

「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

(東北大学大学院理学研究科 教授)

「量子スピン系ナノ分子磁石の創製」

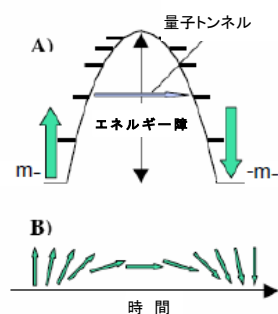
1. 研究実施の概要

本研究で扱う分子は、1) 孤立系ナノワイヤー分子、2) 大環状分子、3) 単分子磁石を連結した“ナノ・ドットワイヤー分子”と“ナノ・ドットネットワーク分子”、である。“孤立系ナノワイヤー分子”と“大環状分子”の共通点は単分子磁石と同様に“バルク磁石ではない”点であり、性質の向上を意識した新しいナノサイズの単分子磁石開発に向けられた化合物群である。それに対して『単分子磁石を連結した“ナノ・ドットワイヤー”と“ナノ・ドットネットワーク”』は量子磁石としての性質の向上、新しい量子現象の可能性（つまり古典磁石と量子磁石の狭間における新規現象の創製）、或いは量子磁石として扱う上での限界を知るためにターゲットとする化合物群である。

本研究者は世界に先駆けて単次元鎖磁石に対する設計指針を得ており、世界でこれまで10例報告されているうちの7例を我々のグループから報告しており世界をリードしている。ナノ分子磁石の応用面で必要不可欠な条件である高いブロッキング温度で準安定電子状態を有する物質創製への可能性も掴んでいる。さらには、従来のGlauberモデルに基づかない、Twisted XYモデルのナノワイヤー分子磁石の合成に世界で初めて成功した。この化合物は光誘起により常磁性と量子磁石との間のスイッチングが可能であり、光-磁気デバイスとしても極めて興味深い化合物である。このため新しい理論的解釈を必要としている。

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き一つの目標は“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の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 流石！極めて早い潮流にある分野である）。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）への手が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研究チームは、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”を見出すことに重点を置き、本プロジェクト研究をスタートさせた。このような新しい切り口から単分子磁石を見出す試みは世界でもほとんど行われていないのが現状である。しかし、単分子磁石クラスターが見出されて極めて速い速度で世界的な研究ターゲットになったことを考えれば、このような新物質探求が世界的に行われるのは時間の問題であり、我が国のナノテクノロジー、ナノサイエンスに対するプライオリティーを確立する上でも早急な対応が求められよう。本研究はまさにその該当研究である。

本研究プロジェクトは①新規化合物の合成及び同定、②磁気測定、③理論評価の3つを連携させ、その都度、評価を化合物開発にフィードバックさせて進行させる。化合物の合成は、3つのターゲット分子、1) 孤立系ナノワイヤー分子、2) 大環状分子、3) 単分子磁石を連結した“ナノ・ドットワイヤー分子”と“ナノ・ドットネットワーク分子”に焦点を当てる。

前年度の研究計画書の「研究内容」に、「長鎖アルキル基を有する錯体ユニット連結による鎖間相互作用の制御（結晶から配向サンプル）」、および「長鎖アルキルカウンターイオンを用いた分子膜による単次元鎖磁石制御（無配向サンプル）」を実施すると述べていたが、研究の遂行上、今年度は以下の研究を優先的に行った。上記の2点については次年度以降に実施することとした。

1) 孤立系ナノワイヤー分子の開発

単次元鎖磁石を見出す為には分子設計上3つの要素を制御する必要がある。まず一つ目に、次元鎖は強磁性、あるいはフェリ磁性鎖でなければならない。二つ目は、“孤立系”が意味するように鎖間の相互作用が極めて小さい、もしくは存在しない系でなければならない。三つ目に、個々の鎖上における一軸磁気異方性が大きく、ゼロ磁場分裂は負である必要がある（即ち、単一Ising鎖）。これらの要素を満たすために、本研

究者はMn(III)錯体をユニットに用い（一軸異方性、負のゼロ磁場分裂を制御可能）、他の金属錯体ユニットとの交互一次元鎖（強磁性もしくはフェリ磁性鎖の構築）を設計する方法をとっている。また、その一次元鎖をイオン性にすることでカウンターイオンにより鎖間を制御可能である。以上の設計要素のうち、最も困難な問題が鎖間の相互作用の制御である。この点を重点的に分子設計に取り入れるが、単一次元鎖磁石の性質向上への試みとして鎖内の交換相互作用の増大についても検討する（強磁性鎖よりもフェリ磁性鎖の方が有利であろう）。以下に具体的な成果を記す。

Mn(III) salen系分子ブロックと有機ラジカルとの連結によるフェロ、フェリ一次元鎖磁石の構築

本研究者はすでに単一次元鎖磁石を7例、構築しており、それは、Mn(III) salen類似体とNi(II) pyridyloximate錯体の交互一次元鎖、 $[\text{Mn}_2(\text{salmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ の組成を持つ強磁性Ising鎖である。この化合物の設計で重要なポイントはMn(III) salen系の分子ブロックを使用していることである。この合成戦略にのっとり、新しいユニットに有機ラジカルを用いて新しい孤立系ナノワイヤーを設計することに成功した。

高温のブロッキング温度をもつMn(III)ポルフィリン-TCNE錯体の構築

本研究者はビフェニルポルフィリンMn(III)-TCNE一次元鎖フェリ磁性体が世界最高のブロッキング温度（約8 K）を持つことを見いだしている。さらに高温にするには交換相互作用J値（負）をいかに大きくするか依存している。来年度は種々のポルフィリン誘導体とTCNE誘導体をもつフェリ磁性体の合成を行い、さらに高いブロッキング温度をもつ化合物の構築を行う予定である。

新規Twisted XYモデルに基づくFe(II)-Fe(III)フェリ磁性体の構築、理論的解釈及び光誘起スイッチング

本研究者は世界で初めて、従来のGlauberモデル（Ising Chain）に基づかない、新規Twisted XYモデルに基づくFe(II)-Fe(III)一次元鎖フェリ磁性体の合成に成功している。ESRの測定から一軸異方性が初めて正である。この化合物の理論的解釈を行う必要がある。さらに、新規化合物の開発を行う。また、この化合物において光誘起量子磁石-常磁性転移を観測している。この機構解明を行うと同時に、光-磁気デバイスとしての可能性を追求する予定である。

2) 大環状分子の設計及び量子トンネル効果の微視的評価

大環状分子の設計は錯体化学の分子設計の方法を基に12核程度の環状分子で可能である。大環状分子では、一次元鎖的な磁気挙動を持ちながら有限なスピン量の中で量子トンネル効果が観測できる。実際に反強磁性的な環状分子の中で観測された例もあり、新しい環状分子を創製してより多くの情報を得ることを目標に研究を行う。また、これらの観点から、有限個数のスピんで構成される一次元磁気環状鎖や三角、六角等の単純

構造を基本とする十分よく規定されたモデル分子磁石を対象に、量子スピン効果や幾何学的フラストレーション効果に関連してミクロなレベルで量子エネルギー準位を決定し、ナノサイズ系における非可逆性に関連した物理現象、特に量子スピンドायナミックスに関連して量子コヒーレンスを疎外する散逸現象を明らかにした。

3) 単分子磁石を連結した“ナノ・ドットワイヤー分子”と“ナノ・ドットネットワーク分子”創製

巨大スピン基底状態を持ち、自らが量子的な振る舞いをする単分子磁石クラスターを配位供与型リンカーを用いて接続制御するという、今までの分子設計にはない新しい設計方法で単分子磁石→単次元鎖磁石→二次元・三次元（バルク）磁石の変化を構造・磁気挙動の変化から追求した。原料自らが「量子ナノクラスター」であるため、磁気挙動には大きな興味を持たれる。我々はすでに設計に対する指針を得ており、一つ目のモデル化合物を合成済みである。

3. 研究実施体制

16年7月に研究代表者の山下正廣が東北大学に異動したために、以下のように研究体制を再編した。

(1) 研究チームの構成

東北大学山下グループ (H16. 7. 1～)

東北大学・大学院理学研究科化学専攻 (山下正廣)

研究実施項目と概要

[1] 多核錯体からなるナノサイズ分子磁石結晶体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の創製)

理想的なモデル系となる新しいナノ分子性錯体を合成し、X線回折及び諸測定による構造評価を行った。単結晶サンプルについては、単結晶X線結晶構造解析を行い、アモルファス状サンプルについては粉末X線回折、透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定等を行った。その結果、従来の一軸異方性パラメーター (D) が負ではない、正のものを世界で初めて合成することに成功した。

東京都立大学グループ

東京都立大学・大学院理学研究科化学専攻 (山下正廣：～H16. 6. 30)

東京都立大学・大学院理学研究科化学専攻 (宮坂 等：H16. 7. 1～)

研究実施項目と概要

[1] 磁気緩和現象ならびに非可逆非平衡磁化過程の研究

交流磁化率の周波数依存性、静的磁化の時間依存性、過渡的パルス応答磁化動的緩和特性の多様な測定によって特徴的な磁気緩和現象ならびに非可逆非平衡磁化過程を追求した。高温においては通常の単分散熱活性緩和が、系の量子準位に依存して特定の温度以下では特定の磁場において共鳴的な量子トンネリングによる緩和が観

測された。特に $\text{Mn(III)}_2\text{-Ni(II)}$ 系において低温にするにつれて磁気ヒステリシスは大きくなるが、0.5K以下では飽和する現象を観測した。これは、一次元ナノワイヤー磁石系における初めての量子トンネル現象の観測である。

九州大学グループ

九州大学・大学院理学研究院物理学専攻（浅野貴行）

研究実施項目と概要

[1] 系の基底状態ならびに量子エネルギー準位の確定

基底状態を明らかにするために磁化率、磁化、比熱等の熱力学的諸量の測定を行い、系を特徴づける磁気パラメーターを確定した。直接的に量子エネルギー準位を確定するために高周波磁気共鳴実験を行った。また、共同利用施設を使用して50テスラに至るパルス強磁場下、100mKに至る極低温下における磁化、ESRを測定し、重水素化試料を合成して磁気共鳴実験と相補的な中性子散乱実験を行うなど、磁気共鳴、中性子回折、 μSR 、強磁場磁化測定等による広範な実験的研究を行った。その結果、環状スピン系に特徴的なステップを観測することに成功した。

[2] 磁気緩和現象ならびに非可逆非平衡磁化過程の研究

交流磁化率の周波数依存性、静的磁化の時間依存性、過渡的パルス応答磁化動的緩和特性の多様な測定によって特徴的な磁気緩和現象ならびに非可逆非平衡磁化過程を追求した。高温においては通常の単分散熱活性緩和が、系の量子準位に依存して特定の温度以下では特定の磁場において共鳴的な量子トンネリングによる緩和が期待できる。その現象の観測に成功した。

九州工業大学グループ

九州工業大学・工学部電気工学科（美藤正樹）

研究実施項目と概要

[1] 圧力下磁化測定と固体NMR測定

ナノワイヤー量子磁石の圧力下の構造決定と磁化の変化を測定し、構造と磁気的挙動の関係を明らかにした。さらには圧力をかけることによりブロッキング温度を上げるように試みた。 $\text{Mn(III)}_2\text{-Ni(II)}$ 系において圧力下でブロッキング温度の上昇とポテンシャルバリアーの上昇を観測した。これは主に、一軸異方性のパラメーター（D）の効果によるものと考えられる。また、F核NMRを用いることによりポテンシャルバリアーの大きさを見積もったが、磁気測定の結果と良い一致を示した。

東北大学野尻グループ

東北大学・金属材料研究所（野尻浩之）

研究実施項目と概要

[1] 強磁場下ESR測定

強磁場下のパルス応答ESRを測定することにより、磁化緩和過程現象を解明し、ナノワイヤー量子磁石の磁性とその機構について解明した。特に、東北大の山下グループで合成したFe(II)-Fe(III)系の一軸異方性パラメーター (D) が正であることを世界で初めて観測した。

青山学院大学グループ

青山学院大学・理工学部化学科 (岩堀史靖)

研究実施項目と概要

[1] 単分子磁石合成

単核単分子磁石は1分子で1メモリーを持つ究極のデバイスとなる可能性がある。今年度は、中心金属イオンにNi, Co, Fe, Mnなど、一軸異方性パラメーターが負の値を持つ単核単分子磁石の合成を試みた。必要となるカルボラン骨格をもつ有機ラジカル配位子の合成に成功した。

東京工業大学グループ

東京工業大学・大学院理工学研究科化学専攻 (中澤康浩)

研究実施項目と概要

[1] 熱測定

磁気秩序を観測するのに比熱の測定は最も有効な測定手段である。とりわけ、単分子磁石を繋いで一次元、二次元、三次元にすることにより、量子磁石とバルク古典磁石の境界にある化合物の熱測定により、量子磁石とバルク古典磁石の境界の新しい磁気挙動を発見することを目的に研究を行った。単分子磁石をジシアナミドで架橋した3種類の二次元化合物の比熱測定を行った。その結果、1個めは量子磁石的な比熱であり、磁気測定と一致した。2個目は古典的なバルク磁石であり比熱と磁気測定の結果が一致した。3個目は、長距離秩序と短距離秩序の混在したスピングラスであり、比熱と磁気測定の結果が良く一致した。このように単分子磁石を2次元的につなぐことにより量子磁石から古典磁石まで変化させることに成功した。

東北大学坂井グループ

東北大学・大学院理学研究科物理学専攻 (坂井徹)

研究実施項目と概要

[1] ナノワイヤー量子磁石の理論解析

単分子量子磁石に関しては理論的な解釈はほぼ確立されているが、ナノワイヤー量子磁石の理論はまだ確立していない。また、量子磁石とバルク磁石の狭間における新しい磁性に関する理論的解明は皆無である。これらの理論的研究を行った。その結果、一次元量子磁石も構造は無限の一次元ではなくて、ある長さを持った有限のスピン系であると仮定すると理論と良い一致をすることが分かった。

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：160701002

著者氏名：網代芳民、松尾晶、金道浩一、浅野貴行、香取浩子、後藤恒昭、池田宏信

論文題名：Dynamical magnetization process of the diluted antiferromagnet RbMnMg_{1-c}F₃ in pulse field up to 55T

書誌事項：Physica B, Vol.346-347, P.226-230 (2004)

○ 整理番号：160701003

著者氏名：浅野貴行、網代芳民、稲垣祐次、野尻浩之、左近拓男、石田尚行、野上隆、J. P. Boucher、本河光博

論文題名：ESR of quantum spin chains with staggered fields

書誌事項：Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.272-276, P.e685-e-686 (2004)

○ 整理番号：160701004

著者氏名：松尾晶、鳴海康雄、浅野貴行、網代芳民、石田尚行、野上隆、金道浩一

論文題名：High-field magnetization process in the S=1/2 chain [PMCu(NO₃)₂(H₂O)_n]_n (PM=pyrimidine)

書誌事項：Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.272-276, P.1081-1082 (2004)

○ 整理番号：160701005

著者氏名：網代芳民、稲垣祐次、浅野貴行、三田村裕之、後藤恒昭

論文題名：Quantum phase transition of dimerized C₃Cr₂X₉ (X=Cl, Br, I)

書誌事項：Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.272-276, P.218-219 (2004)

○ 整理番号：160702028

著者氏名：Shinya Takaishi, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hideo Kishida, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Kazuhiro Marumoto, Hiroshi Ito, Shin-ichi Kuroda, and Tomohide Takami

論文題名：Visualization of Local Valence Structures in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Complexes [Ni_{1-x}Pd_x(chxn)₂Br]₂Br₂ by STM

書誌事項：Angewandte Chemie International Edition, Vol.43, P.3171-3175 (2004)

○ 整理番号：160702029

著者氏名：Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clerac, Wolfgang Wernsdorfer, Lollita Lecren, Claire Bonhomme, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita

論文題名 : A Dimeric Manganese(III) Tetradentate Schiff Base Complex as a Single-Molecule Magnet

書誌事項 : Angewandte Chemie International Edition, Vol.43, No.21, P.2801-2805 (2004)

○ 整理番号 : 160702032

著者氏名 : Masamichi Umemiya, Kenta Goto, Shinya Takaishi, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Nishikawa, Kouichi Kikuchi, Isao Ikemoto, Yasutaka Yokochi, Hiroshi Ito, and Shin-ichi Kuroda

論文題名 : New organic conductor (DMET)₂CuCl₂:Synthesis, structure and physical properties

書誌事項 : Journal de .Physique .IV-Proceedings, France, Vol114, P.589-590 (2004)

○ 整理番号 : 160702035

著者氏名 : Masahiro Yamashita, Daisuke Kawakami, Satoshi Matsunaga, Yoshio Nakayama, Mari Sasaki, Shinya Takaishi, Fumiyasu Iwahori, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Yoshiki Wada, Hiroshi Miyamae, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Kazuhiro Marumoto, and Shin-ichi Kuroda

論文題名 : [{[Pt(en)₂][PtX₂(en)₂]}₃] [{(MX₃)X₃}₂] · 12H₂O:Quasi-One-Dimensional, Halogen-Bridged Pt^{II}-Pt^{IV} Mixed-Valence Compounds with Magnetic Counteranions

書誌事項 : Angewandte Chemie International Edition, Vol.43, P.4763-4767 (2004)

○ 整理番号 : 160703001

著者氏名 : Fumiyasu Iwahori, Kengo Kamibayashi, Yoshikazu Nishikawa, Masahiro Yamashita, and Jiro Abe

論文題名 : Synthesis, Structure, and Magnetic Property of Organic-radical Labeled Carborane

書誌事項 : Chemistry Letters, Vol.33, No.11, P.1460-1461 (2004)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数 : 2 件 (CREST研究期間累積件数 : 2 件)