cu_4^{8+} Tetragon through α -Keggin Linkage, *Inorg. Chem.*, **48**, 138-148 (2009).

(2) **T. Yamase**, Chapter 243: Luminescence of Polyoxometallolanthanoates and Photochemical Nano-ring Formation, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths.*, K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli, and V.K. Pecharsky (Eds.), Elsevier B. V. Vol. 39, 297-356 (2009).

(3) Y. Ohshima, H. Nojiri, K. Fukaya, and **T. Yamase**, 1/3 Magnetization Anomaly in Triangular Spin Prism, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 044706-1 - 044706-6 (2008).

(4) **T. Yamase** and E. Ishikawa, Photoreductive Self-assembly of $[\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ to Anti-tumoral, $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ in Aqueous Media, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 983-991 (2008).

(5) M. Clemente-Léon, T. Itoh, E. Coronado, and **T. Yamase**, Langmuir-Blodgett Films of a Mo-blue Nanoring $[\text{Mo}_{142}\text{O}_{429}\text{H}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{49}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)]^{30-}$ (Mo_{142}) by the Semiamphiphilic Method, *Langmuir*, **23**, 4042-4047 (2007).

(6) **T. Yamase**, K. Fukaya, H. Nojiri, and Y. Ohshima, Ferromagnetic Exchange Interactions for Cu_6^{12+} - and Mn_6^{12+} -Hexagons Sandwiched by Two B- α $[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ ($X=\text{As}^{\text{III}}$ and Sb^{III}) Ligands in D_{3d} -Symmetric Polyoxotungstates, *Inorg. Chem.*, **45**, 7698-7704 (2006).

(7) **T. Yamase**, Y. Yano, and E. Ishikawa, Photoreductive Self-assembly from $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ to Carboxylates-Coordinated $\{\text{Mo}_{142}\}$ Mo-Blue Nano-ring in the Presence of Carboxylic Acids, *Langmuir*, **21**, 7823-7832 (2005).