

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
平成14年度採択研究代表者

山下 正廣

(東京都立大学理学部 教授)

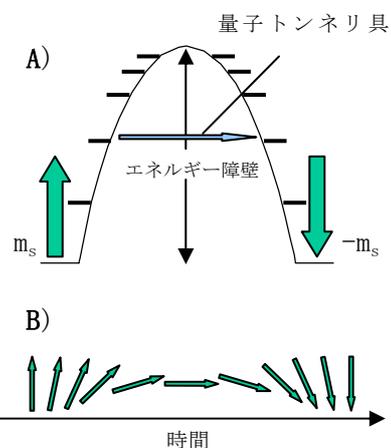
「量子スピン系ナノ分子磁石の創製」

1. 研究実施の概要

本研究では、ボトムアップ式分子創成を手段として、「ナノワイヤー単分子磁石」、「ナノリング単分子磁石」、「ナノ粒子ワイヤー」、「ナノ粒子ネットワーク」という全く新しい形態のナノサイズ磁石に焦点をあて、これらの物質の合理的設計法を開拓するとともに、機能性の向上、及び磁気秩序の「ナノバルク境界」の探求を行うことを目的とする。

2. 研究実施内容

近未来の「ナノテクノロジー」技術革命に向けたボトムアップ式分子化学の目指すべく一つの目標は“分子—スピン制御”であろう。ナノテクノロジーで忘れてはならない重要なキーワードが“個々のスピンを信号として認識（制御）する”ことである。その最も興味ある化合物の一つに“ナノサイズ磁石”がある。“磁石”といっても一般的に知られるバルク磁石とは異なり、ナノサイズ分子の持つスピンが量子的な舞台上で極小のモーメントとして振る舞う“擬磁石”である（準安定電子状態、右図）。ナノサイズの磁石では、系のエネルギー準位が離



散的になり、離散エネルギー準位構造を直接反映した量子的振る舞いをするため、スピンの持つSとN（或いは+と-）、そしてスピン量子状態 $\langle S \rangle$ の“量子的”変化（量子トンネリング現象、右図）を信号として感知することが可能であると期待されている。ここ数年間にそのような特性を示す多くの“単分子磁石”金属錯体クラスターが合成され、量子コンピューター利用への可能性までも報告されるまでになっている（*Nature* 410, 2002, 789 流星！極めて早い潮流にある分野である）。今現在、金属微粒子（ナノ粒子）をターゲットとした超常磁性を応用に活かそうとする研究も一方で進んでいるが（トップダウン式）、粒子のサイズ制御、不均一性等の問題点も多く、故に十分に規定された単一分子への期待は極めて大きい（ボトムアップ式）。しかし、分子設計の立場から見ると、単に

ワンポット集積によるクラスター合成であることが多く、性質向上（例えばブロッキング温度の向上）への手ごかりを見出すに困難な状況にある。原子、分子を制御するボトムアップ式の利点は形状（構造）制御と共に電子状態制御できる点であり、トップダウン式では難しい“特異なナノサイズ磁石”を創製することが可能である。このような背景において本プロジェクトは、現存する粒子状クラスターとは異なる“異形分子”に着目し、より高性能な“ナノサイズ磁石”を見出すことを目的とする。また、これらの磁氣的性質の期限を明確にし、機能性向上、機能性制御への新たな方向性を提案したい。

多核錯体からなるナノサイズ分子磁石結晶体及びアモルファスの合成と構造的特性評価（ナノドットネットワークの創製）（東京都立大学グループ）

単分子磁石 (Single-Molecule Magnets, SMMs) と呼ばれる多核金属クラスターは、分子一つ一つが独立した磁石として振る舞うことや（量子磁石）、磁化の量子トンネル効果が巨視的に観測されることから、従来のバルク磁石にはない興味ある化合物群として知られている。また量子効果を利用した量子コンピューターへの応用は、理論的にも実用可能であることが報告されており (*Nature*, 2001, 410, 789.)、学術面のみならず応用面においてもSMMへの関心は非常に高い。にもかかわらず、このような化合物を合成する際、ワンポット反応による偶然的な自己集積が主流であるため、その開発は合成者の意図によるものではなく、また、単分子磁性の向上すら制御できる状態にない。

本研究グループでは全く違った視点からこの化合物群を見つめている。元来、SMMは分子一つ一つが独立した量子磁石として振る舞うが、その分子間の相互作用を制御できれば、個々の量子的振る舞いとは異なる全く新しい量子状態を誘導できると考えたのである。従来のワンポット反応によるSMMの合成ではなく、SMMを連結することによって短距離（クラスター、ドメイン成長）及び長距離（バルク形成）の磁気秩序をモニターすることがねらいである (Figure 1)。このような考えの有効性を裏付ける論文が近年、G. Christouらによって報告された (*Nature*, 2002, 416, 406.)。水素結合によって連結されたSMM二量体が、個々のそれとは違う量子的な振る舞いを示すことが見出されたのである。これはSMMを連結することで、量子的性質

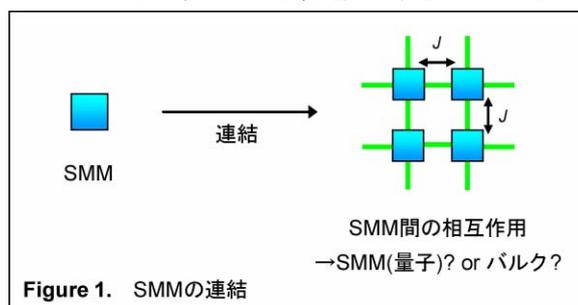


Figure 1. SMMの連結

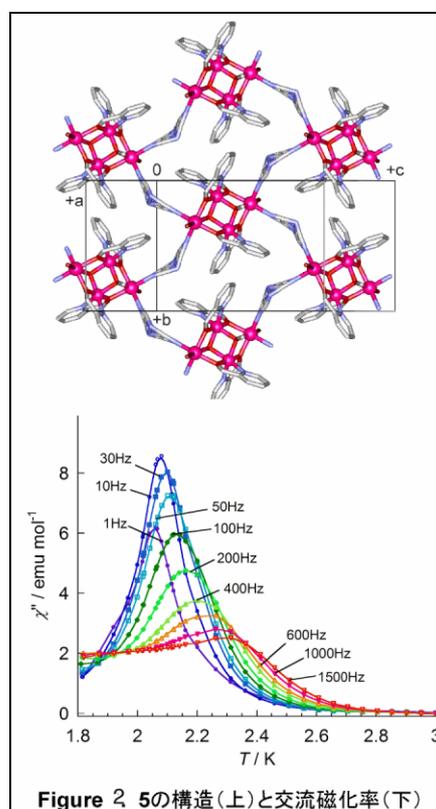


Figure 2. 5fの構造(上)と交流磁化率(下)

を変化、或いは制御できる可能性を示しており、我々の設計指針にさらなる興味を与えるものである。

SMMユニットにはマンガン4核クラスター $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ 、架橋配位子には、ジシアナミドイオンを用いた。ジシアナミド架橋は磁気的には非常に弱い交換相互作用の媒介であるが、個々のSMMの量子状態を分子間に弱く相互作用させるには都合がよい。得られた化合物の一つをFigure 2 (上) に示す。マンガン4核クラスターが架橋配位子のジシアナミドイオンによって架橋され、二次元ポリマー $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) を形成している。分子間の相互作用は -0.024 Kと見積もられSMM間に弱い反強磁性的相互作用がある。交流磁化率の測定を行った結果から、 χ'' のピークが原料SMMと比べて高温側にシフトしていることや(Figure 2 (下))、アレニウスプロットによる解析から、より低温になるに従って直線からずれること、エネルギーバリアと緩和時間の値がSMMのそれらに比べて大きく違うことから、もはやユニットであるSMMの性質で表すことができず、短距離或いは長距離秩序を伴ったバルクとしての性質が含まれている可能性が示唆された(スピングラス的)。そこで、極低温に置ける比熱の測定を行った。結果、 2.1 Kに磁気秩序形成を示唆するピークが観測された。またピークがブロードニングしており、短距離秩序であることを示唆する。比熱の磁場依存性の測定においては、高磁場になるに従い、ピークが低温側にシフトしており、やはり反強磁性的な相互作用であることが明らかとなった(spin canttingによる磁気秩序)。以上のことからこの化合物はSMM由来の性質と磁気秩序(バルク)が複合している系であることを示唆している。興味あることに、類似の二次元化合物(同じ架橋基)では、このような分子間の相互作用が見られず、ユニット由来のSMMとしての挙動を示すもの、逆に、完全に長距離秩序により相転移を示すバルク磁石になるものなど、いくつかの物質が得られている。今後これらの磁气的性質の解明を行うと共に、「ナノバルク磁気制御」を考察する予定である。

大環状ナノ分子磁石の創製(九州大学グループ)

磁性体において空間的な磁気格子次元とスピン次元が磁气的性質を決める重要因子である。第三の重要因子としてマクロからマイクロに至る物質の寸法に依存する新しい物理が探索されつつある。これまで低次元格子磁性体の研究を通じてフラストレーション効果や量子スピン効果が新奇な磁性をもたらすことが明らかにされてきているが、巨視的な大きさが微視的な大きさになると量子力学における離散性と波動性が益々重要な意味をもたらすことは明白である。近年、飛躍的な物質合成技術の進展にともない、多様かつ柔軟性に富むナノスケール分子磁性体が創製され、分子そのものを基本素子として量子物性の将来の応用を視野に入れて基礎的研究が展開されている。この観点から有限個数のスピンの構成されている一次元磁気環状鎖{Fe12}、三角と六角の単純構造を基本とするモデル分子磁石{V15}に関する研究を中心として、量子エネルギー準位の決定と、ナノサイズ系における非可逆性に関連した物理現象、特に量子ダイナミクスによる磁気緩和について成果を得た。

ナノサイズ粒子に代表される少数粒子系の特徴は、離散的な量子エネルギー準位の存在である。系のサイズが十分に小さくなると系のエネルギー準位が離散的になり巨視的な古典系に対応状態がない新しい量子物性が期待される。つまり、系のエネルギー準位の構造を直接反映した量子的振る舞いが見られるようになる。したがって系の量子エネルギー準位の確定が重要になる。

そこで、今後、量子エネルギー準位の確定のため不可欠で精密な情報を与えてくれるESRや強磁場磁化測定を最大限に利用して系の離散的エネルギー準位を明らかにしていくと同時に、量子スピンドायナミクスの特徴的な振る舞いを明らかにする。

本研究の主目的は、量子スピン系ナノ分子磁石の創製であり、新しいナノサイズ分子磁性体(単分子磁石)をターゲットにした分子デバイスへの可能性を広げることである。本担当者は、特に大環状分子で形成されている量子スピン系ナノ分子磁石の磁氣的性質を、様々な実験方法を駆使して明らかにすることを目的としている。

そこで、特徴的な構造を有する典型的な分子磁性体について以下の研究を行った。

①Fe₁₂ : 12個のFe³⁺ ($S=5/2$) イオンが環状に反強磁性的な相互作用で結合している大環状分子磁石のモデル物質について0.1Kまでの低温、54Tに至るパルス強磁場中での極端条件下の磁化測定を大阪大学極限環境センターで実施した。その結果、有限個数クラスター磁性に特徴的である離散的な量子エネルギー準位の交差に由来する明確な磁化過程の逐次転移や緩和現象の異常が観測された。また、系のエネルギー準位構造を反映して磁場の関数として等間隔の5段階磁化ステップが観測され、エネルギーギャップ13Kを直接的に決定することができた。さらに注目すべき点は、磁化ステップ領域において観測される磁気緩和の異常現象が量子ダイナミクスによる準安定状態の緩和機構と関連する可能性があり、量子エネルギー準位の交差に関する物理現象を明らかにするための基礎が確立された。

②V₁₅ : 15個のV⁴⁺ ($S=1/2$) イオンが六角形層-三角形層-六角形層から成る層状構造を形成する特徴的な分子磁性体について0.5Kから室温に至る広範囲の温度域において詳細なESR測定を九州大学ならびに東北大学金属材料研究所で実施した。その結果、特異な磁化率、ESR強度、 g 値の温度変化を観測し、結果を説明するための特徴的な層状構造を反映した有効スピンハミルトニアンを決定した。

3. 研究実施体制

東京都立大学グループ

① 研究分担グループ長：山下 正廣（東京都立大学、教授）

② 研究項目：

[1] 多核錯体からなるナノサイズ分子磁石結晶体及びアモルファスの合成と構造的特性評価（特に、孤立系ナノワイヤー分子磁石、ナノドットワイヤー、ナノドットネットワークの創製）

[2] 磁気緩和現象ならびに非可逆非平衡磁化過程の研究

九州大学グループ

① 研究分担グループ長：網代 芳民（九州大学、教授）

② 研究項目：

[1] 大環状ナノ分子磁石の創製

[2] 系の基底状態ならびに量子エネルギー準位の確定

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

（整理番号：160702025）

著者氏名：Ryo Kanehama, Masamichi Umemiya, Fumiyasu Iwahori, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Yasukata Yokochi, Hiroshi Ito, Shin-ichi Kuroda, Hideo Kishida, and Hiroshi Okamoto

論文題名：Novel ET-Coordinated Copper(I) Complexes: Syntheses, Structure, and Physical Properties (ET=BEDT-TTF=Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

書誌事項：Inorganic Chemistry, Vol. 42, No. 22, P. 7173-7181 (2003)

（整理番号：160702026）

著者氏名：Masahiro Yamashita, Takashi Ono, Satoshi Matsunaga, Mari Sasaki, Shinya Takaishi, Fumiyasu Iwahori, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Hideo Kishida, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Yasuhisa Hasegawa, Kazuhiro Marumoto, Hiroshi Ito, Shin-ichi Kuroda

論文題名：Carrier Doping Effect into Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Ni(III) Complexes with Strong Electron-Correlation by Cu(II) Ions, $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_{2-x}$

書誌事項：Inorganic Chemistry, Vol. 42, No. 24, P. 7692-7694 (2003)

（整理番号：160702027）

著者氏名：Hitoshi Miyasaka, Kazuya Nakata, Kenichi Sugiura, and Masahiro Yamashita, and Rodolph Clerac

論文題名：A Three-Dimensional Ferrimagnet Composed of Mixed-Valence Mn_4 Clusters Linked by an $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_6\}^{4-}$ Unit

書誌事項：Angewandte Chemie International Edition, Vol. 43, P. 707-711 (2004)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：1件）