

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「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」
研究課題「量子スピン系ナノ分子磁石の創製」

研究終了報告書

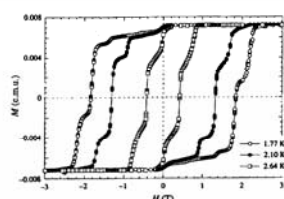
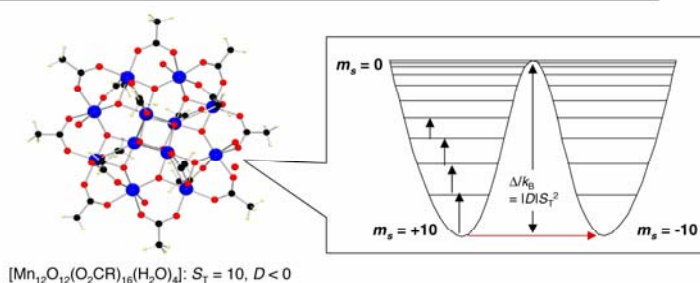
研究期間 平成14年11月～平成20年3月

研究代表者: 山下正廣
(東北大学大学院理学研究科教授)

1 研究実施の概要

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）。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）への手が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

Quantum Dots: Single Molecule Magnets



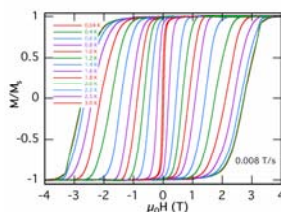
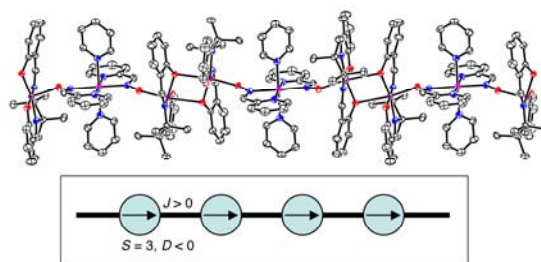
分子一つが磁石になる

➡ 究極のメモリー

磁化量子トンネリング

➡ 量子ゲートとして利用

Single-Chain Magnets



一本の一次元鎖が磁石になる

➡ より高温で究極のメモリー

一次元鎖の物理の発展

➡ Glauberダイナミクスの実在系

図 1-1 単分子磁石と単一次元鎖磁石に期待される効果

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プロジェクトのグループは、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、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、本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として位置づけられる。

本研究プロジェクトは、①物質開発、②物理測定及び物質開発へのフィードバック、③理論解釈、で構成され、それぞれを担当する化学者と物理学者の合同チームにより総合的な連携研究体制で行われた。異分野の研究者によるチームであるため、相互の意思疎通は極めて重要な点である。そのためそれぞれの研究以外にも、大小併せて年2回以上の研究ミーティングや、国内・国際学会を主催することにより物質、物性への相互の理解を図ることを随時行ってきた。これにより、チーム間の連携及び目的の統一が強化され、5年に渡る研究は非常に意義のある成果を生んでいる。以下に開発された物質と幾つかの成果を簡単に紹介する。

物質開発と物性のターゲットとして特に、(1)合理的設計により開発された低次元化合物の磁化ダイナミクスと量子現象の制御、(2)単分子磁石をユニットにした低次元化合物の相関発達における磁化ダイナミクスの制御と評価、(3)高機能性ナノサイズ磁石の開発、の3課題について重点的に研究を行ってきた。

(1) 合理的設計により開発された低次元化合物の磁化ダイナミクスと量子現象の制御

2002年に本プロジェクトのメンバーである宮坂らによって見出された、単次元鎖磁石 (Single-Chain Magnets) の合理的設計と磁化ダイナミクス機構の解明を目指した研究である。単次元鎖磁石は、一軸異方性を持つ擬 Ising 鎖で、鎖内磁化反転にエネルギー障壁が存在することにより遅い緩和時間を示す超常磁性体の一種である。エネルギー障壁を越えることができない低温では一本の一次元鎖のみであたかも“磁石”のような性質を示す。さらに、孤立系単分子磁石に対して、鎖内相関がエネルギー障壁に関係するため、より高温で磁石の性質を引き出せる可能性が高い。そのため、究極のメモリー材としての目的から、ナノサイズ磁石として注目を集めている。現在、錯体分野を中心に単次元鎖磁石の開発は世界的にトピックスとなっているが、合理的設計及び系統的設計が可能という点で、本プロジェクトで開発した化合物群は、より定量的評価が可能である。強磁性単次元鎖磁石について、High-field and -frequency ESR 及び NMR 測定により、Glauber ダイナミクスとより緩和速度の速いスピン波の両者の緩和が存在することが明らかとなった。これらの結果は、異方性 Heisenberg 鎖である単次元鎖磁石の描像と一致する。鎖内交換相互作用の異なる化合物群を合成し、磁化緩和が Glauber ダイナミクスを基として交換相互作用に比例することを明らかにした。また、フェリ磁性単次元鎖磁石、二量化した単次元鎖磁石、反強磁性単次元鎖磁石など様々な化合物を見出し、現在 70 化合物を超える。

このような単次元鎖磁石は、一軸異方性の大きい Mn(III)化合物を一次元に配列し、Ising 容易軸は、Mn(III)イオンの異方性を起源にしている。この方法は単次元鎖磁石設計にとっては、極めて合理的だが、面異方性を持つ金属錯体では不可能である。しかし、面異方性を持つユニットを容易面が交互に垂直にすることにより、一次元相関により結果として一軸異方性を誘発する分子設計を見出した。この方法は画期的であり、多種多様な金属錯体ユニットの組み合わせが有効である。

Mn(III)-Ni(II)フェリ磁性単次元鎖磁石は、単次元鎖磁石挙動だけでなく、そのス

ピン状態で $M_s = 1$ 基底状態、 $M_s = 3$ 励起状態の他にその中間に $M_s = 2$ の $2/3$ 量子プラトーの状態を発現する可能性があることが、本研究チームの理論解釈から提案された。このような量子プラトーの発現が一次元鎖で確認され理論的に解釈されれば、世界で初めての例になる。現在、理論及び測定からフィードバックされた知見を基に、化合物の開発を進めている。

(2) 単分子磁石をユニットにした低次元化合物の相関発達における磁化ダイナミクスの制御と評価

単分子磁石は、結晶内一つ一つの分子が遅い磁化緩和を持つ巨大スピン源である。この特異な異方性スピンに弱い相互作用を与えると、単分子磁石の持つ量子トンネル効果を制御できる。さらに、より強い相互作用を与えると、これら異方性スピン間に短距離秩序、長距離秩序を形成する。このような異方的な巨大スピン間の秩序 propagation と nucleation では、磁区形成で通常バルク磁石とは異なるスピン秩序状態を提供するかもしれない。本プロジェクトでは、 $[Mn_4]$ SMM を配位結合で連結した三次元ネットワーク及び二次元ネットワーク化合物を世界で初めて合成し、その特異な磁気挙動を報告した。さらに、その短距離秩序状態と長距離秩序状態は、通常金属スピン間の相互作用にはない、単分子磁石の異方性の影響を強く受けた特異な秩序状態を形成することが、非線形磁化率、比熱測定で解析で明らかになった。この秩序状態は、Ising 系強磁性体で見られる Griffiths 相に類似しており、新たなスピン系で初めて発見された。

(3) 高機能性ナノサイズ磁石の開発

ナノサイズ磁石の新しい物性及び機能性を創製することも、本研究プロジェクトの目的の一つである。分子間相互作用で磁性を制御した上記の単分子磁石ネットワークも一例であるが、物理的外場や多重機能が超常磁性と連携した系の創造は、今までにない全く新しい材料や研究ステージを与えるに違いない。本研究プロジェクトでは、外場として、「圧力・光・溶媒吸脱着」、多重機能として、「導電性」に着目して研究を展開してきた。

「圧力効果」については、強磁性単一次元鎖磁石をサンプルとして検討し、僅かではあるが、磁化緩和に圧力効果を見出すことに成功した。この圧力効果は、金属イオンの異方性よりは、鎖内の相関に効いていると判断され、単一次元鎖磁石の描像を映したものと云えよう。

「超常磁性-バルク磁石の光スイッチ」は、両磁石の性質の変換だけでなく、量子性の ON/OFF 機能を付加することが可能であり（量子ゲート制御）、極めて夢のあるテーマである。本研究では、光開閉環反応を示すジアリールエテンを架橋配位子に用いた $[Mn_4]$ 単分子磁石一次元鎖錯体を合成することに成功し、光によりパッキングを変えることによる両磁性の変換を可能にした。ただし、光スイッチによる単分子磁石間の相関のスイッチは未だ実現できておらず、現在更なる検討を進めている。

「超常磁性への溶媒吸脱着効果」については、Fe(II)-Fe(III) フェリ磁性単一次元鎖磁石で実現した。結晶溶媒を含むイニシャル化合物と結晶溶媒を脱離した乾燥化合物で磁化緩和が急激に変化することが明らかとなった。また、興味あることに、この変換は繰り返し可能であり、“magnetic sponge” を超常磁性物質で実現した最初の例である。

「導電性単分子磁石・単一次元鎖磁石」は、遍歴電子と異方性巨大スピンの共存という未知の研究ステージを提供する。残念ながら、未だ両者が密接に相互作用した系は実現できていないが、世界で最初の“半導体単分子磁石”と“半導体単一次元鎖磁石”の合成に成功した。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

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。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”を見出すことに重点を置いている。

初期2年間は、新しい物質群の開発に照準を合わせて行ってきた。特に、①単次元鎖磁石の合理的合成とその磁気緩和の理論的解釈、②フラストレーション量子スピン系分子の開発と磁気挙動の解釈の2点を課題とした。山下グループ（当時、都立大、後東北大）、岩堀グループが物質開発を担当し、網代グループ（当時、九州大、後京都大）、浅野グループが物理測定と理論をサポートする形でスタートさせた。しかし、特に単次元鎖磁石の物質開発が非常に良好に進んだため、より物理的なアプローチと理論のサポートが必要になり、3年目から物理分野のエキスパート（特に特異物理測定について）、野尻浩之（東北大金研）（High-Field and -Frequency ESR 及び強磁場磁気測定）、中澤康浩（現、阪大）（比熱測定）、美藤正樹（九工大）（圧力下磁気測定）、出口浩之（九工大）（NMR 緩和測定）、（理論的解釈・計算について）坂井 徹（現、原研）、岸根順一（九工大）を加えて、より総合的な研究チームとして継続させた。その後、宮坂 等（現、東北大）が山下グループに加わり、多種多様の単次元鎖磁石の開発を継続して行うとともに、③単分子磁石ネットワークのダイナミクス、④高機能性ナノサイズ磁石の開発、へとより広範囲にナノサイズ磁石をとらえる研究へ発展した。また、最終年度前には、より積極的に量子現象を実在系で見いだすことを目標に掲げ、⑤一次元磁性鎖における磁化量子プラトーの発現、に向けた分子設計を展開している。

各研究グループの役割分担は次の様である。

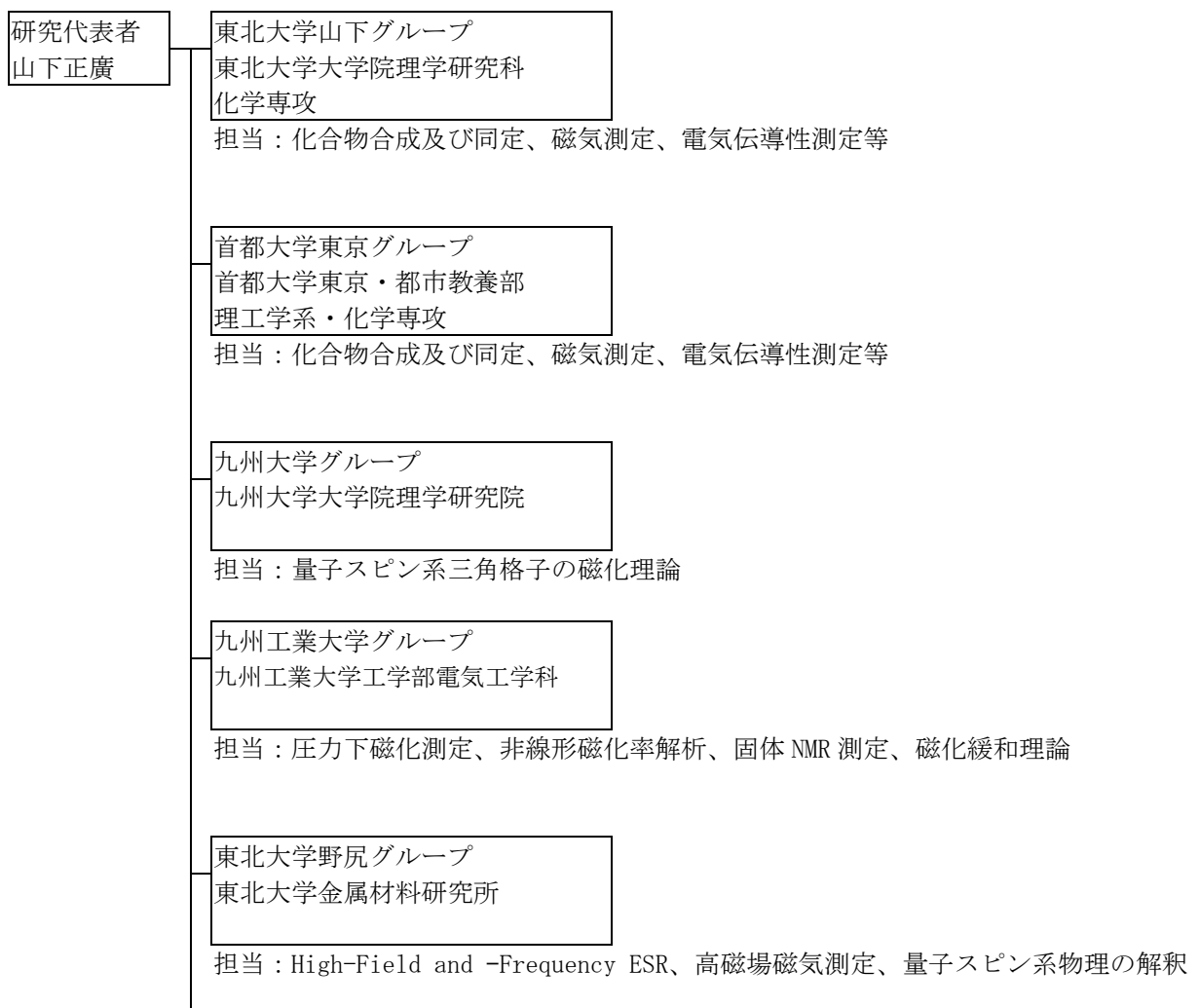
- 東北大学山下グループ（東北大学大学院理学研究科化学専攻）：山下正廣、宮坂 等、梶原孝志、高石慎也
化合物合成及び同定、磁気測定、電気伝導性測定等
- 首都大学東京グループ（首都大学東京都市教養学部理工学系化学専攻）：宮坂 等（H18. 3月まで。その後東北大学に移動）
化合物合成及び同定、磁気測定、電気伝導性測定等
- 九州大学グループ（九州大学大学院理学研究院物理学専攻）：浅野貴行、網代芳民（H16. 4月から CREST 研究員）
量子スピン系三角格子の磁化理論
- 九州工業大学グループ（九州工業大学大学院工学研究科電気工学専攻）：出口浩之、

美藤正樹、岸根順一

圧力下磁化測定、非線形磁化率解析、固体 NMR 測定、磁化緩和理論

- 東北大学野尻グループ (東北大金属材料研究所) : 野尻浩之、大島勇吾
High-Field and γ -Frequency ESR、高磁場磁気測定、量子スピン系物理の解釈
- 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 (H19. 3月まで)
化合物合成及び同定
- 大阪大学グループ (大阪大学大学院理学研究科化学専攻) : 中澤康浩
低温単結晶比熱測定
- 日本原子力研究開発機構グループ (日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門) : 坂井 徹
一次元スピン系の理論計算、磁化量子プラトー理論

(2)実施体制



青山学院グループ
青山学院大学工学部化学科

担当：化合物合成及び同定

大阪大学中澤グループ
大阪大学大学院理学研究科
化学専攻

担当：低温単結晶比熱測定

日本原子力研究開発機構グループ
日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門

担当：一次元スピン系の理論計算、磁化量子プラトー理論

3 研究実施内容及び成果

3.1 新しいナノサイズ磁石の創製(東北大学 山下グループ)

(1)研究実施内容及び成果

2001年にイタリアの Gateschi らによって発表された、「一本の一次元磁性鎖が磁石のように振る舞う超常磁性体」は、同時期に研究を行っていた宮坂らによって、2002年に世界で初めての強磁性一次元鎖が報告され、単一次元鎖磁石 (Single-Chain Magnet (SCM)) と命名された。宮坂らの設計方法は極めて合理的であり、系統的に多様な単一次元鎖磁石を設計することが可能である。その方法は、一軸異方性の大きい金属錯体ユニットを、その容易軸に沿って交換相互作用で一次元に配列するというものである[1]。また、単分子磁石 (Single-Molecule Magnet (SMM)) を一次元に連結すると Single-Chain Magnet (SCM) ができるという単純な方法も有効であり、本プロジェクトで見いだされた。このような合理的設計法を基に合成され、明らかになった様々な化合物の磁化緩和挙動を簡単に記す。図 3-1-1 は、主な化合物の全体像である。

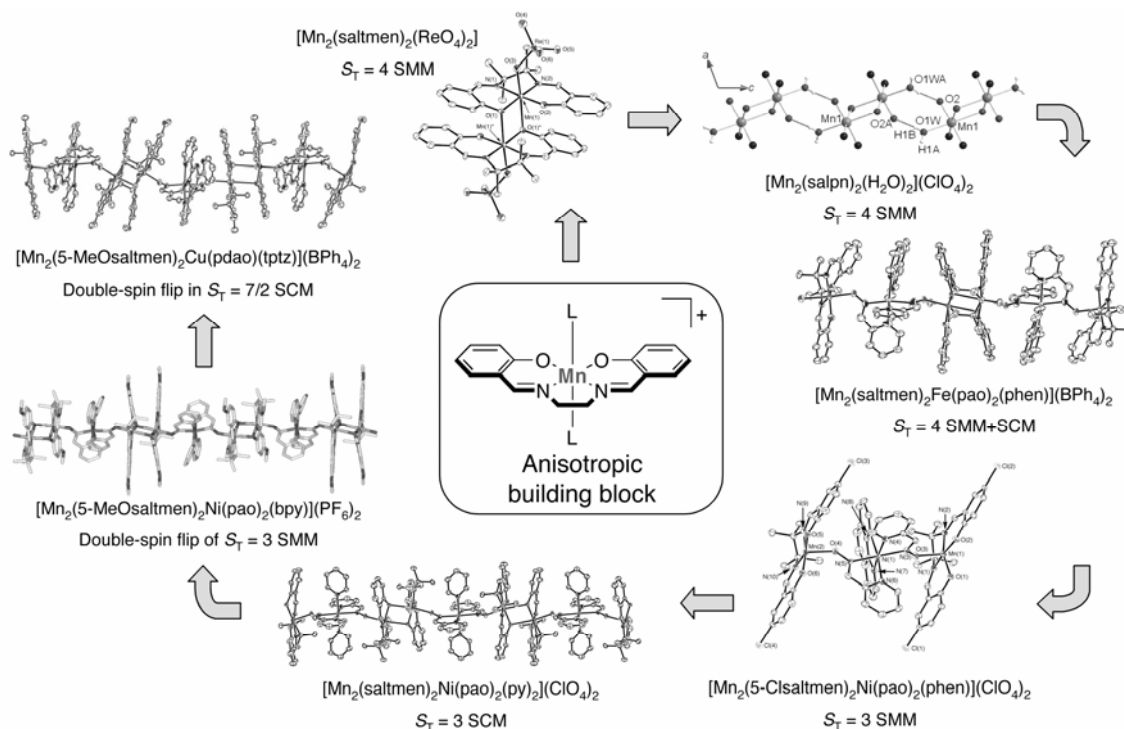


図 3-1-1 異方性分子素子を使った様々なナノサイズ磁石の合理的合成

最小核数で SMM 挙動 : Mn(III) salen 系化合物は、Mn(III) イオンの Jahn-Teller 歪み由来の大きな一軸異方性により ($D_{Mn} \approx -1 \sim -8$ K)、自己集積により二核化した強磁性 dimer で $S_T = 4$ の SMM になる。この SMM は、 $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)]_2$ ($\text{saltmen}^{2-} = N, N'-(1, 1, 2, 2\text{-tetramethylethylene})\text{bis}(\text{salicylideneimine})$) で発見され[2]、この種の化合物のほとんどが同様の SMM 挙動を示すことが明らかとなった。第一遷移金属イオンを用いた最小核数で SMM 挙動を示した最初の例である。この SMM は、単にその超常磁性現象の興味だけでなく、一次元に拡張するための SMM ユニットとしての興味をもつ。

単分子磁石の超分子一次元配列による特異な量子トンネリングと磁化緩和：この[Mn₂] SMM が非常に弱い反強磁性的相互作用で連結した水素結合型一次元鎖では、SMM ユニットの交換相互作用の bias field により影響を受ける。単純な[Mn₂] SMM である [Mn(salpn)(H₂O)]₂(ClO₄)₂ (salpn²⁻ = N,N'-(1,3-propylene)bis(salicylidene iminate))は、軸位の水分子と隣接するユニットのフェノレート酸素との間に水素結合を形成、一次元の超分子配列を作る。この化合物の低温での磁場 hysteresis では、量子トンネリングによる早い磁化緩和が bias field の影響(H_{ex})を受けてゼロ磁場からずれて見いだされる H₁ = H_{QTM} + H_{exo} にもかかわらず、ゼロ磁場でも同様に量子トンネリングが起こる (図 3-1-2) [3]。これは、H₁ で量子トンネリングが起こった後、緩和せずに残った SMM のスピンの、一次元配列により H_{ex} = 0 となるため、ゼロ磁場で量子トンネリングを起こした結果である。このように、一次元相互作用は、あたかも bias field がゼロになる特殊な状態を与え、量子トンネリングに強く影響を与える。この化合物は SMM だが、磁化緩和は交換相互作用の影響を受ける。まさに、SMM と SCM の中間の挙動と解釈できる。

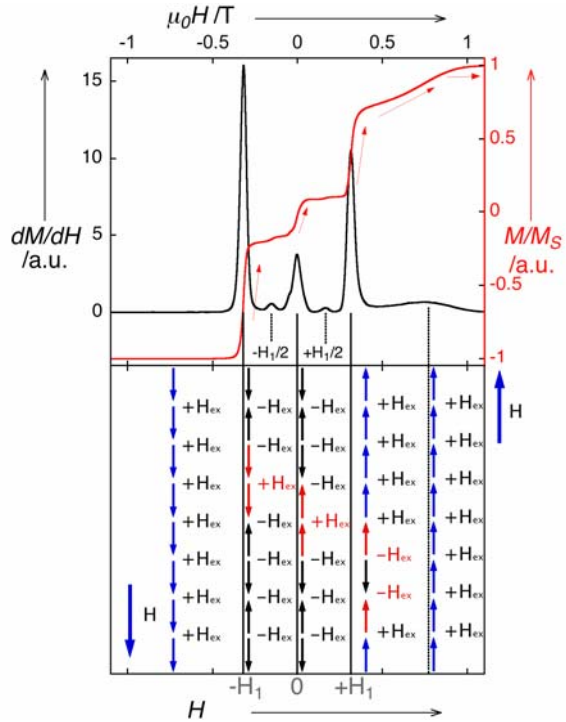


図 3-1-2 [Mn(salpn)(H₂O)]₂(ClO₄)₂ の磁化の磁場変化とスピン反転の模式図

反磁性ユニットで連結された SMM—磁化 propagation と nucleation の同時観測： $S_T =$

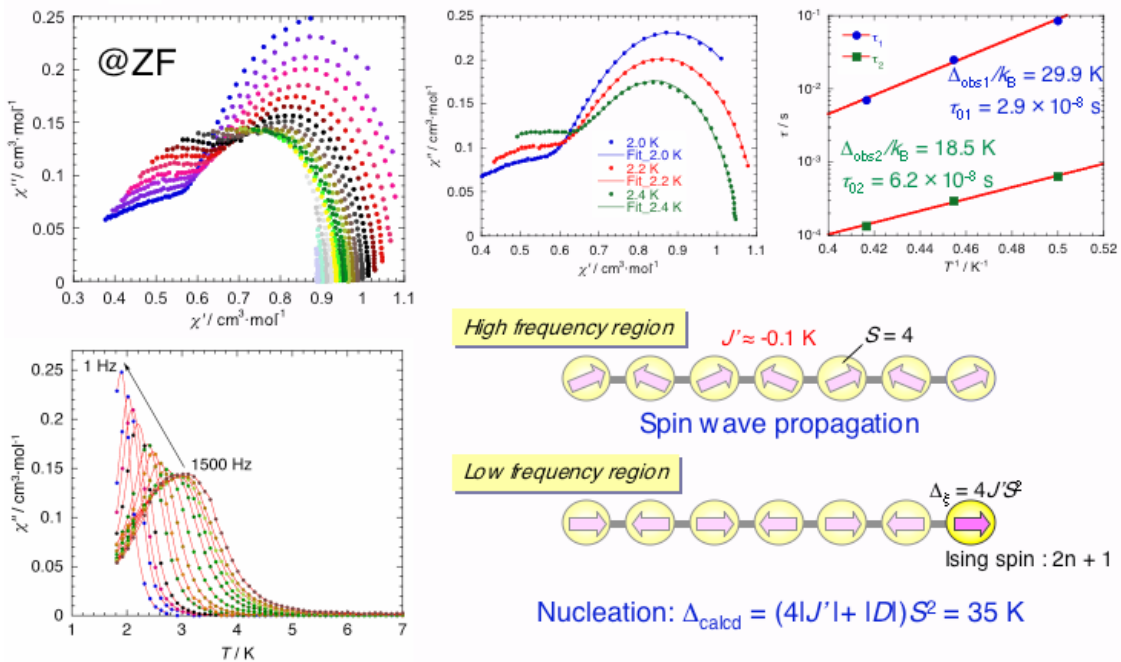


図 3-1-3 [Mn^{III}₂(saltmen)₂Fe^{II}(pao)₂(phen)](BPh₄)₂ の交流磁化率

4 SMM が反磁性ユニット (low-spin Fe(II)) で連結した一次元鎖 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{saltmen})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pao})_2(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2$ は、反磁性 Fe(III) を介して SMM 間に弱い反強磁性的相互作用 ($J/k_B = -0.1 \text{ K}$) が存在し、反磁性鎖を形成する。しかし、ゼロ磁場及び低温部で 2 種類の磁化緩和が存在し、それぞれの緩和エネルギー障壁は、 $\Delta_1 = 18.5 \text{ K}$ 、 $\Delta_2 = 30 \text{ K}$ である。前者は、磁化反転の propagation に由来するエネルギー障壁であり、後者は defect スピンの Glauber ダイナミクスに相当する nucleation である (図 3-1-3)。また、磁場をかけると、後者のエネルギー障壁は減少するが、これは、磁化反転に対して $-4JS^z$ の負のエネルギーがかかるためと解釈できる。

$S_T = 3$ SMM ユニットの開発: 反磁性 Fe(II) を $S = 1$ の Ni(II) に換えた $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}] S_T = 3$ の SMM、 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-Rsaltmen})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pao})_2(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2$ ($R = \text{Cl}, \text{Br}$) の合成に成功した ($D_{S=3} \approx -2.5 \text{ K}$) [4]。Mn(III) イオンは 5 配位で、このユニットを直接結合し一次元鎖にすることが可能であり、SMM ユニットと見なすことができる。

$S = 3$ SMM からなる強磁性 SCM の磁化緩和挙動の解明: この $S_T = 3$ の SMM が bi-phenolate 架橋を介して強磁性交換相互作用 J' で連結されると、強磁性型 SCM が生成する [5, 6, 7]。ここで言う強磁性型 SCM は、ただ一種類の交換相互作用 J' で記述できる regular chain である。合成された一次元鎖では、 J' は、 $D/J' > 4/3$ の Ising limit の範囲であり、Glauber ダイナミクス

磁化緩和エネルギー障壁は、 $\Delta = 8J' S^z + DS^z$ で考えることができる (infinite regime の場合)。ユニットの異方性がほぼ同一である場合は、交換相互作用と磁化反転エネルギー障壁の間には直線関係が成り立ち (図 3-1-4)、 $J' = 0$ の時、上記の $S_T = 3$ SMM の緩和になり、我々が提唱する上記半経験則が成り立つことを証明した [7]。野尻、大島のサブグループにより HF-EPR が測定され、容易軸に由来するシグナルは、一次元相関により温度変化することが明らかとなった [8]。これは、孤立系 SMM が温度依存しないことと対照的であり、

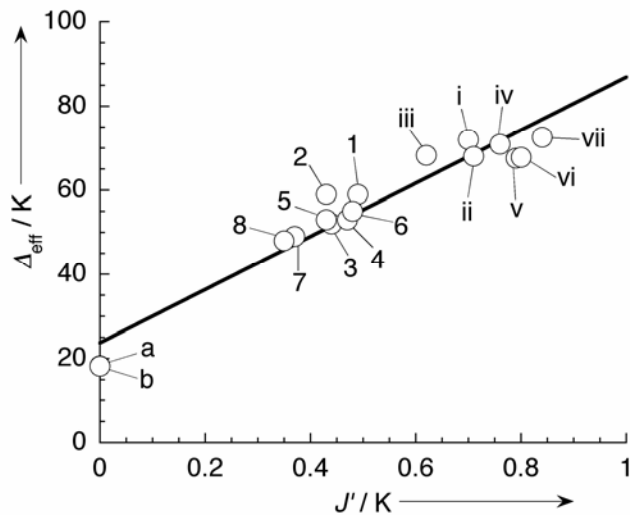
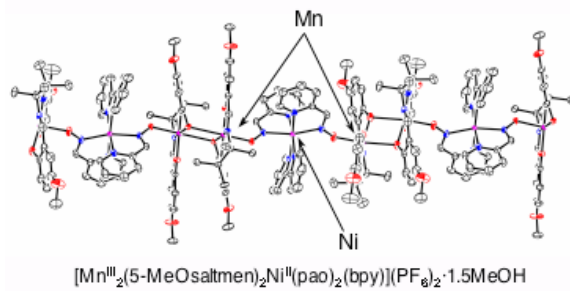


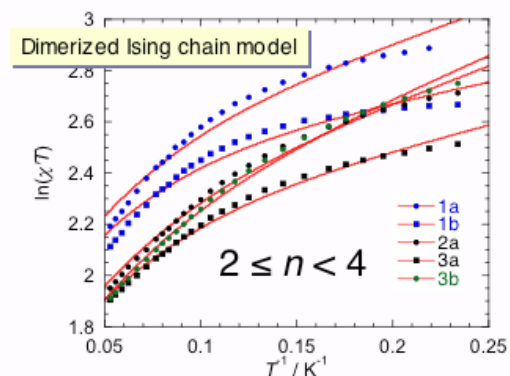
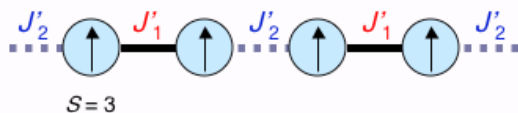
図 3-1-4 様々な SCM の磁化反転エネルギー障壁の鎖内交換相互作用依存性

長い相関長を持つ SCM 特有である。また、EPR の励起は、磁化反転のエネルギー障壁が $\Delta = 18 \text{ K}$ であることを示し、磁化測定より見いだされた $\Delta = 72 \text{ K}$ とは大きく異なる。この磁化緩和は、Glauber ダイナミクスの他に spin wave による速い緩和が存在することを示している。坂井サブグループは、spin wave 励起と Glauber ダイナミクスによる cluster 励起の可能性を計算により理論予想し、測定された化合物では、両者が起こりうることを明らかにした [8]。九工大の出口、岸根サブグループは、 ^{19}F NMR により、緩和機構を追跡し、これらの磁化緩和の存在を明らかにした [9]。これら、SCM 研究において、EPR 及び NMR により磁化緩和機構を明らかにした例は、世界で初めてである。

$S = 3$ SMM が二量化した一次元鎖における double-spin flip 緩和機構の発見: 強磁性的相互作用が二種類の場合、即ち J'_1 と J'_2 の交互鎖を形成している場合の磁化緩和はどうか。先の $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}] S_T = 3$ SMM が J'_1 と J'_2 で連結した一次元鎖、



Compound	Mn(1)-O(1 [*])	Mn(2)-O(2 [*])
5-MeO, PF ₆ ⁻ (1a)	2.500(2)	2.422(3)
Dried compound (1b)	2.5060(14)	2.4068(16)
5-Cl, ClO ₄ ⁻ (2a)	2.557(3)	2.473(3)
5-Br, ClO ₄ ⁻ (3a)	2.541(3)	2.452(3)



$$\ln(\chi T) = \ln \left\{ \frac{C(1 + u_1 + u_2 + u_1 u_2)}{1 - u_1 u_2} \right\}$$

$$u_1 = \tanh \left(\frac{2J'_1 S^2}{k_B T} \right)$$

$$u_2 = \tanh \left(\frac{2J'_2 S^2}{k_B T} \right)$$

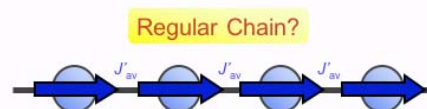
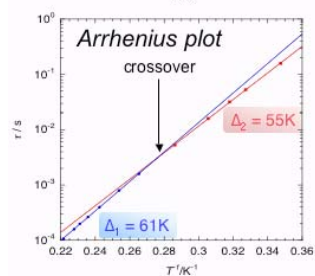
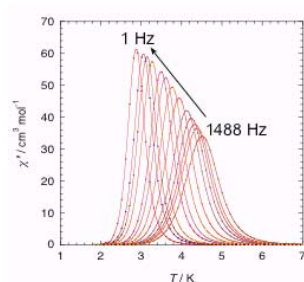
Comp.	D_{ST} [K]	zJ' [K]	J'_1 [K]	J'_2 [K]
1a	-2.7	0.67	0.67	0.07
1b	-2.7	0.68	0.63	0.04
2a	-2.8	0.69	0.63	0.08
3a	-2.8	0.69	0.61	0.05
3b	-2.3	0.46	0.62	0.09

[Mn^{III}₂(5-Rsaltmen)₂Ni^{II}(pao)₂(bpy)](ClO₄)₂ (R = MeO, Cl, Br)は、磁化測定により $J'_1 \approx +0.6$ K および $J'_2 \approx +0.01$ K の交互鎖である (構造から、二種類の Mn-(O_{Ph})₂-Mn 架橋が存

図 3-1-5 [Mn^{III}₂(5-Rsaltmen)₂Ni^{II}(pao)₂(bpy)](ClO₄)₂ (R = MeO, Cl, Br)の構造と鎖内交換相互作用構成 (二量化された一次元鎖)

在している)。極めて弱い J'_2 が示すように、 J'_1 で強くカップリングした dimer としてみなすことができ、実際に、相関長はユニット数で $n \approx 2 \sim 4$ 程度であり、低温部の磁化挙動は dimerized Ising chain モデルでシミュレーションできる (図 3-1-5)。HF-EPR 測定 (東北大金研、野尻・大島) では、

温度依存しない discrete なシグナルが観測され、二量化した系として考えられることを示している。これらのシグナルは、 $S = 3$ SMM それぞれの励起として考えるよりも、弱く相互作用した二量体としての励起、即ち double-spin の

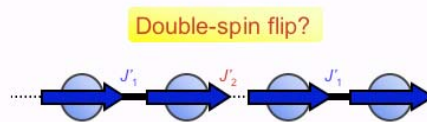


$$\Delta_{SCM1} = 8J'_{av} S_T^2 + |D| S_T^2 \quad (L \gg \xi)$$

$$\Delta_{SCM2} = 4J'_{av} S_T^2 + |D| S_T^2 \quad (L \leq \xi)$$

$$\Delta_{calc1}/k_B = 71 \text{ K}, \Delta_{calc2}/k_B = 47 \text{ K}$$

$J'_{av} = 0.49 \text{ K}$
 $D_{unif} = -1.88 \text{ K}$



$$\Delta_{DSF1} - \Delta_{DSF2} = 4J'_2 S_T^2 = 6 \text{ K}$$

$$\Delta_{DSF1} = 8J'_2 S_T^2 + 2|D| S_T^2 \quad (L \gg \xi)$$

$$\Delta_{DSF2} = 4J'_2 S_T^2 + 2|D| S_T^2 \quad (L \leq \xi)$$

$$\Delta_{calc1}/k_B = 58 \text{ K}, \Delta_{calc2}/k_B = 52 \text{ K}$$

$J'_2 = 0.12 \text{ K}$
 $J'_1 = 0.86 \text{ K}$
 $(J'_{av} = 0.49 \text{ K} = (J'_1 + J'_2) / 2)$

図 3-1-6 [Mn^{III}₂(5-MeOsaltmen)₂Cu^{II}(pdao)(tptz)](ClO₄)₂ の交流磁化率と予想磁化反転機構

cluster excitation として考えた方が良さそうである。現在詳細を検討中である。

Ni(II)ユニットを Cu(II)ユニットに換えて $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}] S_T = 7/2$ ユニットの二種類の強磁性交換相互作用 J'_1 と J'_2 で連結した一次元鎖を合成することに成功した。 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalmen})_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdo})(\text{tptz})](\text{ClO}_4)_2$ は、相関長がユニット数にして $n \approx 150$ にも達し、まさに J'_1 と J'_2 からなる交互鎖である。低温での磁化測定から、infinite chain regime から finite chain regime への交差は、 $T_{c.o.} = 3.5$ K 付近で起こる (図 3-1-6)。交流磁化率測定から得られた磁化反転のエネルギー障壁は、この $T_{c.o.}$ を境に $\Delta_1 = 61$ K、 $\Delta_2 = 55$ K で、磁化緩和の有限鎖長効果を観測した。これらの磁化緩和は、regular chain の single-spin flip で考えるよりも、double-spin flip mechanism で解釈したほうが良さそうである。

Ising limit における磁化反転の定量化: これら化合物の磁化緩和を考察する上で、Ising スピンによる Glauber ダイナミクスを有限な異方性スピンにも適用し、半経験的ではあるが、磁化反転に対する以下のような式を提案した。これらの評価は実験値を極めて良く表す[10, 11]。

SMM: $\Delta_A = |D| S_T^2$ (integer spin)

SCM with one kind of J' : $\Delta_{\tau 1} = 8J' S^2 + \Delta_A$ ($|D/J'| > 4/3, L > \cdot$)
 $\Delta_{\tau 2} = 4J' S^2 + \Delta_A$ ($L \leq \cdot$)

SCM with J'_1 and J'_2 : $\Delta_{\tau 3} = 4(J'_1 + J'_2) S^2 + \Delta_A$ for systems with $J'_1 \approx J'_2$ ($L > \cdot$)
 $\Delta_{\tau 4} = 2(J'_1 + J'_2) S^2 + \Delta_A$ ($L \leq \cdot$)

Double-spin flip $\Delta_{DSF1} = 8J'_2 S^2 + 2\Delta_A$ for systems with $J'_1 \gg J'_2$ ($L > \cdot$)

$$\Delta_{DSF2} = 4J'_2 S^2 + 2\Delta_A \quad (L \leq \cdot)$$

Cluster flip $\Delta_{CF} = n |D| S^2$

ヘテロスピ単一次元鎖磁石の開発: これまで単一スピンの SCM を考えてきたが、ヘテロスピ系でも実現できる。我々は、提唱する合理的合成法に基づき、様々なスピンと Mn(III) $S = 2$ を組み合わせたヘテロスピ SCM の開発を行い、磁化ダイナミクスの機構を検討した。Mn(III)-Ni(II) ($\langle S_{\text{Mn}} \rangle, \langle S_{\text{Ni}} \rangle$) = (2, 1) フェリ磁性 SCM、Mn(III)-Fe(III) ($\langle S_{\text{Mn}} \rangle, \langle S_{\text{Fe}} \rangle$) = (2, 1/2) 強磁性 SCM、Mn(III)-Mn(III) ($\langle S_{\text{Mn1}} \rangle, \langle S_{\text{Mn2}} \rangle$) = (2, 1) 強磁性 SCM、Mn(III)-Cr(III) ($\langle S_{\text{Mn}} \rangle, \langle S_{\text{Cr}} \rangle$) = (2, 3/2) フェリ磁性 SCM、Mn(III)-radical ($\langle S_{\text{Mn}} \rangle, \langle S_{\text{Rad}} \rangle$) = (2, 1/2) フェリ磁性 SCM [12] を見いだした。

単分子磁石を構築素子とする二次元、三次元ネットワーク化合物の開発: SMM を分子間相互作用で連結した化合物は、SMM の持つ量子効果や磁化緩和挙動の相互作用による制御、量子系から古典系への変遷のモニター、巨大異方性スピンによるバルク磁石挙動など、様々な興味を持つため、近年世界的に注目を集めている[13]。本プロジェクトでは、世界で最初の三次元系及び二次元系を見だし、そ

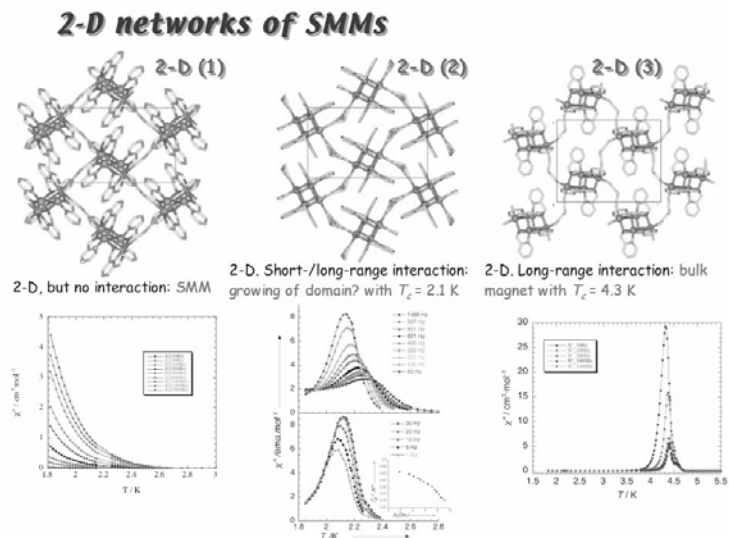


図 3-1-7 単分子磁石からなる二次元ネットワーク 2-4 とその交流磁化率温度依存性

の磁化挙動について明らかにしてきた。設計方法は、至って簡単であり、配位受容性又は配位供与性 SMM を SMM 内相互作用よりも弱い相互作用で連結すればよい。我々は、 $[\text{Mn}_4]$ SMM を配位受容構築素子とし、弱い相互作用を発現しやすいジシアナミド ($\text{N}(\text{CN})_2$) 架橋配位子に選択して合成を行った。Discrete 分子であるダブルキューバン型マンガン四核クラスター $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (hmp = hydroxymethylpyridinate) は $S_7 = 9$ スピン基底状態の単分子磁石挙動を示す。この類似クラスター分子をジシアナミドイオンで架橋連結した化合物 3 種を合成した [14] : $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdmH})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ (**2**) (pdm = 2,6-pyridinedimethanol) 、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{THF}$ (**3**) 、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) (化合物 **2** - **4** については、図 3-1-7)。これら 3 つの化合物は SMM ユニットと類似の Mn_4 クラスターユニットを有しており、いずれもジシアナミドイオンにより架橋した quasi-square glide 骨格の二次元層状化合物である。同様な構造をもつ化合物であるにもかかわらず、これらの磁気挙動は大きく異なる。化合物 **2**, **3**, **4** 共に、 Mn_4 クラスター部位は化合物 **1** 同様の単分子磁石であることがわかったが、**2** はクラスター間の磁氣的相互作用が極めて小さい“単分子磁石”であり、**3** は、短距離及び長距離秩序形成によるスピン・グラス的物質 ($T_c = 2.1$ K)、**4** は長距離秩序による古典磁石 ($T_c = 4.3$ K) であることが明らかとなった。さらに、 $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_6]^{4+}$ で架橋された三次元ネットワーク化合物 $[\text{Mn}_5(\text{hmp})_4(\text{OH})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{THF}$ (**5**) は、長距離秩序による三次元古典磁石であることも明らかとなった ($T_c = 4.1$ K) [15]。SCM や二次元化合物における磁気挙動の圧力効果を美藤グループが解明した [16, 17]。特に、化合物 **3** の磁気挙動は、巨大スピンの異方性が関与した Griffiths 相に類似の新しい磁気秩序を発現することが、非線形磁化率の解析により明らかとなってきた。中澤グループは、これらの特異な磁気挙動を磁場下比熱測定で明らかにしている。

磁化容易面型ねじれ配向により形成された単一次元鎖磁石：分子を基盤とする磁石の創出を指向した研究の進展により、架橋様式や立体構造の調整により金属イオン間の磁氣的相互作用を制御し、その結果として分子内のスピンの配列を制御するための方法論が確立されつつあるが、それに加えて、磁気異方性の制御が極めて重要かつ難しい課題として現れている。我々はこれまで単一次元鎖磁石 $\text{catena-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bmpca})_2\}]$ (図 3-1-8) の合成とその特異な磁氣的挙動について明らかにしてきた [18]。錯体が SCM として振る舞うための条件は、容易軸型の一軸異方性と大きな基底スピン多重度による障壁の形成であり、既知錯体においては、強磁性的 (フェリ磁性的) 相互作用により高いスピン

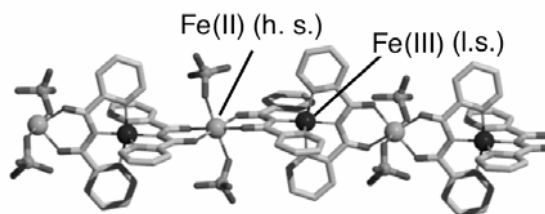


図 3-1-8 磁化容易面型ねじれ配向で形成された単一次元鎖磁石

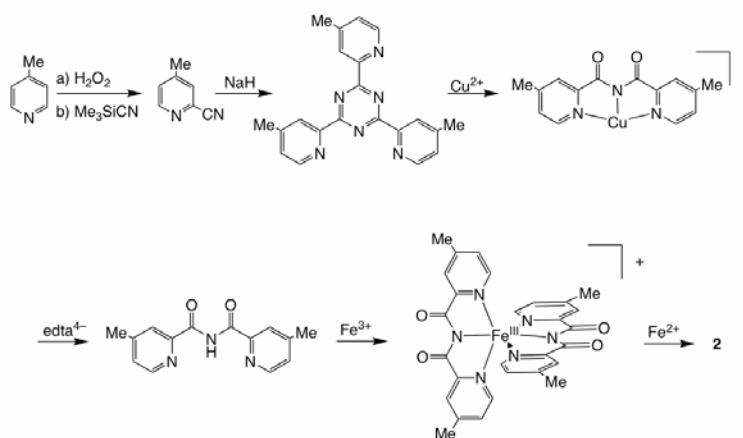


図 3-1-9 誘導体の合成スキーム

多重度を実現するとともに、磁気異方性の由来としては high spin Co(II), Mn(III), あるいは希土類金属 Dy(III)イオンが採用されてきた。これらの金属イオンはいずれも容易軸型の磁気異方性を有していることから、磁化容易軸型の金属イオンを強磁性的ないしフェリ磁性的に一次元に連結することにより SCM が構築される、という合成戦略が確立されたと言える。一方 **1** においては、high spin Fe(II)イオンと low spin Fe(III)イオンの交互配列に成功し、その磁化容易面を交互にねじれた配向を実現することで、磁化容易面型金属イオンに

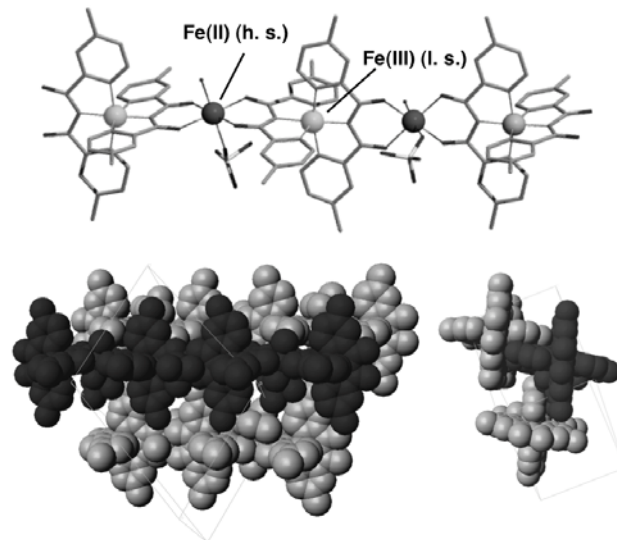


図 3-1-10 (上図) 鎖状錯体 **2** の結晶構造。黒とグレーの球はそれぞれ Fe(II), Fe(III)イオンを表す。(下図) **2** のパッキングの様子。

よるはじめての SCM 合成に成功している。SCM 構築に不可欠な容易軸型の磁気異方性を high spin Fe(III)イオンの磁化容易面交互捩れ配向により実現しているという点で本系は斬新であり、また、これまで SCM や SMM の構築に不向きであると考えられていた金属イオンにおいても、分子内における配向を制御することで分子性磁石構築の素子と成り得ることも示された。本系の容易軸型磁気異方性はその構造的要因により初めて実現されるものであり、分子構造の変化に対して極めて鋭敏に磁氣的性質を変え得ることが予想される。また、Fe^{II}-Fe^{III} 間の MMCT に起因する黒色を呈していることから、隣接する Fe(II)-Fe(III)イオン間で電子の授受、つまり電気電導性を有する可能性が示唆される。これらを踏まえ、今期は **1** の類縁体の合成法の確立を行なうとともに、1) 結晶溶媒の吸脱着に連動した構造変化が磁性に与える影響、2) 極低温域における弱い鎖間相互作用の発現とバルク磁性体への移行、3) 鎖に沿った電気電導性の確認、について研究を遂行した。
(類縁体合成法の確立)

容易面捩れ配向の機構により SCM として振る舞う類縁錯体の探求と、構造の変化による磁気特性の制御・向上を目指し、**1** の誘

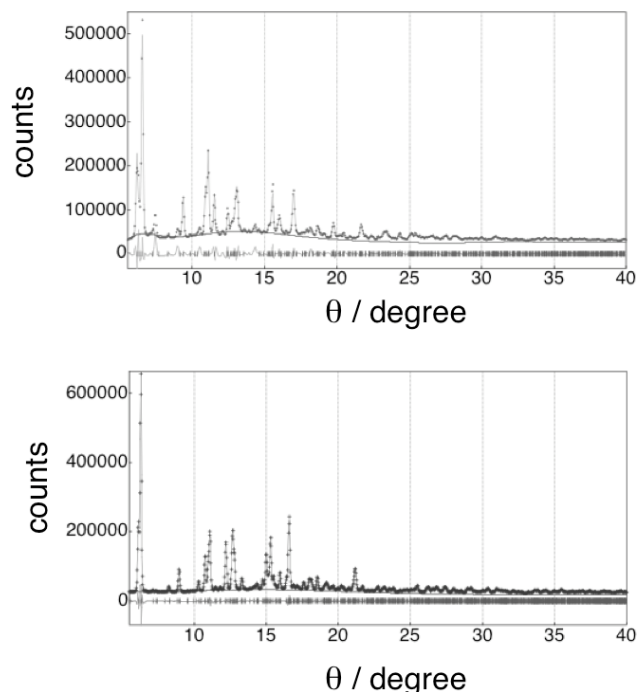


図 3-1-11 乾燥サンプル(上図)および再溶媒和サンプル(下図)における粉末 X 線回折。実線は単結晶構造解析の結果に基づくシミュレーション。

導体について有機配位子 bpca^- への化学修飾の面から検討を行なった。(図 3-1-9). 錯体合成までのステップ数が多いが, 合成法自体については汎用性が高く, 同様の方法で種々の配位子が合成可能であると考えられる. 得られた Hbmpca 配位子を用い, **1** と同様な合成法で新規錯体 *catena*- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bmpca})_2\}](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) を得た

(図 3-1-10). この他にも *tert*-butyl 基を導入した錯体 **3** や phenyl 基を導入した錯体 **4** の合成に成功しているが, これらの結晶構造, 特に鎖間の配列は側鎖として導入された methyl, *tert*-butyl, phenyl 基のかさ高さに依存するものであった. いずれの錯体も SCM として振る舞うことが確認された.

(結晶溶媒の吸脱着による SCM 挙動の変化)

本系の SCM としての特性は Fe(II) イオンの空間配列により生じていることから, **1** は磁気構造と分子構造が密接に連動していると考えられる. これに基づき, 溶媒の吸脱着に起因する微小な構造変化による磁気的性質の変化が見いだされた.

1 は結晶を母液(ニトロメタン)から取り出した直後は Fe(II)-Fe(III) ユニットあたり 3 分子の溶媒分子を含むが(“溶媒和サンプル”), 結晶性を保ったまま溶媒分子を失い(“乾燥サンプル”), ニトロメタン雰囲気下では再び溶媒を吸収し溶媒和サンプルと同様な状態(“再溶媒和サンプル”)へと戻る, 可逆な過程が観測された(図 3-1-11).

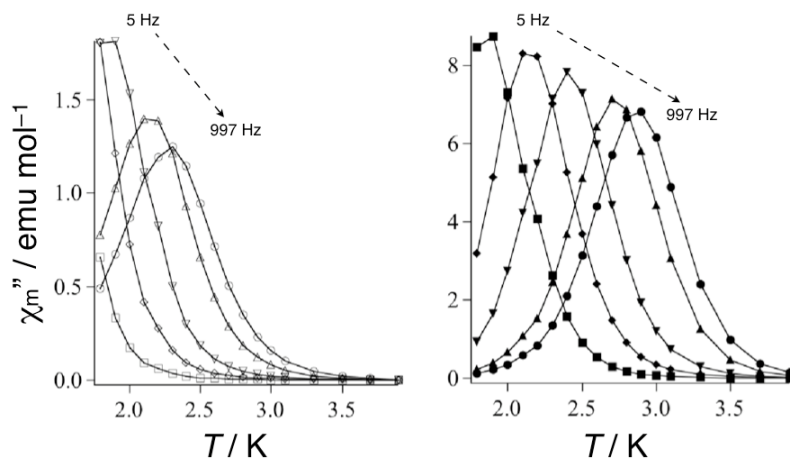


図 3-1-12 溶媒和サンプル(左)および乾燥サンプル(右)における χ_m'' vs. T プロット

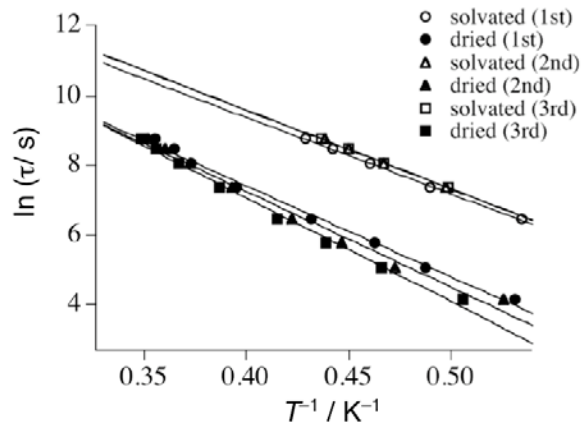


図 3-1-13 結晶溶媒の有無に依存した Arrhenius プロットの変化。

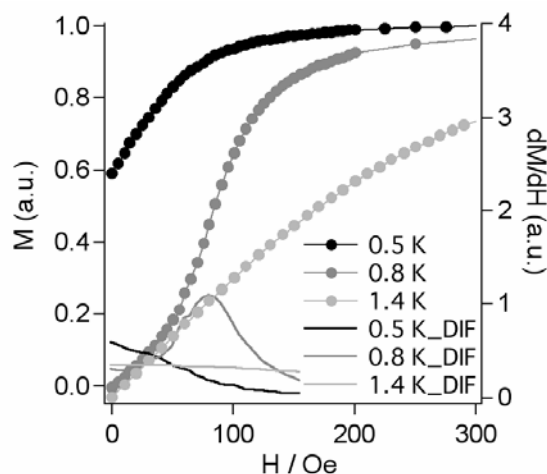


図 3-1-14 **1** の極低温における磁気的性質

溶媒和サンプルと乾燥サンプルにおいて磁

氣的挙動に違いが見られた (図 3-1-12). サンプルが乾燥するに従い, 各周波数において磁化率が最大となる温度が高温側にシフトしている. Cole-Cole プロットより, 磁化緩和はほぼ単一の過程によることが示されており, アレニウスプロット (図 3-1-13) よりエネルギー障壁 Δ/k_B は溶媒和サンプルで 22 K, 乾燥サンプルで 27 K と見積もられ, サンプルの乾燥状態の違いによりスピンの反転障壁が大きくなることが明らかとなった. 溶媒の吸脱着による磁気特性の変化は可逆的であり, 再乾燥・再溶媒和を 3 度繰り返しても, 直流磁化率・交流磁化率ともはじめの状態をほぼ再現するものであった.

〈極低温における磁化過程〉

1, 3 の単結晶について 0.5~1.4 K における磁化過程を, 鎖方向の磁場印加の下で測定した (図 3-1-14, 3-1-15). **1** においては, 1.0 K 以下で磁化曲線が S 字形状となっており, その微分曲線は 70 Oe 付近に極大を持つものであった. さらに温度を下げ 0.5 K とすると, 120 Oe 程度の保磁力を有する軟磁性体となる事も明らかとなった. また, 1.0 K 以上では, 磁化曲線に S 字形状は観測されなかった. 1.0 K 以下におけるこのような挙動は鎖間に存在する弱い反強磁性的相互作用により説明される. つまり 1.0 K 以下において **1** はフェリ磁性的にスピンの配列した一次元鎖どうしが反強磁性的に配列したメタ磁性体として振る舞うと考えられる. 以上より **1** は温度によって SCM 相とバルク磁石相を行き来する事が明らかとなった.

一方, 立体的にかさ高い *tert-butyl* 基を導入することで鎖がより孤立していると考えられる **3** で同様の測定を行なった所, 0.5 K までの温度領域で長距離磁気秩序を示唆する挙動は観測されず, SCM 挙動を保持する事が明らかとなった (図 3-1-15). また, 0.5 K においては約 3000 Oe の大きな保磁力を持つヒステリシスが生じているが, この様な大きな磁気ヒステリシスは SCM の一軸異方性に起因すると思われる. このように, 配位子側鎖へのかさ高い置換基導入で一次元鎖間の配列に変化を与えることにより, 鎖間の磁气的相互作用の有無, ひいては SCM からバルク磁石への移行についても制御可能なことが示された.

〈電気伝導性〉

二端子法により **1** の一次元鎖方向への電気伝導度の測定を行なった. **1** の物性は結晶溶媒の有無により大きく変化するため, 単結晶をグリースなどでコーティングすることにより結晶の安定性と可逆性の向上を図った. 室温において $8.0 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度

と低いながらも伝導度を有していたが, 温度の低下に伴い絶縁化する半導体である事が明らかとなった (図 3-1-16). このような電気伝導性は, 隣接する Fe(II)-Fe(III)間における電子の

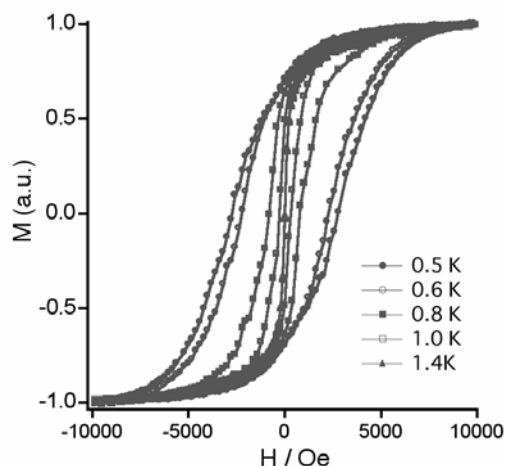


図 3-1-15 **3** の極低温における磁气的性質

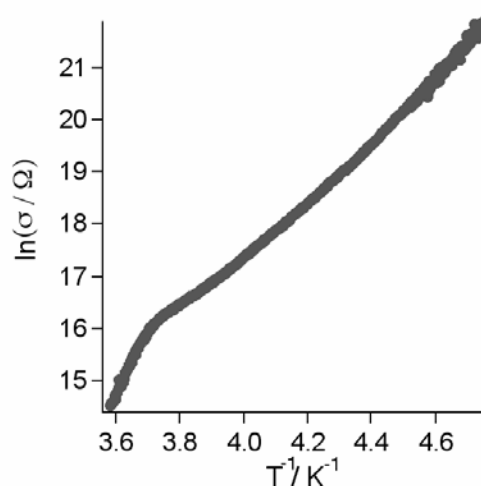


図 3-1-16 **1** の抵抗値の温度依存

ホッピングにより生じると考えられる。

以上より、磁化容易面の振れ配向により形成された SCM 1 は高温域における半導体的な電気伝導性、低温域における SCM、極低温域におけるバルク磁石と言った 3 つの性質を合わせ持つ錯体であり、また、その SCM 特性は結晶溶媒の有無により可逆的に制御可能であるという非常に希有な性質を有することを明らかにした。

単分子磁石特性と電気伝導性を持つハイブリッド材料の開発と物性評価：たった一つの分子が磁石としての振る舞いを見せるナノサイズ磁石である単分子磁石 (Single-Molecule

Magnet;SMM)に電気伝導性を持たせることにより、双方に生じる相互作用についての知見を得ることは、将来ますます微細化が進むであろうエレクトロニクス、スピントロニクスの発展の一助となる重要な意義を持つ研究であると考えられる。よって本研究は「単分子磁石特性と電気伝導性を持つハイブリッド材料の開発と物性評価」(図 3-1-17) という研究テーマに沿って、次に記す三部の研究アプローチを行った。

第一部 世界初の電気伝導性を示す単分子磁石の分子設計、構築、物性、評価

第二部 より高い電気伝導性を示す単分子磁石の分子設計、構築、物性、評価

第三部 伝導電子と単分子磁石の相互作用を目的とした分子設計、構築、物性評価

1-1 分子設計 前述のように電気伝導性を示す単分子磁石の報告例はなく、錯体化学研究領域のボトムアップアプローチによる分子設計を行うと、以下のような合成戦略が有利と考えられた。すなわち、大量に報告例のあるカチオン性単分子磁石を有効利用するために、アクセプター性分子性導体を用いるという分子設計である。当研究室で開発された $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{MeCN})_2]^{4+}$ や $[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsaltmen})_2]^{2+}$ といった単分子磁石はその配位能、誘導体作成の簡便さから極めて設計性が高く、電気伝導性を示す単分子磁石の構築にも適用可能と考えられる。よってアクセプター性分子性導体の中からは金属もしくは超伝導となる報告のある $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{2+}$ もしくは $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2+}$ を選定した。図 3-1-17 に示すように、単分子磁石、分子性導体を分離積層型構造で得ることができれば、電気伝導性を示す単分子磁石の構築が可能である。しかしながら、単なるカウンター交換による合成、結晶化では、分子性導体が整数酸化状態であられるためバンドが満たされ、

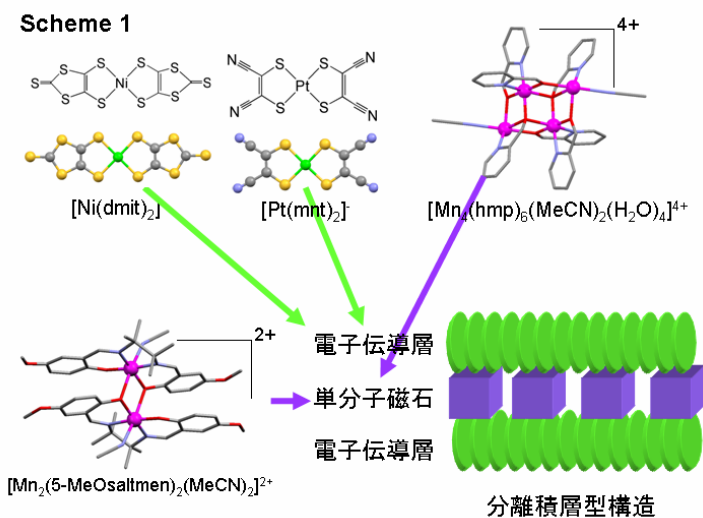


図 3-1-17 単分子磁石と電子伝導層とのハイブリッドイメージ

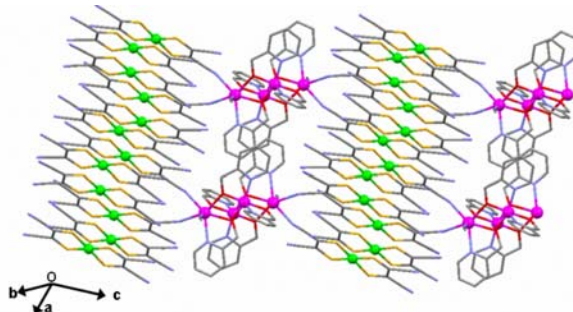


図 3-1-18 化合物 1 のパッキング図

ほとんど伝導性を示さない。よって、分子性導体研究領域で広く用いられる電解酸化法を用いて、単分子磁石ユニットの構造を壊さずに、アクセプター性伝導体を部分酸化状態で結晶化する必要がある。

1-2 構築と物性 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{MeCN})_2](\text{ClO})_4$ と $\text{TBA}[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$ との one-pot 電解酸化によって得られた化合物単結晶 **1** の X 線構造解析を行い、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{MeCN})_2][\text{Pt}(\text{mnt})_2]_6$ (**1**) の結晶構造を得た (図 3-1-18)。平均電荷 -0.66 の $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{-0.66}$ がカラムを形成しながら Mn_4 核単分子磁石とともに同一分子構造中に分離積層型構造で組み込まれており、分子の設計戦略が有効に機能したことを証明する結果であった。四端子法による伝導度測定の結果、カラム方向に室温伝導度 0.22 S cm^{-1} 、活性化エネルギー 136 meV の半導体的挙動を示した。およそ 110 K で熱失活し、絶縁化した。 Mn_4 核クラスターに起因する単分子磁石の磁性は、直流磁化率測定、交流磁化率測定により $S=9$ 、エネルギー障壁 18.7 K 、緩和時間 $1 \times 10^{-8} \text{ s}$ と評価された。また 0.5 K での磁場配向結晶サンプルを用いた磁化測定では、磁石に起因するヒステリシスループと 0 Oe でのトンネリングによる磁化の消失を明確に示し、**1** が単分子磁石であることを裏付けている (図 3-1-19)。しかし磁石としての性質を示すブロッキング温度は 1.5 K という極めて低温であり、この温度領域では分子性導体カラムが絶縁化しているため、明確な伝導電子-単分子磁石間相互作用は見られなかった。また同 CREST メンバーである東北大・金属材料研究所の野尻、大島らに HFEPF による Mn_4 - Ptmnt 間の相互作用についての検証を依頼し、 Ptmnt 間のスピнкаップリングが支配的であるという結論を得た。また同 CREST メンバーである九工大・美藤に圧力下交流磁化率測定を依頼し、高压化で徐々に単分子磁石に起因する交流磁化率の周波数依存性が失われていくという結果を得た。これは $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{0.66}$ にあるスピンを介した Mn_4 核間の磁氣的相互作用が生じている可能性を示すことができたといえる [19]。

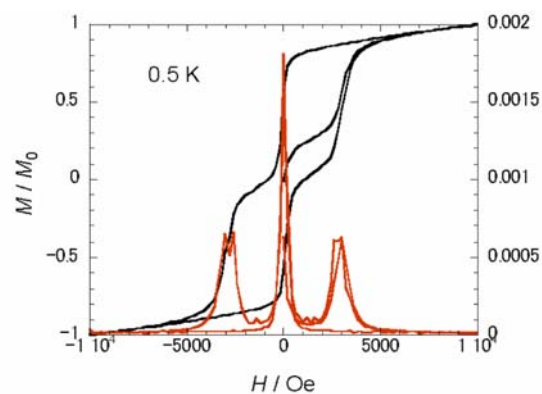


図 3-1-19 化合物 **1** の磁化の磁場変化

1-3 評価 化合物 **1** は物性評価により世界初の電気伝導性単分子磁石であると結論付けられた。この結果はアメリカ化学会誌に掲載予定であり、ヨーロッパ分子磁性白書 2nd. Edition でも紹介されるなど、国際的評価が高い。また湯川記念財団望月基金国際会議派遣研究員として International Conference on Molecular Based Magnet (ICMM 2006, Canada) で発表の機会を得ることができた。分子磁性研究領域における複合物性探索の可能性を広げる新しい試みであるということが評価された。

2-1 目的と分子設計 第一部で述べた化合物 **1** はその世界初の合成例としての評価が高かったが、明確な伝導電子と単分子磁石の相互作用はなく、新規物性探索という面での学問的貢献度は高くない。よってさらに伝導度の高い電気伝導性単分子磁石を構築するために、分子性導体部分を改良することが求められる。アクセプター性分子性導体の中で最も優れた伝導体である $\text{M}(\text{dmit})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 系化合物 (Scheme 1 左上) はその拡張された π 電子系の広がりから伝導カラムが二次元的に展開し、パイエルス転移を抑制するなど高い伝導度が期待できる。

2-2 構築と物性 合成段階で $\text{M}(\text{dmit})_2$ 系化合物は Mn_4 核クラスターと同一溶液中で共存できないという結果が得られ、より構造的に安定な $[\text{Mn}(\text{saltmen})]^{-}$ ダイマーを単分子磁石ユ

ニットとして用いたところ電解酸化結晶化が成功し、化合物単結晶 **2** が得られた。X線構造解析の結果、化合物 **2** は単分子磁石である $[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsaltmen})_2]^{2+}$ と 7 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{-0.29}$ (平均電荷-0.29) からなる

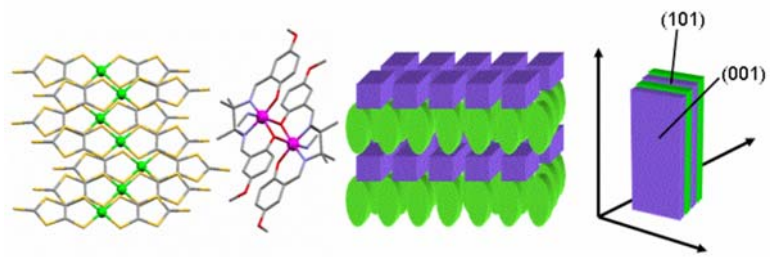


図 3-1-20 化合物 **2** の構造と二次元層状構造

$[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsaltmen})_2(\text{MeC}$

$\text{N})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_7 \cdot 4\text{MeCN}$ であることがわかった。(図 3-1-20 左) また $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{-0.29}$ 分子性導体カラムは二次元的な広がりを持つことがわかり(図 3-1-20 右)、b 軸方向の伝導度は 2.7 Scm^{-1} で、1 例目の電気伝導性単分子磁石より 10 倍高い伝導性を示した。四端子法による温度依存伝導度測定の結果、活性化エネルギー 119 meV の半導体的挙動を示した。およそ 80 K で熱失活し、絶縁化したため単分子磁石との相互作用は無かったが、伝導度向上のための分子設計が正確だったことを示している。Mn2 核クラスターに起因する単分子磁石の磁性は、直流磁化率測定と磁場下交流磁化率測定により $S=4$ 、エネルギー障壁 16.3 K 、緩和時間 $1.7 \times 10^{-7} \text{ s}$ (2000 Oe) の単分子磁石であると評価された。

2-3 評価 化合物 **2** は物性評価により伝導度 10 倍を達成することができ、伝導度向上の目的に沿った分子設計が効果的に機能することを証明することができた。また金属錯体との同一溶液中での共存が難しい $\text{M}(\text{dmit})_2$ 系化合物との複合金属錯体を構築できたこと、さらに電解結晶化により部分酸化状態を成功させたことは、複合機能錯体の合成法確立という視点からは極めて高い評価を受けている。実際に誘導体である $[\text{Mn}_2(5\text{-Mesaltmen})_2(\text{MeCN})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_6 \cdot 4\text{MeCN}$ や $[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsaltmen})_2(\text{acetone})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_6$ の合成に成功しており、本研究で開発された電解酸化結晶化法が複合機能錯体の構築に有効であることを証明することができた。これらの結果は東北大学における二十一世紀 COE プログラム「大分子複雑未踏化学」における特別奨励研究として採択され、研究費援助を受けるなど外部機関からも評価されている。

3-1 分子設計 上記結果からさらにこの分子性導体-単分子磁石複合物性系を展開するためには、大きな二つの目的が生じる。一つは低温まで高い伝導度を示す金属伝導度を持つ単分子磁石の構築で、もう一つは単分子磁石と伝導電子の相互作用を生じる化合物の構築である。相互作用の一つに、Dipole interaction が考えられるが、Dipole interaction においてはスピン間の距離が非常に重要なファクターである。しかし当研究で合成した単分子磁石伝導体は $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{x-}$ のカラム末端と単分子磁石の合成スピンを持つ Mn イオンまでの距離が 5 \AA 以上と離れているため、相互作用が弱いと考えらる。よって錯体合成時に分子性導体と単分子磁石を可能な限り近づける必要があるが、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ が Mn など遷移金属に配位した例がないことや、配位した場合に構造的制限から伝

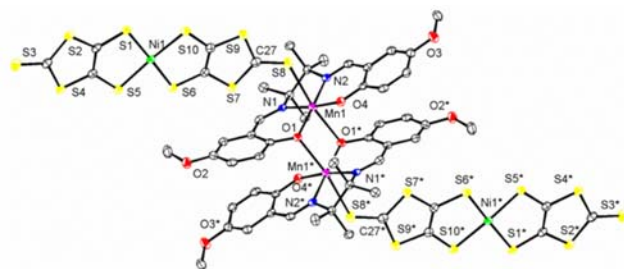


図 3-1-21 化合物 **3** の分子構造

導経路を保持しうるのかといった課題があり、これらを克服した化合物を合成し物性を測定する必要がある。

3-2 構築と物性 Mn 軸位に Nidmit が配位した化合物を得る目的で、以下のような合成法を用いた。メトキシ基置換、メチル基置換した Mn(saltmen) ダイマー単分子磁石ユニット、および $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ をそれぞれ同一の配位性溶媒に溶かして攪拌し、貧溶媒を加えて放置し、

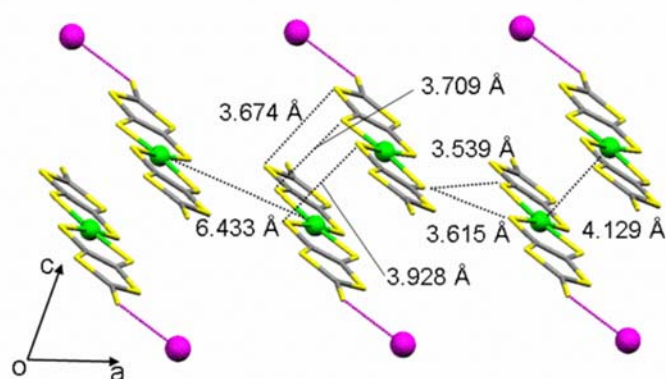


図 3-1-22 化合物 3 の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ユニットのパッキング様式

蒸発速度差を利用して配位性溶媒のみを蒸発させることにより、残った貧溶媒中にブロック状単結晶(それぞれ 3, 4)を得た。X 線結晶構造解析により、Mn 軸位に Nidmit の配位した saltmen ダイマー構造であることを明らかにした(図 3-1-21)。Mn-S 間距離はそれぞれ 2.998Å、2.715Å であり、実現可能な最近接距離まで近づけることに成功した。また組成比と IR スペクトルにより、Nidmit が -1 価のアニオンの状態にあることがわかった。また緩やかな電荷移動吸収体が見られ、3, 4 とともに電気伝導性を持つことが示唆された。パッキング(図 3-1-22)から階段状の一次元的伝導経路が見出され、二端子法による伝導度測定から室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の伝導度を持つことがわかった。拡張ヒュッケル計算により $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ - $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 間のカップリングが強く、Mn- $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の磁氣的相互作用はほぼないという結果がえられたが、直流磁化率測定と磁場下交流磁化率測定により、3, 4 とともにバルク磁石に転移することがわかった。これらの原因は分子性導体一般に見られる強い自己凝集能にあることが推測される。 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ のカラムを形成しようとする自己凝集能によって近づけられた saltmen ダイマー間に分子間の相互作用が生じ、3 は極低温でソフトマグネットに転移するというこ

とが配向結晶磁化測定と磁場下熱容量測定により検証された(図 3-1-23)。4 は分子間相互作用が強く、室温付近から反強磁性的相互作用が働き 6 K で反強磁性体に転移することがわかった。3 は物性測定の結果、温度の減少に伴う半導体-単分子磁石-バルク

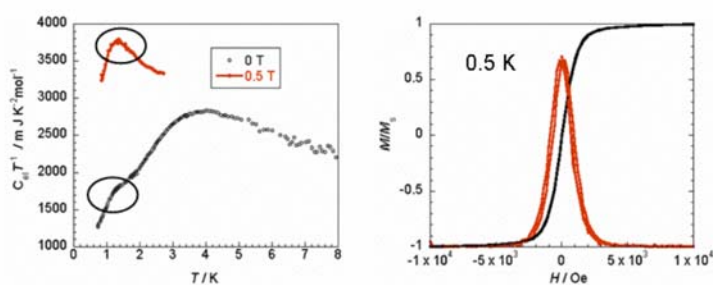


図 3-1-23 化合物 3 の磁場下单結晶比熱の温度変化と磁化の磁場変化

磁石の 3 つの状態をとる極めて特異な化合物であると評価された。

3-3 評価 Mn に直接 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ を配位させるという分子設計の元、目的どおりの化合物を 2 つ得る事ができたのは、今後の研究展開において大きな一助となるのは間違いない。伝導電子と単分子磁石の相互作用という目的は果たせなかったが、分子性導体特有の自己凝集能という特性を用いて化合物にバルクマグネット相という新たな相を付与できたことは新規物性開拓の視点からは大きな進展である。これらの結果は 2007 年度錯体化学若手の会夏

の学校においてポスター賞を獲得し、さらに第 57 回錯体化学討論会でもポスター賞に輝くなど、錯体化学会全体から極めて高い評価を受ける研究展開であった。

References

- [1] H. Miyasaka, R. Clérac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*
- [2] H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801.
- [3] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5045.
- [4] H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1592.
- [5] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837.
- [6] H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8203.
- [7] A. Saitoh, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2002.
- [8] Y. Oshima, H. Nojiri, K. Asakura, T. Sakai, M. Yamashita, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 214435.
- [9] J. Kishine, T. Watanabe, H. Deguchi, M. Mito, T. Sakai, T. Tajiri, M. Yamashita, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 224419.
- [10] C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 132408.
- [11] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 163.
- [12] H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7028.
- [13] H. Miyasaka, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2007**,
- [14] H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3770.
- [15] H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 707.
- [16] M. Mito, N. Shindo, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clérac, C. Coulon, *J. Mag. Mag. Mater.* **2004**, *272-276*, 1118.
- [17] M. Mito, H. Deguchi, T. Tajiri, S. Takagi, M. Yamashita, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 144421.
- [18] T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono, N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10150.
- [19] H. Hiraga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwara, S. Takaishi, Y. Oshima, H. Nojiri, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2007**, in press.

(2)研究成果の今後期待される効果

単次元鎖磁石も含め、“単分子磁石を分子間相互作用で制御する”という発想は、今までにない物質群を与えるだけでなく、新しい物理テーマを生む可能性が多いにある。本プロジェクトで行われたこれらの研究は、世界の最先端を走っており、今後益々盛んになるに違いない。また、単次元鎖磁石の合理的設計は磁化量子プラトンの発現に有効であ

り、新たな物理を展開するきっかけにもなっている。超常磁性との多重機能性化合物についての研究はまだ始まったばかりであり、さらなる展開はこれからである。例えば、導電性単分子磁石や導電性単次元鎖磁石は、巨大磁気抵抗やスピントロニクス材への期待がある。超常磁性の光スイッチは、光によりメモリー機能の ON/OFF を可能にするし、単分子磁石の量子トンネルに基づく量子ゲートスイッチングの有効な手段である。これらの研究は、ソフトマテリアルが近未来の有望なターゲットであることを立証している。

3. 2 量子クラスターの物理 (九州大学 浅野・網代グループ)

(1)研究実施内容及び成果

近年の飛躍的な物質合成技術の進展を取り入れた系統的な分子設計に基づいてナノスケール分子磁性体を創製し、分子そのものを基本素子として量子磁性の将来の応用を視野に入れて、特に動的過程を中心とした基礎的研究を展開した。ナノ分子磁性体では系のエネルギー準位が離散的になり、離散的エネルギー準位構造を直接反映した量子的振る舞いによって巨視的な古典的に対応状態がない新しい物性が期待される。従来の研究は巨視的磁化の変化を観測すると言った類の極めてプリミティブな段階にあり、微視的な動的挙動の研究は未開拓であった。周知のように磁気記憶素子の物理的原理は磁化分極が記憶保持されることがあるが、この磁化状態がどれほど長時間持続するかを考えると、非可逆性に関連した磁気緩和現象の本質的な理論を避けて通ることが出来ない。ましてや新しい概念に基づいて構築する量子磁性体では量子トンネリング現象などの量子ダイナミクスが重要な役割を果たし、その動的挙動の定量的な把握が求められる。したがって系の量子エネルギー準位の確定と同時に量子ダイナミクスによる磁気緩和の解明が重要である。

これらの観点から本サブグループでは、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マイ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、特に量子スピンダイナミ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するために多様な実験手段を駆使して研究活動を実施した。

斬新な実験手段を駆使して分子磁性体における巨視的量子トンネリング現象と散逸効果の本質を明らかにすることによって量子効果と磁気緩和に関する理論的予言を検証し、逆に、従来の枠組みでは理解出来ない新規な異常現象を発見して、理論的研究にインパクトを与えることができた。代表的な研究成果について以下に示す。

(a) 一次元環状鎖 Fe12 の強磁場磁化過程

12 個の $\text{Fe}^{3+}(S=5/2)$ イオンが環状に反強磁性的に相互作用で結合している大環状分子磁石のモデル物質 Fe12 について $T=0.1\text{K}$ までの低温、 $H=54\text{T}$ に至るパルス強磁場中での極端条件下の磁化測定を実施した(図 3-2-1)。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を観測した。特に、この系のエネルギーギャップ $D/k_B=13\text{K}$ を直接的

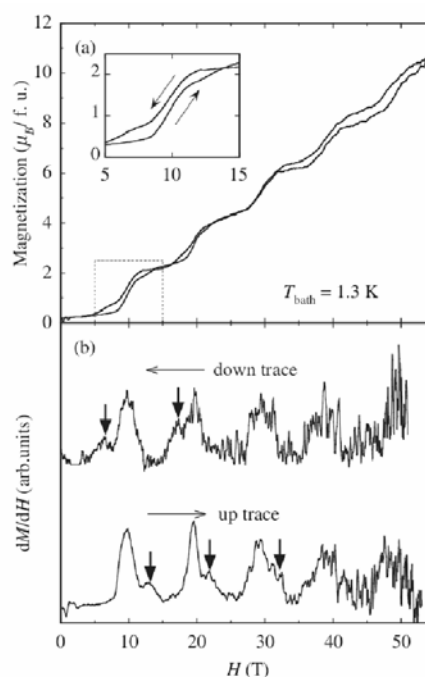


図 3-2-1 一次元環状鎖 Fe12 の磁化磁場変化

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基礎が確立された[1]。

(b) 層状分子磁性体 V15 の ESR 測定

分子磁性体 V15 は、15 個の $V^{4+}(S=1/2)$ イオンが集団を形成し、その集団が規則的に配列して結晶を成している。集団間の双極子相互作用は数 mK であり、それぞれの集団は孤立した集団、クラスターであるとみなせる。そのため、15 個という有限個数の磁性イオンの振る舞いを直接観測できる。V15 の特徴は、層状構造にある。クラスター中の 15 個の V^{4+} イオンは、3 個の V^{4+} イオンにより構成された三角形が 12 個の V^{4+} イオンにより構成された 2 個の六角形に挟まれるという構造をしている。 $T=0.5K$ から室温に至る広範囲の温度域において詳細な磁化率及び ESR 測定を行い、V15 の層状構造を反映した特異な磁化率や ESR 強度及び g 値の温度変化を観測した(図 3-2-2)。結果、この物質の有効スピンハミルトニアンを決定することができた[2]。

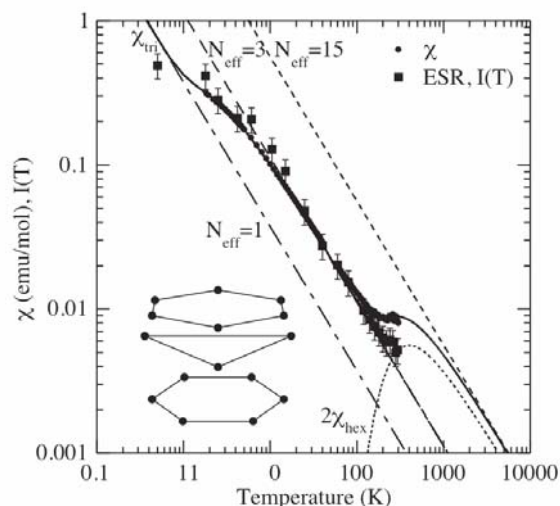


図 3-2-2 V15 の磁化率の温度変化

(c) 三角分子磁性体 V6 の動的磁化

分子磁性体 V6 は、6 個の $V^{4+}(S=1/2)$ イオンが集団を形成し、その集団が規則的に配列して結晶を成している。集団間の双極子相互作用は数 mK であり、それぞれの集団は孤立した集団、クラスターであるとみなせる。V6 の構造的特徴は、層状三角構造にある。クラスター中の 6 個の V^{4+} イオンは、平行に対峙する 2 個の三角形を構成する。上記の V15 分子に現れる三角形と比較して興味があるのは、V15 の三角は正三角形であるのに対して V6 の三角は二等辺三角形であることを反映して基底状態の縮重度が異なる点である。更に、三角の数が 1 個と 2 個の違いが本質的に新しい内容をもたらす。いわく "Two bodies are better than one." $T=0.5K-40K$ の温度域においてパルス強磁場を用いた磁化測定を行い、観測され

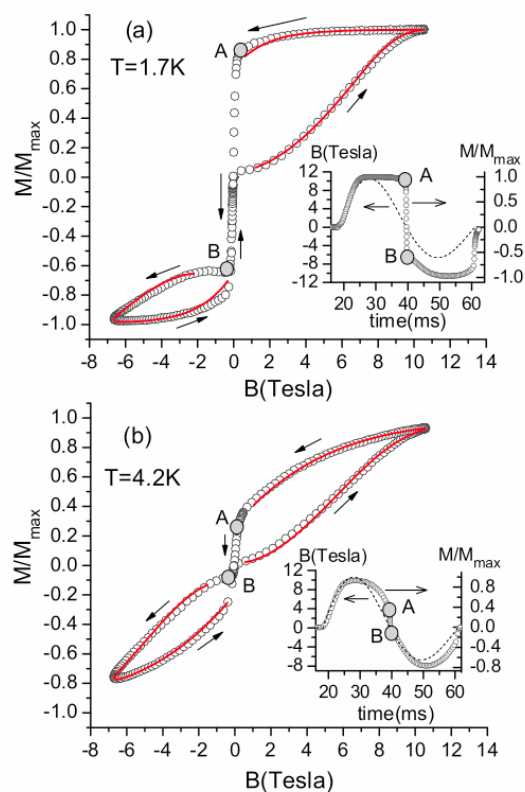


図 3-2-3 三角分子 V6 の磁化磁場変化

た特徴的な磁化ヒステリシス曲線を定量的に再現することに初めて成功した(図 3-2-3)。また、エネルギー交差が生じるゼロ磁場近傍において、Landau-Zener-Stuckelberg の遷移機構による量子緩和を観測した[3]。

(d) ナノ磁性体 $\text{RbMn}_{1-c}\text{Mg}_c\text{F}_3$ 希釈系のスピン緩和

RbMnF_3 は、磁性イオンである $\text{Mn}^{2+}(S=5/2)$ が単純立方格子を形成した三次元ハイゼンベルグ反強磁性体 ($2J/k_B=8.58\text{K}$) の代表的なモデル物質の一つである。パーコレーション濃度 ($c_p=0.312$) よりさらに希釈した $\text{RbMn}_c\text{Mg}_{1-c}\text{F}_3$ では、少数(有限)個の Mn^{2+} イオンが反強磁性的に結合したスピクラスタを形成しランダムに分布している。それゆえ、クラスター内だけの相互作用が有効的である。この希釈系 $\text{RbMn}_c\text{Mg}_{1-c}\text{F}_3$ の磁化測定をパルス磁場を用いて行った。磁化 $M(B)$ 及び磁化微分 dM/dB 曲線から明らかな 10 個のステップ状の異常が観測され、特に dM/dB 曲線にはより数多くの微細構造ピークが観測された(図 3-2-4)。これらのピークの磁場位置は系統的に 5 種類の高調波系列に分類される。等間隔で観測される基本的な 5 個のピークは希釈系に含まれている反強磁性 Mn^{2+} 対の基底状態が全スピンの 0 から 5 まで変化する時の磁化の異常に対応しており、その磁場間隔から決定した交換相互作用の大きさは非弾性中性子散乱実験で報告されている値と一致している。高調波ピークが観測される磁場位置はすべて基本ピーク位置の分数値に限定されるという特徴を持っている。高調波ピークについては熱平衡磁化過程から説明することはできず、離散的な量子準位のエネルギー交差に関連する非平衡な動的磁化過程が観測されていると思われる[4]。

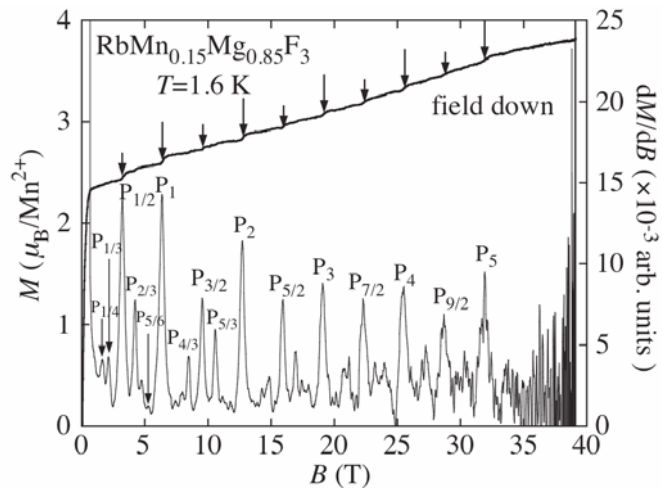


図 3-2-4 $\text{RbMn}_{0.15}\text{Mg}_{0.85}\text{F}_3$ の磁化の磁場変化

References

- [1] Y. Inagaki, T. Asano, Y. Ajiro, Y. Narumi, K. Kindo, A. Cornia, and D. Gatteschi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1178-1183 (2003).
- [2] Y. Ajiro, Y. Inagaki, H. Itoh, T. Asano, Y. Narumi, K. Kindo, T. Sakon, H. Nojiri, M. Motokawa, A. Cornia, D. Gatteschi, A. Muller, and B. Barbara, *Physica B* **329-333**, 1038-1039 (2003).
- [3] Rousochatzakis, Y. Ajiro, H. Mitamura, P. Kogerler, and M. Luban, *Phys. Rev. Lett.* **94** 147204 (2005).
- [4] Y. Ajiro, A. Matsuo, K. Kindo, T. Asano, H. Aruga-Katori, T. Goto, and H. Ikeda, *Physica B* **346-347**, 226-230 (2004).

(2)研究成果の今後期待される効果

本サブグループが実施した研究分野は錯体化学と物性物理学との境界位置を占める未開拓の領域であり、その特色はこれまでに蓄積した化学的な試料合成能力と多彩な物理的実験手段を駆使して本格的かつ系統的に分子磁性を研究し、新しい固体物性の舞台として分

子磁性研究の新展開をめざす意欲的な研究であったと思われる。通常のナノサイズ系は粒子寸法が分布した複雑な磁石集合体(多分散系)であるのに対して、巨視的結晶を構成する分子磁性体は同一分子の集合体であり、それ故に同一寸法のナノサイズ磁石からなる分子磁石集合体(単一分散系)とみなすことが出来る。本研究は、分子磁石集合体が有する優れた利点である単一分散性に着目して、ナノサイズ粒子に代表される少数粒子系の巨視的量子トンネリング現象と散逸効果の本質的な理解をめざす特色ある研究である。本研究では、十分規定された金属錯体分子磁性を合成し、分子磁石を対象としてより単純なナノサイズ系における非可逆性に関連した物理現象を追究することを第一の目的とし、基礎的研究を進展させて、より複雑なナノサイズ系も含めた系における非可逆性の理解を促進してきた。結果として直接的な学術的意義に加えて、分子磁性体を固体物性の新素材として展開する開発過程において技術的な革新を促進し、応用性のある機能の創成をめざした分子磁性研究に貢献するのみならず、より複雑なナノサイズ系における非可逆性の理解を促進させ、メゾやナノ寸法の高密度記憶素子の応用・開発に寄与することができたと思われ、今後の発展が大いに期待される。

具体的には、ボトムアップ-ナノ分子磁性体 Fe12、V15、V6 に関する研究から離散的な量子エネルギー準位の交差に由来する磁気緩和の異常が明らかにされた。特にパルス磁場を用いた高速磁場掃引磁化測定によって明らかにされた動的磁化の異常な挙動は理論的に多大な関心をもたらすと共に、実験面ではパルス磁場の新しい有効な利用法を確立し、関連研究の発展を導いた。今後見込まれる成果としてボトムアップ-ナノ分子磁性体 F12、V15、V6 に関するこれまでの実験結果をより定量化すると共に、より詳細な極端条件下での磁気共鳴実験によりエネルギーレベルの確立とそのダイナミクスが解明されることが大いに期待される。合わせて、一次元環状鎖を形成している磁性イオンの個数およびスピンの数が異なる分子磁性体を探索、合成することにより量子効果の個数依存性とスピン依存性が系統的に明らかにされることが期待される。

3. 3 分子性鎖状磁石の物理 (九州工業大学 出口・美藤・岸根グループ)

(1)研究実施内容及び成果

磁気デバイス研究においては、磁気情報の集積度を高めることが基礎・応用両面から重要な課題である。集積度を高めるには、磁気情報を担うユニットの次元性を下げるのがよい。しかし、一般に低次元系では熱揺らぎによってスピンの整列が乱され、磁気情報自体を保持しにくいという問題がある。そこで、次元性が低く緩和時間の長い強磁性的低次元系の実現が望まれることになる。また、スピンの連続自由度を持つハイゼンベルク系より離散自由度を持つイジング系の方が揺らぎに強いので、1次元イジング系を実現する物質を探索することになる。物質創製の観点からイジング的な異方性を制御することが困難なため、1次元強磁性イジングスピン系の実現例は極めて少数であった。これに対し、当チームの東北大宮坂らは、磁性イオンを含む錯体モジュールを戦略的に設計することでイジング異方性を作りこみ、これを結晶化させて系統的に鎖状磁石を創製することに成功してきた。

当プロジェクトで、九工大グループは分子性鎖状磁石の基礎物性を検証する研究を担当した。基礎物性としての課題は「いかにして緩和時間を制御するか」、「いかにして高いブロッキング温度を実現するか」という2点に絞られる。一般に、磁性体の緩和時間はスピンの集団運動によって決まる。低温での集団運動を支配する過程は、イジングスピン系の場合はスピクラスタ励起、ハイゼンベルク系の場合はスピン波の拡散である。イジング的なクラスタ励起ダイナミクス(グラウバー的な動的普遍性)を検証するには、スピン相関の静的・動的挙動を分離して検出する異なるプローブによる相補的な研究が不可欠

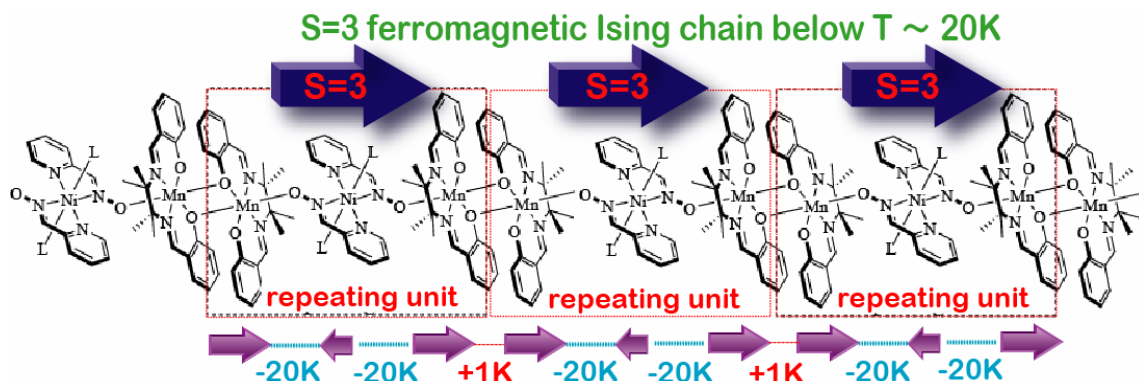


図 3-3-1 単次元鎖磁石 $[\text{Mn}(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ の結晶構造。低温では Mn と Ni からなる 3 量体の内部自由度が凍結し、系はスピン $S = 3$ の強磁性イジング鎖とみなせる。

である。特に、分子性鎖状磁石に対する核磁気緩和の測定がこれまでなかった。以上の点を念頭に、分子性鎖状磁石 $[\text{Mn}(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ について直流帯磁率 χ_0 、交流帯磁率 χ' 、およびフッ素 ^{19}F 核での核磁気緩和率 T_1^{-1} の測定を行い、それに加えて測定結果の理論的解釈を行った[1]。

図 3-3-1 に示すように、この系の低温挙動は異方性項を取り入れた $S = 3$ のイジング模型（ブルーム・カペル模型）によって記述できる。この模型を転送行列法によって厳密に扱うことによって、測定結果と理論計算結果が整合的であることが確認できた。特に、交流帯磁率と核磁気緩和率のピーク温度のずれが重要である。交流帯磁率は相関長 ξ によって決まり、 $\chi' \sim \xi / T$ と書ける。これに対し、核磁気緩和率には磁壁が相関長程度の距離にわたって動き回る時間スケール（これが緩和時間に対応する）が含まれる。このため、緩和率は $T_1^{-1} \sim \xi^{z-d+1}$ となる[1]。動的臨界指数として、グラウバー的な動的臨界指数 $z = 2$ 、系の次元 $d = 1$ を代入すると $T_1^{-1} \sim \xi^2$ が得られる。図 3-3-2 に示すように、測定結果はこれらの表式を厳密に扱った理論曲線と定性的によく一致する。

また、温度上昇とともにイジング的な磁壁のランダム運動からスピンの拡散運動へのクロスオーバーが起きていることも確認できた。この結果、系が 1 次元イジング系として振舞っていることが確認できたといえる。イジング模型のダイナミクス研究は統計物理学の分野で半世紀以上の歴史を持つが、実際の物質との対応を解明した点で本研究は十分な新規性を有すると考えている。さらに、分子性鎖状フェリ磁性体についても同様の研究を行い、実験結果と理論の間の整合性を確認している。

次に、我々は一連の分子性鎖状磁石群の中から、鎖内置換基(L)と鎖間置換基(A)が異なる三つのモデル物質を

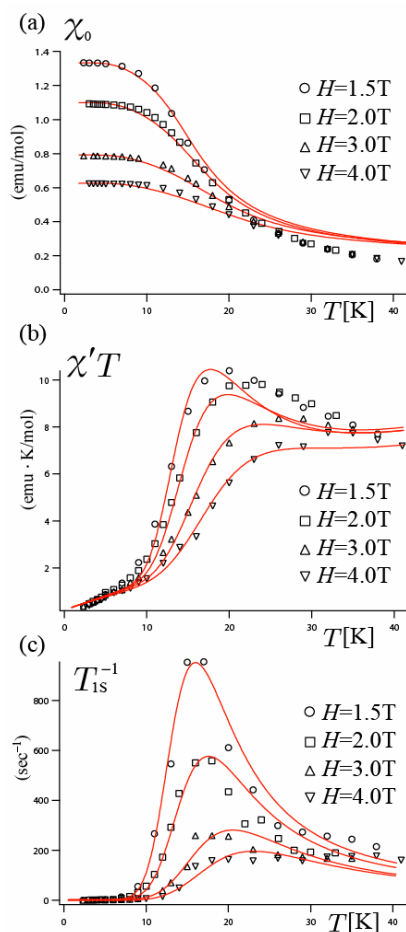


図 3-3-2 (a) 直流帯磁率 χ_0 、(b) 交流帯磁率 χ' 、(c) フッ素 ^{19}F 核での核磁気緩和率 T_1^{-1} の測定結果と理論曲線。

選定し、静水圧力下での基礎物性の変化を追跡した[2, 3]。図 3-3-3 に上向きスピン状態と下向きスピン状態の活性化エネルギーの圧力変化を示す。どの物質も加圧と共に活性化エネルギーが上昇している。この変化は加圧に伴う鎖内の磁気相互作用の上昇によるものと理解される。また、その変化は、鎖状構造に安定性に依存し、初期の対称性を維持した状態で分子収縮が起こることが予想される物質では、加圧に伴う活性化エネルギーの線形的な上昇が確認されている。

さらに、単分子磁石の二次元集積系においては、単分子磁石の集合体としての磁気緩和特性を明らかにすると共に、圧力印加における基礎物性の変化を追跡し、単分子磁石の集積構造を制御することで多様な物性が現れることを実験的に証明した[4]。

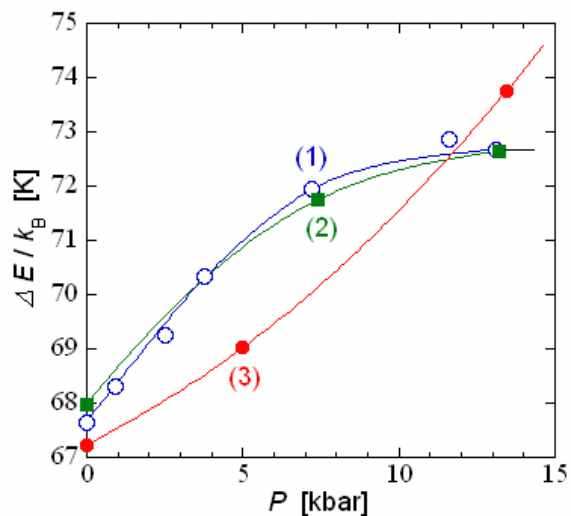


図 3-3-3 $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{L})_2](\text{A})_2$ 系の活性化エネルギーの圧力効果。
(1) L = pyridine, $\text{A}^- = \text{ClO}_4^-$, (2) L = pyridine, $\text{A}^- = \text{ReO}_4^-$, (3) L = N-methylimidazole, $\text{A}^- = \text{ClO}_4^-$.

References

- [1] J. Kishine, T. Watanabe, H. Deguchi, M. Mito, T. Tajiri, M. Yamashita and H. Miyasaka, Phys. Rev. B 74, 224419 (2006).
- [2] M. Mito, N. Shindo, T. Tajiri, Deguchi, S. Takagi, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clerac and C. Coulon, Physica B **272-276**, pp. 1118-1119 (2004).
- [3] M. Mito, H. Deguchi, T. Tajiri, S. Takagi, M. Yamashita and H. Miyasaka, Phys. Rev. B 72, 144421 (2005).
- [4] M. Ogawa, M. Mito, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, K. Nakata, M. Yamashita and H. Miyasaka, *J. Magn. Magn. Mater.* 310, pp. e489-e491 (2007).

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、核磁気緩和過程にグラウバー的な動的普遍性が表れていることが確認された。量子力学的な自由度である電子スピンの古典スピン系（イジング模型）として振舞うためには、スピンと格子系（熱浴）との結合によって量子スピン系に散逸が生じ、結果として古典スピン系が作り上げられる必要がある。これがグラウバーダイナミクスの本質である。この問題は、「量子力学に散逸を入れることで古典系が実現する」という量子力学の基本問題（シュミット転移の問題）と密接に関連しており、今後も基礎物理学に重要な問題を提起し続けられると思われる。

各種のナノサイズ磁石の圧力実験は、化学的研究からの側面では全貌をつかみきれないそれぞれの系の潜在的機能性を効果的に抽出することができ、このような化学と物理の密接な連携関係の上になりたつ物性研究は、短期間に物質科学を大きく進展させる可能性があり、学術的にも強いインパクトを持っている。

また、本プロジェクトを通して化学研究と物理研究の連携が実現された点も強調したい。物理研究は現象の普遍性を追求する形で進むが、化学研究は錯体モジュールの多様性に着目した新物質創製を追求する。アプローチの異なる研究が融合することで、分子性固体結

晶が持つ多様な機能と、背後に潜む普遍性のつながりが明らかになった。このスタイルは、当該プロジェクトが発信した我が国特有のものである。物質科学研究を進めていく上での重要なスタイルの確立に貢献できたと考えている。

3.4 電子スピン共鳴(東北大学 野尻グループ)

(1)研究の狙い

我々の研究の狙いは、ナノスケールの分子磁性体を連結して1次元状あるいは多面体状の高次構造を生成したときに、いわゆるサイズ効果によって、基底状態や励起の性質がどのように変わるかに関して、電子スピン共鳴を中心とした物理的な手法で解明し、量子トンネルなどを利用した機能性分子磁性体構築の方向性を定めることにある。併せて、合成グループの作成する分子磁性体について、異方性や交換相互作用あるいは対称性といった、重要な特性パラメータを評価決定し、合成過程にフィードバックすることで、物質設計を加速することを分担してきた。

いわゆる単分子磁石系の研究においては、 $Mn_{12}ac$ に代表される巨大な強磁性的なスピンのもつ系の量子トンネルなどに関して理解が進み、次のステップとして、コヒーレントな状態制御、サイズ効果による基底状態の制御、光応答などの複合機能の付与などの方向が目指されている。本研究では、このような課題を念頭において、(1)単分子磁石を1次元状に連結したときに、基底状態や磁気励起がどのようにバルク系の性質に移行するか、(2)リング状磁性体を連結して高次構造を構成したときに基底状態がどう変化するか、(3)希土類を含む単分子磁石において手つかずに残されている交換相互作用とエネルギー準位の定量的評価、などの課題に取り組んできた。以下にその結果をまとめる。

(2)研究成果 I-単鎖磁石における磁気励起の ESR

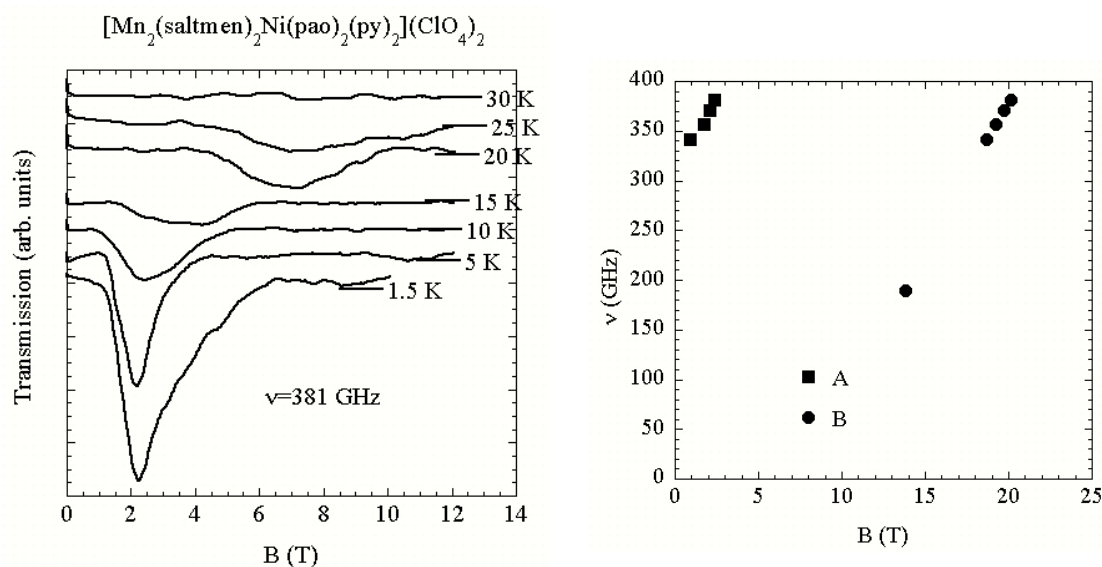


図 3-4-1 単一次元鎖磁石 $[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2](ClO_4)_2$ の ESR 吸収
 図 3-4-2 単一次元鎖磁石 $[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2](ClO_4)_2$ の周波数磁場プロット

単鎖磁石 (a) $[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2]ClO_4)_2$ と (b) $[Mn_2(5-MeOsaltmen)_2Ni(pao)_2(phen)_2](PF_6)_2 \cdot 1.25MeOH$ は、両方とも $S=2$ の Mn^{3+} スピンと $S=1$

の Ni^{2+} スピンがフェリ磁性的に結合して出来る $S=3$ の Mn-Ni-Mn ユニットが、強磁性的相互作用により 1 次元状に結合した系である。帯磁率の測定等から評価されたバリアの大きさはそれぞれ 70 K 及び 47 K 程度と求められている。室温で準安定性を示すナノ磁性体の実現のためには、これらの系の緩和の機構を明らかにする必要がある、高周波 ESR を用いて、スピンの緩和の起源となる磁気励起モードの測定を行った。図 3-4-1 は試料 (a) の粉末試料の ESR 吸収スペクトルの温度変化を示す。2 テスラ付近に見られる吸収は低温で強度が増加することから基底状態からの磁気励起と考えられる。図 3-4-2 に示す周波数磁場プロットから、モード A が容易軸方向、モード B が困難軸方向の ESR 信号であると同定できる。これらのモードはそれらの傾きから、磁気量子数が 1 変わる ESR 許容遷移 ($\Delta S_z = \pm 1$) である。一般に孤立した単分子磁石においては、基底状態の総スピン S が異方性で離散的な多重項に分裂し、その多重項内で磁気量子数が 1 変わる $2S$ 個の ESR 吸収が観測される。他方、バルク 1 次元強磁性体においては、異方性の強い Ising 系では、スピンの局所的な反転により強磁性相互作用の強さに相当する励起ギャップを伴いかつ磁気量子数変化 $\Delta S_z = \pm 1, 2, 3$ といった一連のスピクラスタ励起が、ハイゼンベルグ系ではスピン波的な励起が起こる事が知られている。今回の単鎖磁石は $S=3$ のスピユニットは数 K 程度の強い Ising 異方性を有しており、交換相互作用と異方性の比は、Ising 系とハイゼンベルグ系の境界付近にあると考えられる。図 3-4-1 及び 3-4-2 の実験結果を見ると、スピクラスタ励起で期待されるような一連の励起が観測されていないことから、Ising 系のクラスタ励起ではないと考えられる。従って、スピン波的な励起が支配的であると結論される。

図 3-4-1 に示すように、吸収共鳴のピークは温度低下とともに低磁場側にシフトしてゆくが、これは鎖内での相関の発達を反映した振る舞いと考えられる。このような特徴は離散的な励起を示す単分子磁石にはない特徴である。モード A の励起ギャップは周波数で 330 GHz であり温度で 15 K 程度に相当するが、これは交流帯磁率測定から評価されたギャップの大きさに対して半分以下である。これらの二つの励起ギャップは、図式的には以下のように理解できる。大きなギャップは異方性エネルギーで隔てられたダブルポテンシャルを形成する。ESR で観測されたスピン波的な励起はこのギャップ内でスピン波が伝搬する励起に対応する。この励起はスピンの完全な反転には至らないので必ずしも異方性バリアを下げるわけではないが、比較的低温まで活性であるので、低エネルギーの熱励起による緩和チャンネルを開くことになり、系のデコヒーレンスには寄与すると考えられる。また実験的な立場からは、交流帯磁率と ESR では観測する周波数が 8 桁異なるので、スピン波的な緩和過程が交流帯磁率測定では補足出来ない事が考えられる。物質設計を考えると、スピン波励起のギャップの大きさは交換相互作用と異方性の幾何平均程度であるので、室温程度の異方性ギャップを得るためには、異方性定数が変わらない場合は交換相互作用の大きさを 200 K 程度に大きくする事が考えられる。

(3) 研究成果 II-リング状磁性体の連結による高次構造の磁性

単鎖磁石は巨大スピンを鎖状に連結することで新しい機能を付加するものと見なせるが、連結する基本ユニットをリング磁性体にする事で、多様な磁性の発現が期待できる。特に三角リングを連結した場合には、三角リングが有するスピカイラリティの自由度のために、スピンとカイラリティという 2 つの両自由度を有する磁性体を得られることが特長である。このような磁性体の例として、我々は 1 次元構造を有するスピントラプおよび球状のスピントラプ (ボール) を研究した。

スピントラプは、3 本足梯子格子において横木方向に周期的境界条件を加えたものであり、そのトポロジカルな構造は 3 角格子と 4 角格子の間である。このため、リング内

相互作用とリング乾燥後作用の競合により、基底状態に量子相転移を有する。我々は、世界で初めての3角スピントラップモデル物質として $\text{Cu}_3(\text{tach})_3\text{Cl}$ の低温における熱的性質を研究した。この物質では、リング間相互作用が優勢のために、理論的研究に拠れば基底状態はギャップレスであると予想されている。この物質の比熱を測定したところ、図3-4-3のように、高温でギャップ的な比熱の減少を示した後で、さらに低温で、状態密度の小さいギャップレス状態による温度に比例する比熱を観測した。この事は、この系において2つのエネルギースケールの励起が存在することを示している。坂井らの理論的考察によれば、大きな励起ギャップは、カイラリティの自由度によるものであり、ギャップレス励起は基底状態に対応する有効的 $S=3/2$ スピン鎖の励起に対応する事がわかった。この結果はリング構造から形成される磁性体においてはスピнкаイラリティの自由度が存在し、これを利用する事が可能であることを示している。スピнкаイラリティは、1つのリングにおいては波動関数レベルで定義できるため、個々のスピンに換えて状態を示す変数として使用できれば、有用である。またこの系でカイラリティの自由度がスピン自由度より高いエネルギーをもつ原因としては、チューブが捻れ構造を有するために、これに対応したカイラリティの凍結がおきやすい事が考えられる。

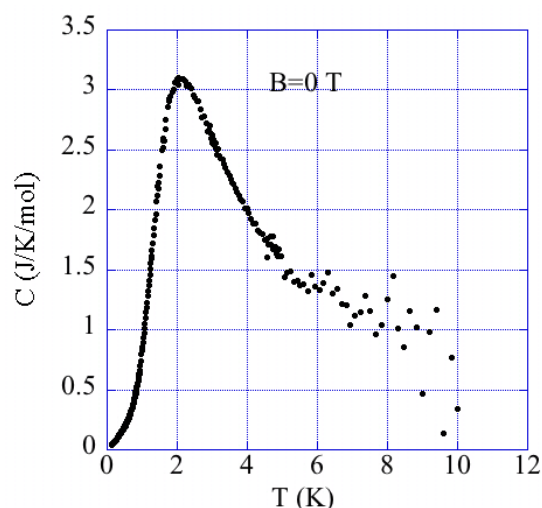


図 3-4-3 スピントラップの磁気比熱

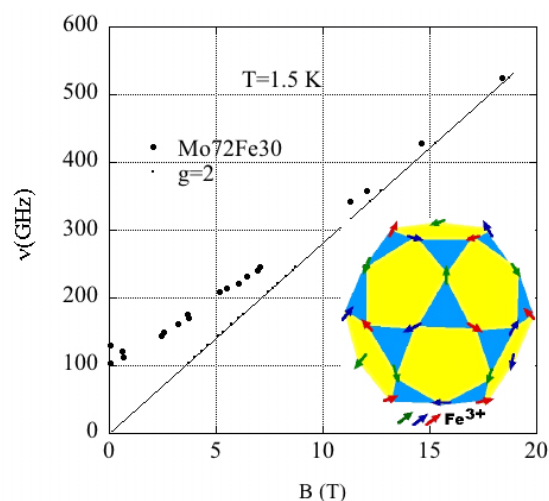


図 3-4-4 スピン多面体 $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ の ESR モードの周波数磁場プロット

スピンドラップは、多面体構造を有する磁気クラスターであり、多角形が球状に連結した構造をなす。Keplerate と呼ばれる構造は 20 個の3角形が頂点を共有しながら図 3-4-4 に示すような多面体を構成する。頂点の数は 30 であり、ここに配置できる磁性イオンとしてこれまで Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} の 3 つが合成され、全て相互作用は反強磁性である。サイトスピンを S とすると、1つの多面体のもつ磁気的な状態数は $(2S+1)^{30}$ であり、 $S=1/2$ と $S=5/2$ ではそれぞれ 10^9 , 10^{22} となり、13 桁も状態を変化させることが出来るが、この間系の対称性は変化しないのでエネルギー準位構造は相似であり、このような特徴からこの系は量子系から古典系への遷移を研究するのに最適であると考えられる。そもそも有限なサイズの系ではエネルギー準位は離散性を保つ筈であるが、異方性、クラスター間の双極子相互作用、格子との結合、核スピンの超微細相互作用など様々な要因により、エネルギー準位の混成が引き起こされ、純粋な量子性が失われる。この効果はこれらの摂動に対して準位間隔が

狭くなってくると顕著になる。この機構は、バルク系において相転移により古典的な反強磁性状態が低温で生じる説明として知られており、そこでは量子系が”汚染”されたまま凍結し真の量子基底状態に至るのに無限の時間を要することが示されている。スピン多面体では $S=5/2$ の場合は、約 3 K においてブロードな比熱の山が観測され、殆どのエントロピーが放出される。このピークは ESR 線幅の温度変化でも観測され、短距離秩序相関が多面体内で飽和する事に対応すると考えられる。3 K 以下では図 3-4-4 に示すように、反強磁性共鳴的な ESR モードが観測されることから、系の基底状態は局所的なモーメントを伴った古典的な状態であり、スピンはある種の凍結状態にあると考えられる。一方、 $S=1/2$ の場合は、ESR 強度の温度依存性から、基底一重項の存在が示され、基底状態は量子的であるとされる。その中間の $S=3/2$ では、磁化過程には離散的な準位に起因する磁化ステップ等は見いだされず、この点からは量子的基底状態はかなり汚染されていると見られるが、ESR の磁場依存性を測定したところ、低磁場では ESR の強度が減少し消失することが見いだされた。ESR 吸収が局所磁化に起因するとすれば、この結果はゼロ磁場極限では局所磁化が極めて小さくなることを示しており、強磁場と低磁場で基底状態が入れ替わっている可能性がある。磁場によって古典性が導入されることは、サイズ効果を外部因子で制御できることになり、極めて興味深い。

(4) 研究成果 III-希土類ベース単分子磁石の生成

単分子磁石におけるバリアを高くするためには、異方性を大きくする必要があるが、これまでもっぱら用いられている 3d 遷移金属 Mn 等では異方性定数として 10 K 程度が限界である。この限界を打ち破るために希土類の強い磁気異方性を利用する事が模索されているが、軌道が凍結していない希土類におけるハミルトニアン構築はなされておらず、定量的な交換相互作用の評価やエネルギー準位の決定はなされていない。この事は、合成のための指針がないことに繋がり、研究上のボトルネックとなってきた。今回我々は Dy-Cu からなる複核錯体に関して、希土類イオンを含む場合の量子準位を示す有効モデルを構築し、エネルギー準位と交換相互作用の定量的評価に成功した。

Dy イオンの磁気的エネルギー準位は、量子数 J によって分裂するが、今希土類イオンの異方性が Dy-Cu 間の相互作用より十分大きいことに着目すれば、低温で問題になる基底状態に関しては、全ての J を含む状態を取る必要はなく、最もエネルギーの低い J に関してだけ考えればよい。一軸異方性を有する場合には、最も大きな J の多重項が安定になり、Dy イオンの取り得る値は J , $-J$ の 2 つとして Ising 的に扱うことができる。これは必要となるハミルトニアンの基底状態に寄与する部分だけに着目する近似になる。今回は Cu イオンを中心にしてその周囲に 2 つおよび 4 つの Dy が配位した単分子磁石に関して評価を行った。図 3-4-5 に、このような近似で得られた Dy_4Cu および Dy_2Cu のエネルギー準位を示す。表 3-4-1 にはエネルギー準位のリストを示す。 Dy_nCu においては、Dy-Cu 間交換相互作用は反強磁性的であり、フェリ磁性の基底状態を有する。Dy モーメントと Cu のモーメントの差が大きいため、準位交差は特徴的な振る舞いを示す。すなわち、2 つのフェリ磁性準安定状態間の交差は低磁場で起こり、フェリ磁性から強磁性への交差は高磁場で起こる。後者の磁場から、Dy-Cu 間交換相互作用を定量的に評価できる。例えば Dy_4Cu においてはフェリ磁性と強磁性のエネルギー差は 15 K 程度と大きい。これまでは、希土類ベースの単分子磁石では比較的低磁場で磁化のステップが見られることから結合エネルギーは小さいものであると思われてきたが、今回の結果はこの予想に反する結果であり、かつ定量的な解析が可能なモデル化に成功した点で画期的であり、希土類ベースの単分子磁石の開発に大きく貢献するものである。

以上の成果は、1 次元状に連結した単鎖磁石の磁気励起の性質を ESR で直接的に明らかにしたこと、三角リングを結合したクラスターにおけるスピнкаイラリティの役割やサイズ効果に新たな知見をもたらしたこと、さらに希土類ベースの単分子磁石の定量的解析を可能にしたことなど、これまでの単分子磁石研究の枠を超えて新しい展開の方向を示したものとして、独創性がありその意義は高い。

(5) 今後の展開、想定される科学技術や社会への波及効果

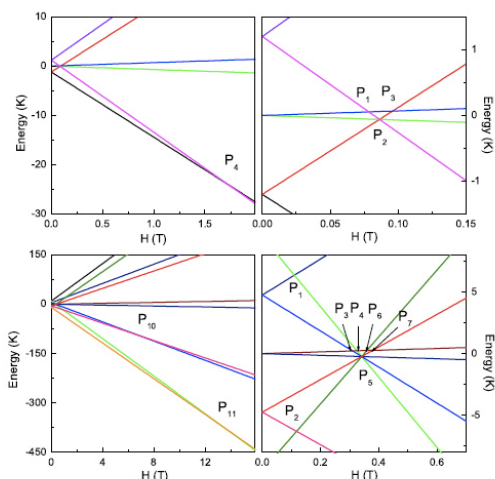


TABLE I: The list of energy eigenvalues of a spin Hamiltonian (1) for $[Dy_nCu]$ ($n = 2, 4$).

[Dy ₂ Cu]		[Dy ₄ Cu]	
eigenvalue	degeneracy	eigenvalue	degeneracy
$-15J/2 \pm 19H$	1	$-15J \pm 41H$	1
$\pm H$	2	$-15J/2 \pm 21H$	4
$15J/2 \pm 21H$	1	$\pm H$	6
		$-15J/2 \pm 19H$	4
		$-15J \pm 39H$	1

図 3-4-5 Dy_nCu のエネルギー準位

表 3-4-6 Dy_nCu のエネルギー準位

単分子磁石の研究は初期の量子トンネルや緩和の研究がある程度飽和し、新しい展開が求められる時期にある。このような現状を踏まえれば、今回の研究成果は、スピнкаイラリティの利用や、多面体構造のクラスターの性質など、これまでになかった新しい可能性を確立した点が評価される。この展開を踏まえて、今後コヒーレンスの制御に向けた研究の発展が期待される。量子力学的なコヒーレンスの制御は、ナノサイエンスの核心の一つであり、これが実現すれば、学術的にももちろん社会的にも大きな波及効果が期待される。

References

- [1] Oshima, Y, Nojiri, H, Asakura, K, Sakai T, Yamashita M and Miyasaka H. Collective magnetic excitation in a single-chain magnet by electron spin resonance measurements, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 214435.
- [2] ZH. Jang, KH Han, BJ. Suh, D. Li, DY. Jung, KY Choi and H. Nojiri, Magnetic anisotropy in an oxo-centered $\{Mn_3O\}$ -type spin triangle, *J. Kore. Phys. Soc.*, 50 (2006) 464-469.
- [3] Tolis E I, Engelhardt L, P.Mason Pamela V, Rajaraman G, Kindo K, Luban M, Matsuo A, Nojiri H, Rafter, J, Schroeder C, Timc., A.Tuna F, Wernsdorfe W, Winpenny R E P, Studies of an Fe-9 tridimensional icosahedron, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 8961-8968.
- [4] F. Mori, N. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, Kwang-Yong Choi, H. Nojiri, Quantum tunneling of magnetization via well-defined Dy-Cu exchange coupling in a ferromagnetic high-spin $[Dy_4Cu]$ single-molecule magnet, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (5), 1440 -1441, 2006

3.5 量子スピン系の新しい磁性ユニット分子の合成(青山学院大学 岩堀グループ)

(1)研究実施内容及び成果

当グループでは、量子スピン系への適用を視野に入れ、有機ラジカルに特化した新規分子磁性体の合成研究を展開した。この展開を試みるにあたり、当グループは有機ラジカル含有カルボラン誘導体の合成に軸足をおくこととした。有機ラジカルを用いた古典的分子磁石の合成は1990年代に隆盛を迎え、やがて2000年以降には単次元鎖磁石や単分子磁石が有機ラジカルの金属錯体として報告されるまでになった。これらの前例では、いずれも大きな磁気異方性を持った遷移金属イオンにラジカル配位子を導入する戦略が功を奏しており、有機スピンによる量子磁石の構築に一定の指針を与えている。

量子スピン系に有機ラジカルを適用することの利点のひとつには、大きな磁気交換相互作用の存在が挙げられる。ラジカル分子の SOMO(n, π)と遷移金属イオンの磁気軌道(d)の重なり積分が有為な値を持つスピン集積系では、反磁性配位子のみから成る一般的金属錯体集積系と比較して系内スピン間に大きな磁気相互作用が期待でき、これは(その磁気相互作用がたとえ反強磁性的であろうとも)スピン集積系の構築に有利であることは間違いない。

さらに、有機ラジカルベース化合物の特色には、化学修飾が比較的容易である点が挙げられる。ナノサイズ領域にある量子スピン系では、分子間相互作用によって決定されるスピンの次元性が非常に重要なファクターであり、分子間相互作用をコントロールするための化学修飾の自在性は大変好ましい利点である。

本研究において我々が着目したカルボランは、正20面体の各頂点に10個のホウ素原子と2個の炭素原子を配した構造のヘテロ原子クラスターである(図3-5-1)。カルボラン分子は、多中心二電子結合に由来する非常に高い三次元的対称性を有し、電子的に極めて安定化されており、高い化学的・熱的強度を持つ。この特徴的な構造を利用した分子間水素結合による超分子構造の構築など、現在までカルボランは主に超分子化学領域で際立つ

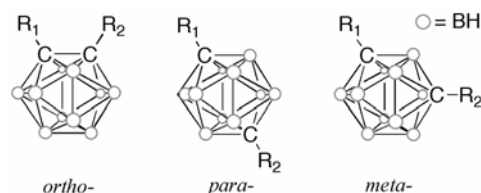


図 3-5-1 カルボラン誘導体の3つの異性体

存在であった。当グループでは、このカルボランの超分子化学的特徴を、量子スピン系に於ける新たな磁性ユニット分子へ展開することを視野に入れ、構造単位としてのラジカル分子の合成研究を目的とした。このため、カルボラン内部の多中心二電子結合に由来する、通常の有機分子とは異なった物性の発現を目指し、新規ラジカルの合成と物性検討を行ってきた。この多中心二電子結合は、複数原子間に広がった分子軌道に収容された電子が分子全体に非局在化している描像で理解される。すなわち、カルボラン分子全体に非局在化した結合電子対は一般的な芳香族炭化水素と同様に共鳴安定化エネルギーをもたらす、カルボランは三次元的に拡張された芳香族性を有する、と見なされる。しかしながら、このカルボランをスピン結合ユニットに用いたという前例はなく、そもそもカルボラニルラジカルに関する物性が全く知られていないという状況にある。そこで本プロジェクト中においては、カルボランに安定有機ラジカルであるニトロニルニトロキシド(局在型ラジカル)あるいはフェノキシニルラジカル(非局在型ラジカル)を導入した新しいラジカル分子を合成し、将来的に量子スピン系への展開を行なうにあたって不可欠となるラジカル単体の構造と物性を明らかにすることを目的とした。

【研究成果】 当グループの研究展開は、新しいカルボラニルラジカルの合成と物性検討を基本とする。以下に、大きく2つに分類して研究成果についてまとめる。

1) 局在型カルボラニルラジカルの合成と物性検討

電子スピンの局在化した有機ラジカルを含むカルボラン誘導体として、a) ニトロニルニトロキシドラジカル b) フェルダジルラジカル の二種類を含む化合物を合成し、その構造と物性を調べた。合成した化合物は多数にわたるが、主要化合物を以下に抜粋して結果を述べる。

i) **OCB-NN**; *ortho*-カルボランにニトロニルニトロキシドラジカルを1ユニット導入したモノラジカル **OCB-NN** を合成し、その結晶構造と磁気特性を調べた。**OCB-NN** (図 3-5-2) の結晶構造中では、高分極率を持つカルボラン C-H が2分子を head-to-tail 型に分子間水素結合させたダイマー構造が見いだされた。ダイマー間水素結合距離は 3.16Å であり、このダイマー内のラジカルスピンの間には、強磁性的相互作用($J/k_B = +4.26(2)$ K) が働くことがわかった(図 3-5-3)。本成果は、有機ラジカル含有カルボランによってホウ素クラスター超分子化学をラジカルスピン分子間相互作用制御に応用した初の例となった。

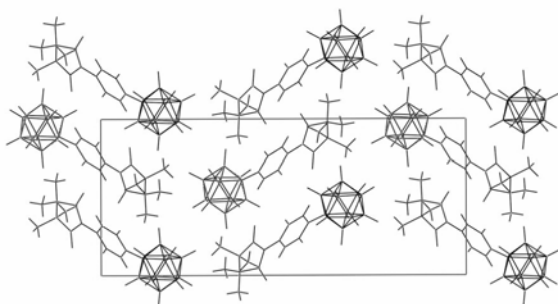


図 3-5-2 OCB-NN のパッキング構造

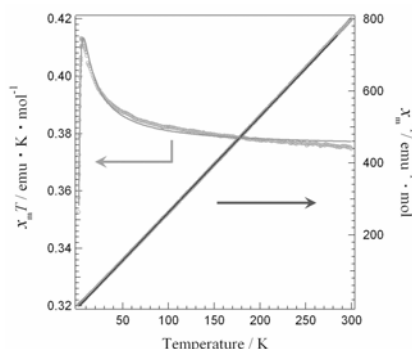


図 3-5-3 OCB-NN の磁気挙動

ii) **OCB-BNN**; *ortho*-カルボランに *p*-フェニレンニトロニルニトロキシドを2ユニット導入した **OCB-BNN** の合成に成功した(図 3-5-4)。結晶状態での磁化率測定を行なった結果、結晶状態にある **OCB-BNN** では (分子内・分子間の区別は

付かないものの) 低温部で $\chi_m T$ 値の減少が見られ、スピンの間に反強磁性的相互作用($\theta = -1.4$ K)が働いていることがわかった。この **OCB-BNN** の分子内磁気相互作用を見積もるため、希薄トルエン溶液凍結マトリクス中で

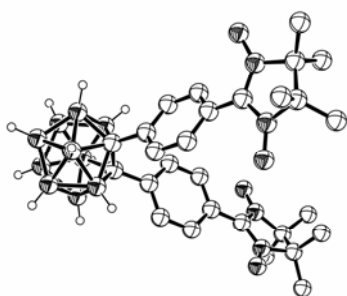


図 3-5-4 OCB-BNN の構造

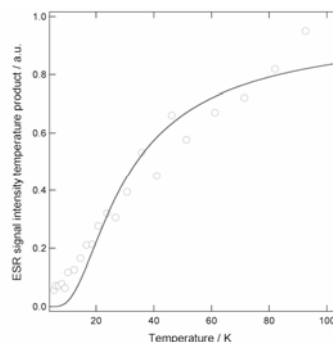


図 3-5-5 OCB-BNN の凍結ベンゼン中での磁気挙動

ESR スペクトル測定を行なった。低温部での ESR シグナル強度の温度依存性に S-T モデルを適用し、分子内相互作用 $J/k_B = -27(2)$ K を得た (図 3-5-5)。凍結マトリクス中では結晶状態に比べて大きな磁気相互作用が認められ、これは結晶状態と溶液状態での分子内ねじれ角の違いによるものと結論した。さらに、構造最適化とエネルギー計算を行ない S-T ギャップの計算値を見積もったところ、ベンゼン環のねじれ角が最適化構造と結晶構造とで異

なることに起因すると考えられる、磁気相互作用の相違が認められた。本系は、カルボラン構造を分子内スピンの結合に応用した初の例であり、さらに別項に述べるように **OCB-BNN** は遷移金属イオンとスピクラスタ錯体を合成するための配位子として有効であることが示唆された。

iii) $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot \text{OCB-BNN}$; 前述の **OCB-BNN** ラジカル単体では希薄溶液凍結マトリクス中の分子内スピン間に反強磁性的相互作用が働くことがわかったが、この **OCB-BNN** は導入したカルボラン構造のために V 字型分子構造を持っており、この空間に遷移金属イオンを取り込み、錯体を形成することが期待された。ここに磁気異方性を持った遷移金属イオンを導入することで単分子磁石が合成できる可能性があるため、この合成の可能性について検討を行った。その結果、取り扱いの比較的容易な Mn^{2+} イオンを導入した金属錯体の構造決定と磁気物性の解析に成功した。 $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を共沸脱水した溶液に **OCB-BNN** の CH_2Cl_2 溶液を加え、減圧濃縮を行なった。 CH_2Cl_2 を留去後、反応溶液を静置し、生成した $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot \text{OCB-BNN}$ を緑色結晶として単離した。このようにして得られた緑色結晶の単結晶 X 線結晶構造解析を行った結果を図 3-5-6 に、結晶状態での磁気測定の結果を図 3-5-7 に示す。期待通り、2 ユニットのニトロニトロキシドに Mn^{2+} イオンが *trans*-配位形式で挟まれる形で取り込まれていることがわかった。この Mn^{2+} 上には対称中心が存在する。O-Mn-O 角は 157 度と、歪んだ八面体型構造をとる。スピン局在部分の分子間再近接距離は 3.54 Å となっており、隣接する分子間には擬一次元的な分子間接触構造が見いだされた。ラジカルと Mn^{2+} 間には反強磁性的相互作用 ($J/k_B = -181 \text{ K}$) が働き、スピン基底状態 $S = 3/2$ であることがわかった。本研究成果は、**OCB-BNN** が遷移金属イオンを V 字型空隙に取り込むことができることを示したという点で興味深い。すなわち、 Mn^{2+} 以外の異種遷移金属イオンを導入する展開が射程に入ったと考えることができる。

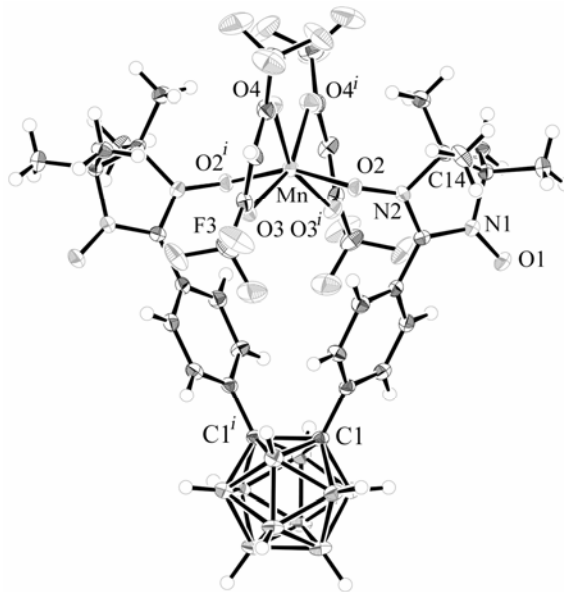


図 3-5-6 OCB-BNN の Mn(II)錯体の構造

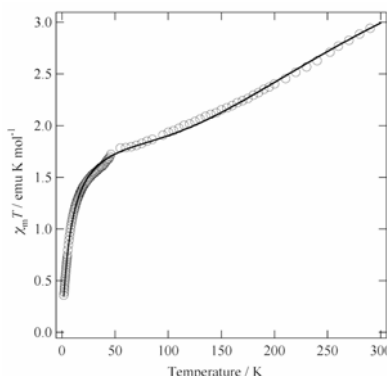


図 3-5-7 OCB-BNN の Mn(II)錯体の磁気挙動

2) 非局在型カルボラニルラジカルの合成と物性検討

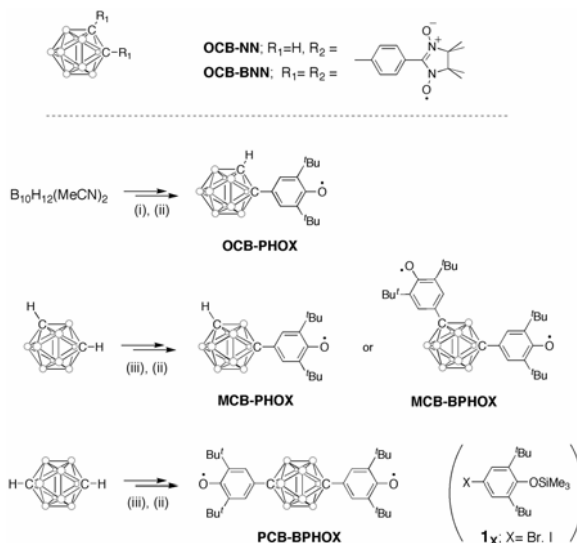
電子スピンの非局在化した有機ラジカルとしてフェノキシラジカルを選択し、合成したビラジカルの分子内磁気相互作用と構造を調べた。合成した非局在型ラジカル化合物は多数にわたるが、主要化合物を以下に抜粋して結果を述べる。

MCB-PHOX, **MCB-BPHOX**, **PCB-BPHOX** については、**1_{Br}** をヨウ素誘導体 **1_I** としたのち、これとリチオ化した *m*- or *p*-カルボランをヨウ化銅・塩基存在条件下でカップリングし、ヒドロキシル体を合成・単離した。**OCB-PHOX** の合成に限っては、TMSアセチレンと **1_{Br}** をカップリングし、この三重結合をデカボラン-アセトニトリル錯体($B_{10}H_{12}(MeCN)_2$) と反応させる経路で前駆体を合成した。全ての前駆体はベンゼン溶液を酸化鉛(IV)で酸化することで目的ラジカルに変換した(スキーム 3-5-1)。

合成したラジカルを希薄ベンゼン溶液とし、室温で ESR スペクトルを測定した(図 3-5-8)。**OCB-PHOX** では *tert*-butyl 基の水素原子との相互作用に基づく多

重な超微細構造が認められたのに対し、**MCB-PHOX** では超微細構造が全く認められなかった。ラジカル置換基は *o*-, *m*-の両者で同一構造であり、空間的に密接である *tert*-butyl 基とフェノキシラジカルの間に双極子-双極子相互作用が全く無いとは考え難い。しかしながら **MCB-PHOX** は単調かつブロードな単一ピーク($\Delta H_{pp} = 1.1$ mT)を与えるのみである。これは **OCB-PHOX** と **MCB-PHOX** の間に本質的なスピン状態の違いがあることを示唆しており、電子スピンの対するカルボランの影響を初めて明瞭に観測したものであると考えられる。

分子内相互作用を検討するにあたり、ビラジカル



(i) TMS-ethynyl-3,5-di-*tert*-butylphenol TMS ether / toluene, reflux, then TBAF / THF. (ii) oxidation by PbO_2 / C_6H_6 . (iii) *n*-BuLi / 1,2-DME, then **1_I**, CuI, pyridine, reflux.

スキーム 3-5-1 カルボラン配位子の合成スキーム

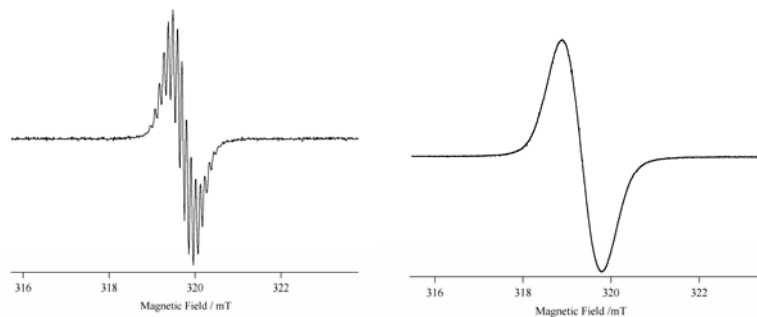


図 3-5-8 OCB-PHOX (左) と MCB-PHOX (右) の室温ベンゼン中の ESR スペクトル (室温)

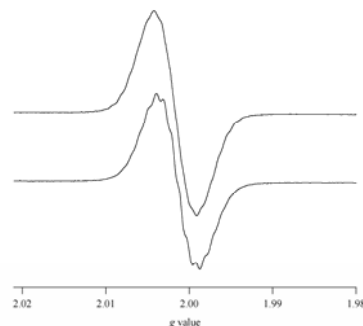


図 3-5-9 MCB-BPHOX (上図) と PCB-BPHOX (下図) の室温ベンゼン中の ESR スペクトル

についても ESR スペクトルの測定を行なったが、**MCB-BPHOX**, **PCB-BPHOX** とともに溶液状態で明瞭な超微細構造を与えず、モノラジカル **MCB-PHOX** と同様の ESR スペクトルが観測されることがわかった(図 3-5-9)。また、これらのピラジカルの分子内スピンの相互作用を見積もるため、**MCB-BPHOX** ベンゼン凍結溶液の温度可変 ESR 測定を行なった。**MCB-BPHOX** を希薄ベンゼン溶液とし、温度可変 ESR 測定を行なった結果を図 3-5-10 に示す。温度低下に従って ESR シグナル強度と絶対温度の積が減少し、電子スピン間に反強磁性的相互作用が働いていることが見てとれる。この磁気挙動を S-T ギャップモデルで解析し、電子スピン間磁気相互作用を $J/k_B = -120$ K 程度と見積もった。別途合成した、局在スピン (= ニトロニルニトロキシド) 導入の誘導体(**MCB-BNN**)では、4 K 以上で無視できるほどの弱い相互作用しか認められなかったのに対し、**MCB-BPHOX** では顕著な反強磁性的相互作用が存在することを見出した。芳香族環など通常の有機化合物では *m*-配置のスピン間結合は強磁性的相互作用を与えるが、*m*-カルボランではこれが当てはまらない。これはカルボランの立体的構造が単純な有機分子のそれと異なり、ラジカル置換基を持つ炭素間のスピン伝達経路が複数存在するために単純なオプチニコフ則の適用ができないことを意味している。このことは、カルボラン連結子では角度や相対位置といった空間的配置に束縛されないスピン間相互作用が得られると換言してもよいであろう。

また、**MCB-BPHOX** の単結晶を作成し、X 線結晶構造解析を行なった(図 3-5-11)。その結果、**MCB-BPHOX** の原子間結合距離がラジカル前駆体や局在スピン導入系の非局在型ラジカルのそれらと比較して有意に変化していることが明らかとなった。カルボラン骨格のみに着目すると、2-, 6-, 11- 位のホウ素原子が形づくる三角形構造部分において結合長の変化が大きく、それ以外の部分ではカルボラン骨格自身の結合長に大きな変化はないことがわかった。この結果は、非局在スピンの導入に基づく電子的影響がカルボラン骨格そのものに及んでいることを示しているものと考えられる。

【まとめ】 当グループでは、量子スピン系の新しい磁性ユニットの候補となりうるユニークな分子磁性体を合成することを目的とし、特有の電子構造を持ったホウ素クラスター、カルボランに着目した有機ラジカルの合成研究を行ってきた。局在電子スピンを持った有機ラジカルであるニトロニルニトロキシドを皮切りに、非局在型ラジカルとしてフェノキシラジカルを導入した多種多様なカルボランラジカルを合成することに成功した。また、本研究期間中にはマンガン(II)イオンを遷移金属イオンとして導入した金属錯体を合成することにも成功し、遷移金属イオンとカルボランラジカルの融合した新しい量子スピン系の展開への糸口をつかんだ。当グループの研究成果により、通常芳香族化合物を適用対象とするオプチニコフ則が成立しないことなど、スピン連結子としてのカルボランの特殊性を窺い知ることができたと結論できる。

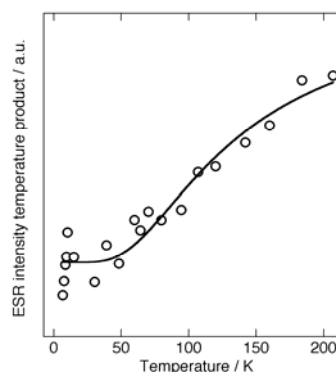


図 3-5-10 **MCB-BPHOX** の凍結ベンゼン中における磁気挙動

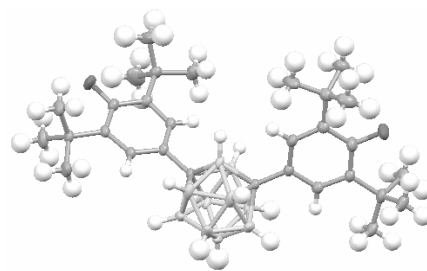


図 3-5-11 **MCB-BPHOX** の分子構造

References

- [1] Synthesis, Structure, and Magnetic Property of Organic-radical Labeled Carborane. *Chem. Lett.* **2004**, *11*, 1460-1461.
- [2] Experimental and theoretical investigations of the molecular structure and the spin state of the carboranyl nitronyl nitroxide radical. *Synth. Met.* **2005**, *153*, 485-488.
- [3] Synthesis, Structure and Magnetic Property of Manganese(II) Complex of 1,2-*closo*-carboranyl biradical with $S=3/2$ Ground State. *Chem. Lett.* **2006**, *1*, 68-69.
- [4] Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of *o*-Carboranyl Nitronyl Nitroxide Biradical: A Prototype of Three-Dimensional Analogue of *o*-Benzoquinodimethane. *Dalton Trans.* **2006**, *3*, 473-477.

3.6 ナノ磁石ネットワーク系の熱力学的特性(大阪大学 中澤グループ)

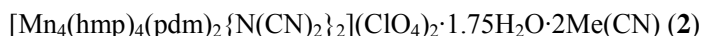
(1)研究実施内容及び成果

単分子磁石は、ナノメートルサイズの空間に、大きな量子数と軸異方性をもつ多核スピ
ンが存在する金属錯体化合物である。その物性は、磁化、比熱等の熱力学量の不連続的な
ステップ、スピン反転の長い緩和時間によって特徴づけられる。そのような特異な性質を
もった単分子磁石を磁気ユニットと考え、それを空間的に連結することによって作ったナ
ノ磁石ネットワーク型化合物では、Fe, Co, Ni系、あるいは希土類系の金属間化合物などの
広く使われる磁性材料と異なり、相関をもつ個々のユニットの内部自由度と相互作用の両
方の性質が同じエネルギースケール、時間スケールで現れるため、両者の競合関係による
この物質の二面性をうまく制御することにより新しい性質を引き出せることが期待され
る。我々はこれらナノ磁石ネットワーク関連の物質系に対して主として熱力学的な側面か
らの研究をおこないエントロピー評価を通じた定量的な議論を行った。

熱的な測定は、温度変化とともに分子がもつ様々な自由度の秩序化過程を選択則なく定
量的に捉えることができる。特に、低エネルギー領域において精度が高く、低温での相転
移、励起構造の探求に力を発揮する。磁場、電場、あるいは電磁波などの外場を全く加え
ることなく、基底状態からの熱励起を高い分解能で検出でき、物性の分野で広く展開され
ている感受率測定を主体とした、電気、磁気的な実験、分光実験などと大きく異なる。基
底状態の研究、様々な自由度の秩序化の定量的研究、相転移、相変化現象の評価に力を発
揮すると同時に、外場印加によってマイクロなスピンレベルを変化させた場合や圧力印加に
よって磁気的な結合を制御した場合の熱的性質の変化は興味深い。以下、本研究で明らか
になったナノ磁石ネットワークの熱的性質についてまとめる。

Mn₄ナノ磁石ネットワーク系化合物の低温磁 気物性

東北大グループの宮坂らによって開発さ
れた単分子磁石であるMn₄クラスターを構
成ユニットにもち、それを連結させた一連の
化合物[1,2]を中心に、その低温熱容量測定を
行った。これらの物質系では、はMn₄クラス
ターがS=9の高スピン基底状態を示し、また
軸異方性パラメーターは $D/k_B = -0.4 \sim 0.5$ K程度
の値になる。一方で、ユニット間の磁気相互
作用 J/k_B は結合に用いる配位子の角度によっ
て0~0.02 K程度まで変化する。測定に用い
た物質は以下のものである。



宮坂らの磁化測定、交流磁化率等の測定から、1、2ではMn₄クラスター間の相互作用が
殆どなく孤立系に近いと考えられるが、1、2の順番で磁気相互作用が大きくなり秩序形成
がおこる。

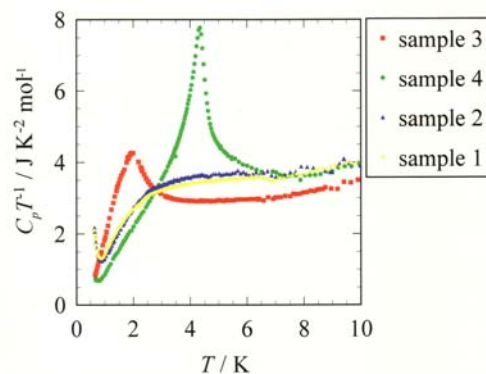


図 3-6-1 Mn₄ ネットワーク磁性体の熱
容量 (sample 1-4 は、化合物 1-4 に
対応)

磁気秩序形成に伴うピークの検出とエントロピー評価

図3-6-1及び3-6-2は、化合物1から4の物質の熱容量を $C_p T^{-1}$ vs T のかたちでプロットしたものである。 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (3)、 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (4)の両物質では、それぞれ2.03 K, 4.35 Kに磁気秩序形成を示す熱容量ピークが観測された[3,4]。15 μB もの大きな磁気モーメントをもつクラスター間での相互作用によって生じる劇的な相転移である。

Mn_4 クラスター間に接合はあるが磁気相互作用が非常に小さく、単分子磁石的な挙動が交流磁化率で観測されている $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}(\text{CN})$ (2)を希釈冷凍装置によって極低温まで冷却し、熱容量の測定をすると、図3-6-2に示すように380 mK付近に磁気相転移による熱容量のピークが存在することが明らかになった。 Mn の核熱容量によるショットキー熱容量を除くとピークのエントロピーはほぼ $R \ln 2$ に近くなり、基底状態の $S_z = +9, -9$ による相転移と考えることができる。化合物3、4の試料に対して、格子熱容量を評価し、相転移にともなうスピンエントロピーを計算すると、3の場合、磁気転移点において約3.3 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、約4 Kで $R \ln 2$ に達することから、相転移に関係するエントロピーはほぼ $R \ln 2$ 程度であると考えて良い(図3-6-3)。一方、4については、 T_N で約6 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ にも達し、基底二重項だけでなく励起状態も磁気転移に関与していることがわかった(図3-6-4)。4の試料ではスピン反転に関与するエネルギー準位の数が多くなりスピン相関の長距離性が良くなるためだと思われる。

熱容量の磁場依存性 (ゼーマン効果, 軸異方性による物性制御)

比較的高い温度で秩序化をおこす3、4に二次元面に平行方向に磁場を印加すると、ピークが僅かな磁場で急速にブロードになっていく。 S_z が大きいため、外部磁場によるゼーマン分裂の効果が大きく寄与し相転移の挙動をぼやかしているものと考えられる。一般に、Isingスピンの丁度垂直な方向に磁場を印加するとゼーマン効果は働かないことが知られている。そのため、スプリット磁石を用いて4に対して二次元平面に平行方向で様々な角度から磁場を印加すると、図3-6-5に示すようにIsing軸に平行方向になると非常にシャープな磁気相転移が完全に消失しており、ゼーマン効果の劇的な相違を見てとることができる。

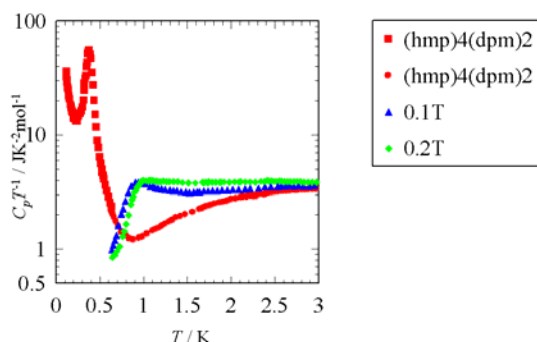


図 3-6-2
 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}(\text{CN})$ (2)の熱容量

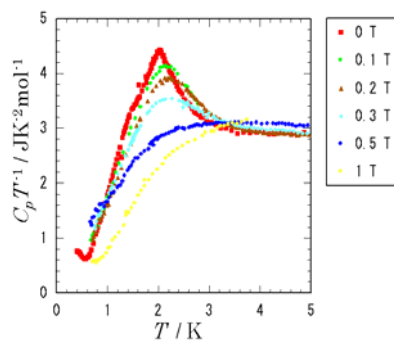


図 3-6-3
 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (3)の面平行磁場下での熱容量

$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{pdm})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 0.2\text{Me}(\text{CN})$ (2)の磁場中での熱容量の振る舞いを図3-6-2にゼロ磁場下と同時にプロットしている。0.1T, 0.2Tという僅かな磁場によって、ゼロ磁場下で存在していた低温のエントロピーが高温側に大きくシフトしている。さらに興味深いことに、この弱い磁場領域において、約1 Kで $C_p T^{-1}$ の急激な低下が見られる。磁場印加下でスピン反転がある程度の大きさをもつクラスター内で凍結して自由度を失う現象を意味している。高いエントロピー状態(磁気相関をもつ $S=R \ln 2$ 状態: 磁性体描像)から、低エントロピー状態($S=S_0$ 残留エントロピー状態: 単分子磁石的な性質による非平衡な凍結状態)へ、僅かな外部磁場制御によって変化していると考えられる。このことは、弱い外部磁場のON/OFFによって両者の状態間を制御することが可能であることを示している[5,6]。

このように、これらの物質の相転移挙動は磁場の大きさ、方向によって大きく変化し、物質によっては平衡状態から非平衡凍結状態への制御も可能である。スピン系のエントロピーを非常に弱い外場によって大きく変化させることが出来る点はナノ磁石ネットワーク系の大きな特徴である。

高圧下の熱容量 (J/k_B の制御)

上記の Mn_4 ネットワーク化合物は外部から圧力を加えることによってネットワーク間の

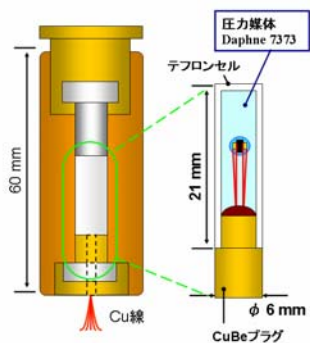


図 3-6-6 圧力セル内の試料セットアップ

磁気的な相互作用が変化し、単分子磁石的な性質とバルク的な性質の間を変化させることができる。九工大グループの美藤らによって、2.03 Kで相転移を示す③ $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OME})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ は、加圧とともに、一度、ネットワーク間の相互作用がおさえられ単分子磁石的になり、その後バルク磁石的な側面が強くなり転移温度が上昇することが高圧下での磁化率測定によって報告されてい

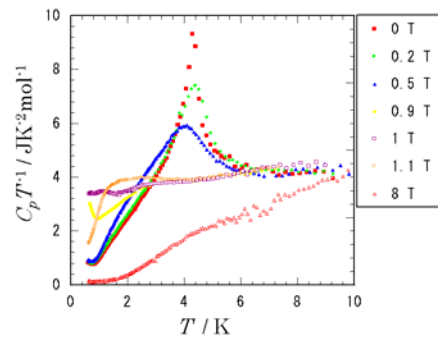


図3-6-4 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (4)の面平行磁場下での熱容量

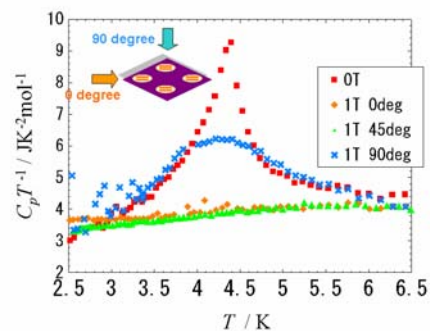


図3-6-5 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (4)の熱容量の面内方向依存性

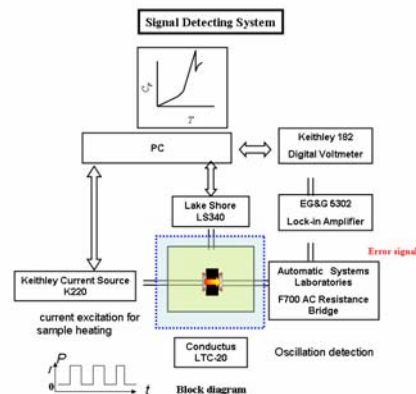


図 3-6-7 圧力下单結晶熱容量測定のブロック図

る。圧力印加によってジシアノアミドアニオンの配位角度が変化するため磁気相互作用の大きさが制御でき、相転移挙動が変化するためであると思われる。我々は、このような状況を熱力学的な測定によって調べるため、圧力下での分子性化合物の微量試料の熱容量測定を行うための技術開発と実験を行った。

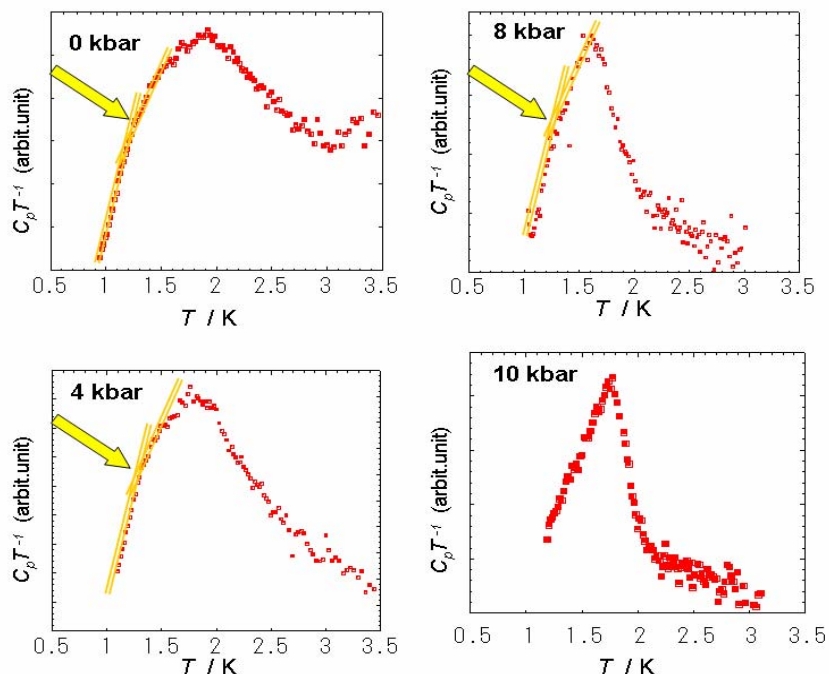


図 3-6-8 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (3) の高圧下熱容量

測定手法としては Be-Cu の高圧力セルを用いた交流型の熱容量測定を試みた。酸化ルテニウムの温度計は圧膜構造であるため圧力印加しても破壊されず、再現性のある圧力特性を示す。そのため、酸化ルテニウムチップの極微温度計(0.6mm×0.4mm)を用い、四端子計測した抵抗成分の周期的加熱による振動を位相検波する方法で、100 μg の分子性磁性体の相転移挙動を捉える実験を行った。圧力媒体としては、ダイヤモンド粉末、ダフニオイルなどを用いたが、最終的には静水圧性の高いダフニオイルで十分な測定精度を達成することができた。図 3-6-6 及び 3-6-7 に、装置の概念図と測定系のセットアップを示した。現時点では相対的な温度依存性の変化を検出しているが、条件をつめることにより絶対値評価や、微細な熱異常の検出、金属の電子熱容量係数などの測定へと発展させていく予定である。この測定システムを用いると現状では、最低到達温度は 0.9K であり、試料にもよるが 15 kbar までの加圧下で

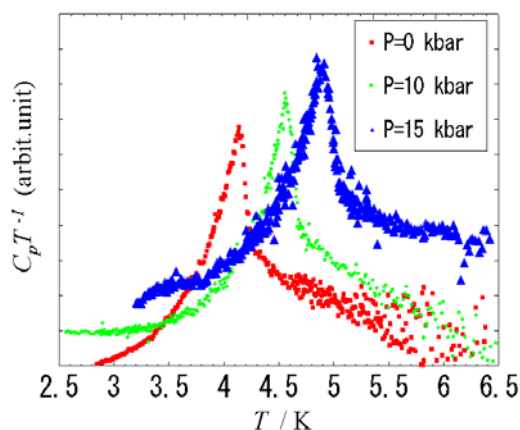


図 3-6-9 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (4) の高圧下熱容量

の測定が可能である。

図 3-6-8 と 3-6-9 に示したのは、2.03K で秩序形成を示す $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4\text{Br}_2(\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2]\cdot 2\text{THF}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ と 4.3K 付近に長距離的な相転移を示す $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ の圧力下での熱容量である。縦軸にたいしては絶対値を直接求めることは難しいが、2 T の磁場中のデータを差し引くことにより、ほぼ通常測定と同様のピーク形状を調べることができる。本質的にブロードなピークが圧力によって一度つぶれ、再度回復し比較的シャープになっていく様子が見られる。また後者では、圧力によって相転移の質的な変化はなく転移点が上昇していくことが明らかになった。バルク性と、バルク的な磁気相関の発展を妨げる要因との競合が明らかになった。一方、4.35 K に長距離的な鋭いピークを示す $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$ では、ピークの構造は圧力によって崩れることがなく、そのまま転移温度が上昇していく。磁気相関がクラスター距離の接近により強まりネール温度が上昇していくと思われる。この傾向も美藤らの圧力下磁化率測定の結果と矛盾なく理解できる。

超低温、強磁場下での分子性物質の熱容量

超低温、強磁場下での熱容量測定を行うために酸化ルテニウムチップ抵抗体 (室温 1 k Ω) を用いた微小試料超低温熱容量測定装置開発を行い、希釈冷凍機温度での熱容量研究を行った。チップ抵抗の絶縁アルミナ部を薄く研磨し、熱容量のバックグラウンドを小さくし、フィルムヒーターとあわせて試料ステージとした。このチップの抵抗値は4 Kで約1.3 k Ω 、さらに低温の55 mKで20 k Ω 程度であり、温度変化は比較的緩やかな Variable Range Hopping の式に従うため超低温領域でも温度計として十分に使えることがわかった。このチップ抵抗を、希釈冷凍装置のミキシングチェンバーにつけた較正済み温度計を用いて、17 T までの磁場で磁場中較正を行った。試料ステージを銀製のカロリメトリーセルに搭載し、全体を希釈冷凍装置のミキシングチェンバー部に接続したロードに連結させた。測定セル部には銅系の材料を極力排除し、銀系の材料を用いて試料ステージ、熱浴部を作成した。このシステムによって、試料部の熱容量を65 mK 程度の超低温領域から測ることができ、各温度での緩和カーブは弱磁場領域ではほぼ完全な単一指数関数になることを確認した。強磁場領域ではわずかに用いている銅系の材料による原子核の熱容量が現れそれを解析的に取り除くことが可能である。

図 3-6-10 は三角格子構造をもつ dimer Mott 絶縁体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の熱容量の結果を示したものである。最低温度で Cu の核熱容量によるショットキー熱容量が現れるが、超低温領域でもスピン秩序を示さない低温極限で温度に比例する項が存在することが明らかになった。この値は、多少の試料依存性を示すものの、最も小さいものでも 13 mJK⁻²mol⁻¹ 程度と有意な値として残り、また図 3-6-10 に示したような弱磁場領域では大きく変化しな

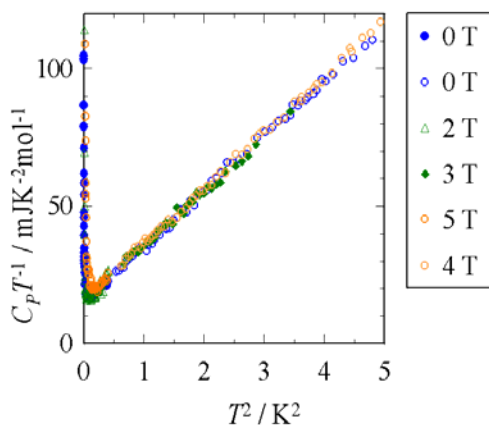


図 3-6-10 三角格子 Mott 絶縁体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の低温熱容量

い。完全な絶縁体状態でこのような金属の電子状態密度に相当するような熱容量を示すことは、この系の基底状態として、スピン液体状態が出来ていることを示している。

References

- [1] H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 707.
- [2] H. Miyasaka and M. Yamashita, *Dalton Trans.* (2007) 399.
- [3] H. Miyasaka, K. Nakada, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, and R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* 128 3770-3783 (2006)
- [4] T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, L. Lecren, and H. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* in press (2007).
- [5] 中澤康浩 生産と技術 Vol.57, No.4, 59-61 (2005)
- [6] 中澤康浩大阪大学低温センターだより 134, 5-9(2006).

3.7 ナノワイヤーマグネットの数値シミュレーション研究(日本原子力研究開発機構 坂井グループ)

(1)研究実施内容及び成果

Mn と Ni の錯体をベースとして合成されたナノワイヤーマグネット(単次元鎖量子磁石)について、この磁性を記述するハイゼンベルグモデルに対して大規模数値シミュレーションを実施して、既存の材料の性能を評価するとともに、今後の物質設計の指針を与えた。ここで用いたシミュレーション技法は、ランチョス法を基礎とする数値的厳密対角化で、着目すべき量子効果を最も正確に取り入れる解析法である。

これらのナノワイヤーマグネットのうち、応用上重要と考えられている Mn-Ni-Mn の3量体物質と将来性の期待される Mn-Ni の2量体からなるフェリ磁性鎖について、その磁化保持力を左右する素励起の性質を重点的に解明し、量子効果もたらす新現象のひとつとして磁化プラトー現象を予言した。これらのふたつの成果について、以下に分けて詳述する。

[ナノワイヤーマグネットの磁化緩和を支配する素励起の解明]

単次元量子磁石およびフェリ磁性体として合成された Mn と Ni の錯体化合物に即したハイゼンベルグモデルに立脚し、その磁化緩和過程で重要となる低エネルギーの素励起を理論的に調べた。これらの物質では Mn がスピン 2、Ni がスピン 1 の量子スピンを形成し、単次元量子磁石とフェリ磁性体はそれぞれ以下のハイゼンベルグモデルで記述されると仮定する。

$$H_{SCM} = \sum_j^L [J_{AF} (\bar{S}_{j,1} \cdot \bar{s}_j + \bar{s}_j \cdot \bar{S}_{j,2} \cdot \bar{S}_{j+1,1}) + J_F \bar{S}_{j,2} \cdot \bar{S}_{j+1,1} + D_2 \{ (S_{j,1}^z)^2 + (S_{j,2}^z)^2 \} + D_1 (s_j^z)^2]$$

$$H_{Ferri} = \sum_j^L [J_{AF} (\bar{S}_j \cdot \bar{s}_j + \bar{s}_j \cdot \bar{S}_{j+1}) + D_2 (S_j^z)^2 + D_1 (s_j^z)^2]$$

ただし、 \bar{S}_j と \bar{s}_j はそれぞれスピン 2、1 の演算子で、 J_{AF} 、 J_F はそれぞれ反強磁性及び、強磁性交換相互作用、 D_1 、 D_2 はそれぞれ Ni と Mn の一軸異方性エネルギーで、これらの物質では異方性は容易軸タイプのため負である。

これらの系の基底状態は自発磁化を持ち、低エネルギーの素励起は 2 種類考えられる。ひとつは容易軸の周りのスピン波であり、もうひとつはユニットセルあたりの有効全ス

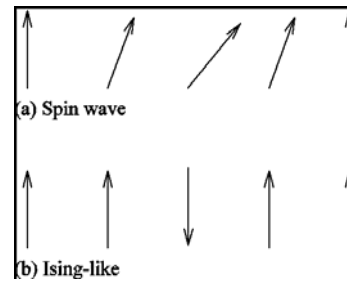


図 3-7-1 2 種類の素励起

ピンが反転するイジング的(クラスター)励起である。これらふたつの素励起を簡略に図示したものが図 3-7-1 (a) (b) である。簡単のため $D=D_2=2D_1$ として、数値対角化によるシミュレーションにより計算したこれらふたつの素励起のエネルギーギャップの D 依存性を図 3-7-2(単次元量子磁石)と図 3-7-3(フェリ磁性鎖)に示す。この結果から、異方性 $|D|$ が十分大きいときにはイジング励起が支配的な最低励起となって Glauber dynamics に従うことが期待されるが、異方性が小さいときはスピン波励起が支配的となることがわかる。

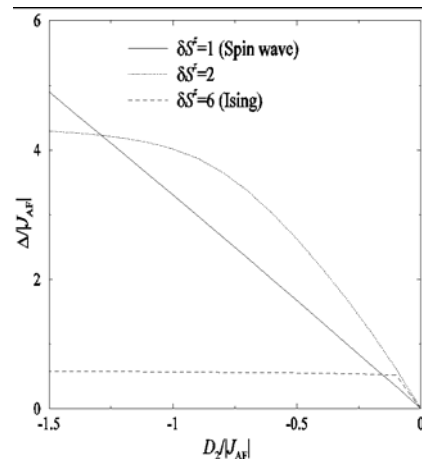


図 3-7-2 単次元鎖磁石の素励起ギャップ

東北大金研グループの ESR 測定スペクトルと数値シミュレーションのフィッティングにより単次元量子磁石 $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ のパラメータは、 $J_{\text{AF}}=-19\text{K}$, $J_{\text{F}}=+1.7\text{K}$, $D_{\text{Mn}}=-4.5\text{K}$, $D_{\text{Ni}}=0$ と決定され、この場合はスピン波励起のギャップが $\sim 15\text{K}$ 、クラスター励起のギャップが $\sim 20\text{K}$ と両者が拮抗し、緩和時間の温度依存性には何らかのクロスオーバーが期待される。一方、交流磁化率から見積もられているこの物質の緩和時間の温度依存性には、 55K あるいは 74K というもっと大きい特徴的なエネルギースケールのギャップが観測されており、これらは Mn-Ni 間の反強磁性ボンドを破壊する励起に対応すると考えられる。

Mn-Ni-Mn3量体系についての数値シミュレーションによる励起スペクトルの詳細な計算によると、1 マグノンのスピン波励起を除くと、ほとんど分散を持たないことがわかった。以上の解析により、このナノワイヤーマグネットの磁化緩和過程は、次の3つの温度領域に分類される。(i)量子(低温)領域: 15K 以下;スピン波が支配的で量子効果が顕著。(ii)イジング(中温)領域: $15\sim 75\text{K}$;グラウバー・ダイナミクスに従う。(iii)クラスター破壊(高温)領域: 75K 以上;3量体クラスターが壊れる励起がある。このうち、応用上重要となるのは、グラウバー・ダイナミクスに従うスロー・ダイナミクスが実現するイジング領域であり、新しい量子現象の探索には低温の量子領域が重要となる。その境界は、容易軸異方性 D で決まるので、必要な領域に応じて D を調節して物質設計をすべきである。

[フェリ磁性鎖の量子磁化プラトー]

ナノワイヤーマグネットのうち、最も量子効果が強い

Mn-Ni2量体フェリ磁性鎖の磁化過程について、数値的厳密対角化と密度行列繰り込み群という数値シミュレーション法を用いて解析し、新しい量子現象として、強磁場によってスピンギャップが誘起される磁化プラトーが生じることを予測することに成功した。この系の自発磁化に相当する、飽和磁化の1/3プラトーの存在は知られていたが、量子効果のみによって生じる2/3磁化プラトーは、メカニズムも全く新しいものである。

数値的厳密対角化とレベルスペクトロスコピーという精密なシミュレーション法で解析したところ、Ni イオンの持つスピン1と Mn イオンの持つスピン2の異方性パラメータ D_1, D_2 の大きさによって、2/3 磁化プラトーには 3 種類の異なるメカニズムがあり、Ni と Mn のスピンのそれぞれ $(1, 1)$, $(1/2, 3/2)$, $(1, 2, -1, 2)$ のように配列してロックするものと考えられる。異方性パラメータによる相図を図 3-7-4 に示す。また、図 3-7-5(a),(b),(c)に密度行列繰り込み群法による数値シミュレーションによって得られた、いくつかの典型的なパラメータの基底状態磁化曲線を示す。

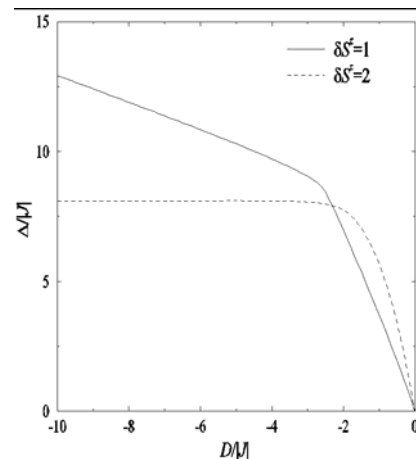


図 3-7-3 フェリ磁性鎖の素励起ギャップ

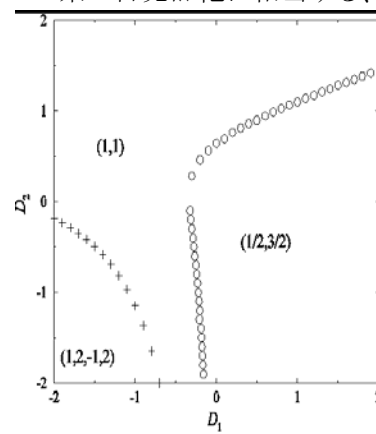


図 3-7-4 磁化プラトーの相図

さらに、この(1, 1)タイプと(1, 2, -1, 2)タイプの磁化プラトーの相境界付近のパラメータ領域では、磁場を変化させることによって、量子スピフロップと呼ばれる異なる2つの朝永・ラッティンジャー液体間の量子相転移を引き起こせることが理論的に明らかとなった。2つの朝永・ラッティンジャー液体とは、磁場に垂直な反強磁性スピン相関が強い TLL1 相と、磁場に平行な非整合スピン秩

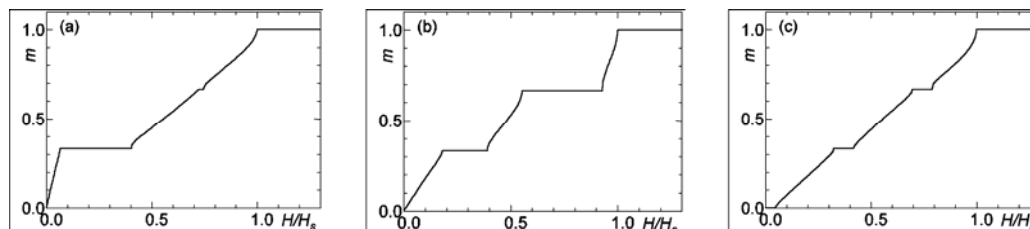


図 3-7-5 密度行列繰り込み群法で描いたフェリ磁性鎖の磁化曲線。パラメータはそれぞれ(a) $(D_1, D_2) = (0.2, 0.08)$, (b) $(D_1, D_2) = (-2.0, 3.0)$, (c) $(D_1, D_2) = (5.0, 2.0)$

序が強い TLL2 相である。図6に、異方性パラメータ D_2 を $-2JAF$ に固定した場合の、もうひとつの異方性パラメータ D_1 と磁化 m についての二つの朝永・ラッティンジャー液体相を含む相図を示す。

図 3-7-6 より、 $D_1 = -0.4JAF$ から $-0.8JAF$ 付近で磁化過程を測定すれば、途中で TLL2 から TLL1 相への二次相転移が観測されるはずである。このような量子相転移は、海外も含めて他では予測されていない全く新しい相転移である。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、単次元鎖量子磁石の磁化保持機構において、異方性エネルギーの大きさに依存した温度スケールを境界として、グラウバー・ダイナミクスに従い、低次元のスローダイナミクスを実現するイジング温度領域と、量子ゆらぎの大きい量子温度領域があることが示された。これにより、グラウバーダイナミクスを利用した微小磁石を実現しようという応用面を重視するか、量子トンネリングなどの新しい量子現象探索を重視するかに応じて、異方性エネルギーをコントロールするという新物質設計の重要な指針を与えたことになる。

また、フェリ磁性鎖における量子磁化プラトー現象の理論的予測とそのメカニズム解明に成功したことにより、量子効果を利用した特定の大きさの磁化を保持する新しい機構を発見したことになる。将来はこの量子機構を利用した新しい強磁性体創製につながる重要な成果である。

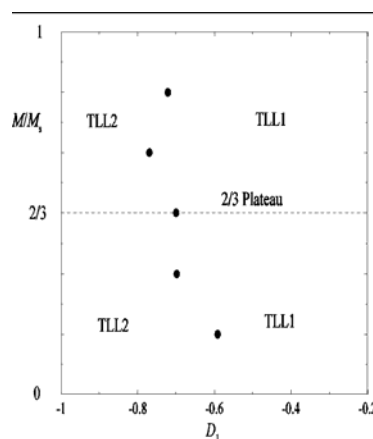


図 3-7-6 $D_2 = -2JAF$ とした場合の D_1 と磁化に関する朝永・ラッティンジャー液体の相図

4 研究参加者

①東北大学山下グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
山下 正廣	東北大学大学院 理学研究科	教授	合成と理論的解釈	H14,11～H20,3
梶原 孝志	東北大学大学院 理学研究科	助教	合成と測定	H17,4～H20,3
宮坂 等	東北大学大学院 理学研究科	准教授	合成と測定	H16,7～H20,3
網代 芳民	京都大学	COE 特別研究員	物性評価	H14,11～H20,3
松本 宗久	東北大学大学院 理学研究科	助手	理論解析	H16,4～H18,4
高石 慎也	東北大学大学院 理学研究科	助教	合成と測定	H15,4～H20,3
Marilena Cimpoesu	東北大学大学院 理学研究科	学術振興会特別研究員	合成と測定	H18,4～H18,10
呉 哈申	東北大学大学院 理学研究科	D2	合成と測定	H18,4～H20,3
Baatar Munkhtsetseg	東北大学大学院 理学研究科	特別研究学生	合成と測定	H18,4～H18,10
王 石	東北大学大学院 理学研究科	学術振興会特別研究員	合成と測定	H18,4～H19,8
大津 英揮	科学技術振興機構(東北大学)	博士研究員	合成と測定	H16,10～H18,3
中田 一弥	東北大学大学院 理学研究科	学術振興会特別研究員	合成と測定	H16,4～H18,4
大森 修	東北大学大学院 理学研究科	大学院研究生	合成と測定	H17,4～H17,9
平賀 広貴	東北大学大学院 理学研究科	D3	合成と測定	H17,4～H20,3
小橋 孝則	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H17,4～H18,3
平山 智士	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H17,4～H18,3
川上 大輔	東北大学大学院 理学研究科	D2 学術振興会特別研究員	合成と測定	H17,4～H20,3
平原 衣梨	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H17,4～H18,3
金子 行宏	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H17,4～H19,3

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
片桐 健介	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H17,4～H19,3
井口 弘章	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H18,4～H20,3
高村 光仁	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H18,4～H20,3
田中 宏樹	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H18,4～H20,3
細田 深雪	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H18,4～H20,3
後藤 洋子	東北大学大学院 理学研究科	チーム事務員	事務補助	H18,4～H20,3
櫻井 綾子	東北大学大学院 理学研究科	チーム事務員	事務補助	H17,6～H18.2
日塔 絵美	東北大学大学院 理学研究科	東北大事務員	事務補助	H17,4～H18,3
松崎 弘幸	科学技術振興機 構(東京大学)	博士研究員	合成と測定	H16,4～H16,9
森本 正和	東北大学大学院 理学研究科	助手	合成と測定	H18,4～H19,3
高橋 那緒	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H18,4～H19,3
阿部 悟志	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H18,4～H19,3
齋藤 麻優美	東北大学大学院 理学研究科	M2	合成と測定	H18,4～H19,3
今村 啓太	東北大学大学院 理学研究科	M1	合成と測定	H18,4～H20,3
松田 佳久	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H18,4～H19,3
西山 忍	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H18,4～H19,3
松田 伸太郎	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H18,4～H19,3
今田 洋平	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H18,4～H19,3
園辺 拓也	東北大学大学院 理学研究科	M1	合成と測定	H19,4～H20,3
平泉 友誠	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H19,4～H20,3
藤沼 尚洋	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H19,4～H20,3

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
高山 華梨	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H19,4～H20,3
遠藤 絵梨子	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H19,4～H20,3
柴田 直弥	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H19,4～H20,3
厚海 亮	東北大学大学院 理学研究科	B4	合成と測定	H19,4～H20,3
原野 幸治	東北大学大学院 理学研究科	学術創成研究支援 者	合成と測定	H19,4～H19,6
松永 諭	東北大学大学院 理学研究科	学術創成研究支援 者	合成と測定	H19,4～H19,6
小山 知美	東北大学大学院 理学研究科	D3	合成と測定	H19,4～H19,9
本川 菜津子	東北大学大学院 理学研究科	D1	合成と測定	H19,4～H20,3
石野 貴之	東北大学大学院 理学研究科	D1	合成と測定	H19,4～H19,9

② 首都大学東京グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
西川 浩之	東京都立大学	助手	合成と測定	H14,11～H16,3
平林 一徳	首都大学東京	助手	合成と測定	H14,11～H17,3
松崎 弘幸	科学技術振興機 構(東京大学)	博士研究員	合成と測定	H16,4～H16,9
中田 一弥	東京都立大学	学術振興会特別研 究員	合成と測定	H16,4～H18,4
加知 千裕	首都大学東京	D3	合成と測定	H16,4～H18,3
梅宮 将充	首都大学東京	D3	合成と測定	H16,4～H18,3
佐々木 真理	首都大学東京	D3	合成と測定	H16,4～H18,3
真玉橋 朝蔵	首都大学東京	D3	合成と測定	H16,4～H18,3
加藤 愛子	首都大学東京	D2	合成と測定	H16,4～H18,3
松永 諭	首都大学東京	D2	合成と測定	H16,4～H18,3

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
小山 知美	首都大学東京	D1	合成と測定	H17,4～H18,3
三宅 雄介	首都大学東京	M2	合成と測定	H17,4～H18,3
斉藤 麻優美	首都大学東京	M1	合成と測定	H17,4～H18,3
高橋 那緒	首都大学東京	M1	合成と測定	H17,4～H18,3
阿部 悟志	首都大学東京	M1	合成と測定	H17,4～H18,3
岩堀 優佳	CREST チーム事務員(東京都立大派遣)	チーム事務員	事務補助	H14,12～H17,3

③ 九州大学浅野グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
浅野 貴行	九州大学	助教	物性評価	H14,11～H20,3

④ 九州工業大学グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
出口 博之	九州工業大学	教授	物性評価	H16,4～H20,3
美藤 正樹	九州工業大学	准教授	物性評価	H16,4～H20,3
岸根 順一郎	九州工業大学	准教授	理論計算	H17,4～H20,3
小森田 裕貴	九州工業大学	D1	物性評価	H19,4～H20,3
丹波 正登	九州工業大学	M2	物性評価	H19,4～H20,3
仲野 貴紀	九州工業大学	M1	物性評価	H19,4～H20,3

⑤ 東北大学野尻グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
野尻 浩之	東北大学金属材料研究所	教授	物性評価	H16,4～H20,3
大島勇吾	東北大学金属材料研究所	助教	物性評価	H17,4～H20,3

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
K. Y. Choi	東北大学金属材料研究所	助教	物性評価	H17,4～H20,3

⑥ 青山学院大学岩堀グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
岩堀 史靖	青山学院大学	助手	合成と測定	H14,11～H19,3

⑦ 大阪大学中澤グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
中澤 康浩	大阪大学	教授	物性評価	H16,4～H20,3
藤崎 達矢	東京工業大学	M1	物性評価	H16,4～H17,3
竹谷 純一	大阪大学	准教授	物性評価	H18,4～H20,3

⑧ 日本原子力研究開発機構坂井グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
坂井 徹	日本原子力研究開発機構	主任研究員	理論解析	H16,4～H20,3
朝倉 衝	科学技術振興機構(日本原子力研究所)	CREST 博士研究員	理論解析	H17,4～H17,8
大塚 雄一	科学技術振興機構(日本原子力研究開発機構)	CREST 博士研究員	理論解析	H18,2～H20,3
野村 拓司	日本原子力研究開発機構	原研研究員	理論解析	H17,4～H20,3
佐藤 正寛	日本原子力研究開発機構	原研博士研究員	理論解析	H17,4～H19,5
楠瀬 博明	東北大学	助教	理論解析	H17,6～H19,3
藤田 早苗	東北大学	D1	理論解析	H16,4～H17,3
菊池 宗久	東北大学	M2	理論解析	H16,4～H17,3
妹尾 仁嗣	日本原子力研究開発機構	原研研究員	理論解析	H18,4～H20,3

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
池田 隆司	日本原子力研究 開発機構	副主任研究員	理論解析	H19,4～H20,3

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Alessandro Vindigni University of Florida・博士	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
Wolfgang Wernsdorfer Laboratoire Louis Neel ・助教授	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
George Christou University of Florida・教授	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
Muralee Murugesu University of Florida・博士	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
Michel Verdauger Universite Pierre et Marie Curie ・教授	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
Andrea Cornia University of Modena and Reggio Emilia ・助教授	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
Rodolphe Clerac Centre de Recherche Paul Pascal ・教授	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
Jaime Veciana Institut de Ciencia de Materials de Barcelona ・ 教授	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
Eugenio Coronado Universitat de Valencia ・教授	ワークショップ	つくば市	2004.10.2-10.4
George Christou University of Florida・教授	研究打合せ	八王子市	2005.3.25-3.27
Stephen Hill University of Florida・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
COSTES Jean-Pierre CNRS ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Myriam Sarachik City College of New York ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Rodolphe CLERAC Centre de Recherche Paul Pascal ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Andrea Cornia University of Modena and Reggio Emilia ・助教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Michel Verdager Universite Pierre et Marie Curie ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
David N.Hendrickson University of California at SanDiego ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Eugenio Coronado Miralles Universitat de Valencia ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Jaume Veciana Institut de Ciencia de Materials de Barcelona ・	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
教授			
Wolfgang Wernsdorfer Laboratoire Louis Neel ・助教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Miguel Julve Unversitat de Valencia ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Xiao-Zeng You Nanjing University ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Philip Stamp University of British Columbia ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Gabriel Aeppli University College London ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Song Gao Peking Unversity ・教授	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
Andrea Morello University of British Columbia ・博士	国際会議	岡崎市	2006.3.10-3.13
David N.Hendrickson University of California at SanDiego ・教授	研究打合せ	仙台市	2006.5.23-5.26
Marina Petroukhina University at Albany・教授	研究打合せ	仙台市	2006.5.26-5.28
Neil Robertson University of Edinburgh・教授	研究打合せ	仙台市	2006.3.3-3.6
Christophe Faulmann Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS・教授	研究打合せ	仙台市	2006.3.13-3.14
Mohamedally Kurmoo CNRS Universite Louis Pasteur・上級研究員	研究打合せ	仙台市	2007.4.13-4.14

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌 1 件、国際誌 91 件)

〈国内〉

田尻恭之, 出口博之, 古曳重美, 美藤正樹, 高木精志, 津田健治, 村上洋一; Novel Size Effect of LaMnO₃+ δ Nanocrystals Embedded in SBA-15 Mesoporous Silica; Journal of the Physical Society of Japan , Vol. 75 No. 11, 113704 (4 pages) (2006); 20061110; 160707025

〈国際〉

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; Novel ET-Coordinated Copper(I) Complexes: Syntheses, Structure, and Physical Properties (ET=BEDT-TTF=Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene); Inorganic Chemistry, Vol.42, No.22, P.7173-7181 (2003); 20031003; 160702025

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, and Noriyoshi Kimura; Carrier Doping Effect into Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Ni(III) Complexes with Strong Electron-Correlation by Cu(II) Ions, $[\text{Ni}_1\text{-XCuX}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2\text{-X}$; *Inorganic Chemistry*, Vol.42, No.24, P.7692-7694 (2003); 20031028; 160702026

Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clerac, Kaori Mizushima, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita; $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{L})_2](\text{A})_2$ with L = Pyridine, 4-Picoline, 4-tert-Butylpyridine, N-Methylimidazole and A=ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ReO₄⁻: A Family of Single-Chain Magnets; *Inorganic Chemistry*, Vol.42, No.25 P.8203-8213 (2003); 20031106; 160708003

M. Mito, N. Shindo, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clerac, and C. Coulon; Pressure effects on single chain magnets; *Physica B*, Vol.272-276, P1118-1119 (2004); 20040107; 160707014

Hitoshi Miyasaka, Kazuya Nakata, Kenichi Sugiura, and Masahiro Yamashita, and Rodolph Clerac; A Three-Dimensional Ferrimagnet Composed of Mixed-Valence Mn⁴⁺ Clusters Linked by an $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_6\}^{4-}$ Unit; *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.43, P.707-711 (2004); 20040111; 160702027

Y. Ajiro, A. Matsuo, K. Kindo, T. Asano, H. Katori, T. Goto, and H. Ikeda; Dynamical magnetization process of the diluted antiferromagnet RbMnMg_{1-x}F₃ in pulse field up to 55 T; *Physica B*, Vol.346-347, P.226-230 (2004); 20040430; 160701002

T.Asano, Y.Yoshitami, Y.Inagaki, H.Nojiri, T.Sakon, T.Ishida, T.Ishida, J.P.Boucher, and M.Motokawa; ESR of quantum spin chains with staggered fields; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.272-276, P.e685-e-686 (2004); 20040500; 160701003

A.Matsuo, Y. Narumi, T.Asano, Y.Ajiro, T.Ishida, T.Nogami, and K.Kindo; High-field magnetization process in the S=1/2 chain $[\text{PMCu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n]_n$ (PM=pyrimidine); *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.272-276, P.1081-1082 (2004); 20040500; 160701004

Y.Ajiro, Y.Inagaki, T.Asano, H.Mitamura, and T.Goto; Quantum phase transition of dimerized Cs₃Cr₂X₉ (X=Cl,Br,I); *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.272-276, P.218-219 (2004); 20040500; 160701005

Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clerac, Wolfgang Wernsdorfer, Lollita Lecren, Claire Bonhomme, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita; A Dimeric Manganese(III) Tetradentate Schiff Base Complex as a Single-Molecule Magnet; *Angew. Chem. Int. Ed.*, No.43, P.2801-2805 (2004); 20040512; 160708005

Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clerac, Wolfgang Wernsdorfer, Lollita Lecren, Claire Bonhomme, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita; A Dimeric Manganese(III) Tetradentate Schiff Base Complex as a Single-Molecule Magnet; *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.43, No.21, P.2801-2805 (2004); 20040517; 160702029

M. Umemiya, K. Goto, S. Takaishi, H. Miyasaka, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, Y. Yokochi, H. Ito, and S. Kuroda; New organic conductor (DMET)₂CuCl₂:Synthesis, structure and physical properties; *Journal de Physique IV - Proceedings*, Vol.114, P.589-590 (2004); 20040602; 160702032

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; Visualization of Local Valence Structures in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Complexes $[\text{Ni}_1\text{-xPdx}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ by STM; *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.43, P.3171-3175 (2004); 20040615; 160702028

Hitoshi Miyasaka, Tomohiro Nezu, Kuniyoshi Sugimoto, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita and Rodolphe Clérac; Linear NiII–MnIII₂–NiII Tetramers: An Oligomeric Component of the MnIII₂NiII Single-Chain Magnets; *Inorganic Chemistry*, Vol.43, No.18 P.5486–5488 (2004); 20040731; 160708004

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; [[Pt(en)₂][PtX₂(en)₂]₃][(MX₅)X₃]₂ · 12H₂O: Quasi-One-Dimensional, Halogen-Bridged PtII–PtIV Mixed-Valence Compounds with Magnetic Counteranions; *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.43, P.4763–4767 (2004); 20040908; 160702035

Fumiyasu Iwahori, Kengo Kamibayashi, Yoshikazu Nishikawa, Masahiro Yamashita, and Jiro Abe; Synthesis, Structure, and Magnetic Property of Organic-radical Labeled Carborane.; *Chemistry Letters*, Vol.33, No.11, P.1460–1461 (2004); 20040929; 160703001

Hitoshi Miyasaka, Tomohiro Nezu, Kuniyoshi Sugimoto, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clérac; [MnIII₂(5-Rsaltmen)₂NiII(pao)₂(L)]₂⁺: An ST=3 Building Block for a Single-Chain Magnet That Behaves as a Single-Molecule Magnet; *Chem. Eur. J.*, Vol.11, 5, P.1592 – 1602 (2005); 20050120; 160708008

Marilena Ferbinteanu, Hitoshi Miyasaka, Wolfgang Wernsdorfer, Kazuya Nakata, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Claude Coulon, and Rodolphe Clérac; Single-Chain Magnet (NEt₄)[Mn₂(5-MeOsalen)₂Fe(CN)₆] Made of MnIII–FeIII–MnIII Trinuclear Single-Molecule Magnet with an ST=9/2 Spin Ground State; *J. AM. CHEM. SOC.*, Vol.127, P.3090–3099 (2005); 20050210; 160708002

Rousochatzakis, Y. Ajiro, H. Mitamura, P. Kogerler, and M. Luban; Hysteresis Loops and Adiabatic Landau-Zener-Stueckelberg Transitions in the Magnetic Molecule {V₆}; *Journal of The American Physical Society*, Vol. 94 No. 14 147204 (2005); 20050413; 160702067

Toru Sakai; Impurity Pinning of Spin Density Wave; *Progress of Theoretical Physics supplement*, No. 157 P.148–151 (2005); 20050430; 160704024

Kazuya Nakata, Hitoshi Miyasaka, Fumiyasu Iwahori, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita ; A mixed-valence Mn₆ cluster capped by nitronyl nitroxide units; *Polyhedron*, Vol.24, P.2250–2256 (2005); 20050523; 160702070

Lollita Lecren, Yang-Guang Li, Wolfgang Wernsdorfer, Olivier Roubeau, Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clérac ; [Mn₄(hmp)₆(CH₃CN)₂(H₂O)₄]₄⁺: A new single-molecule magnet with the highest blocking temperature in the Mn₄/hmp family of compounds; *Inorganic Chemistry Communications*, No.8 P.626–630 (2005); 20050526; 160708007

Toru Sakai, and Shoji Yamamoto; Transport in Gapped Quantum Antiferromagnets; *Journal of the Physical Society of Japan Supplement* , Vol.74, Suppl. P.191–195 (2005); 20050701; 160704006

Takashi Kajiwara, Motohiro Nakano, Yukihiro Kaneko, Shinya Takaishi, Tasuku Ito, Masahiro Yamashita, Asako Igashira-Kamiyama, Hiroyuki Nojiri, Yuuki Ono, and Norimichi Kojima; A Single-Chain Magnet Formed by a Twisted Arrangement of Ions with Easy-Plane Magnetic Anisotropy; *Journal of the American Chemical Society*, Vol.127, No.29, P.10150–10151 (2005); 20050702; 160702051

Hitoshi Miyasaka, Ayumi Saitoh, Sayaka Yanagida, Chihiro Kachi-Terajima, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita; Nickel(II) and iron(II) mononuclear complexes with 1-methylimidazole-2-aldoximate: New building units for molecule-assembled magnetic materials;

- Inorganica Chimica Acta, Vol.358, P.3525–3535 (2005); 20050710; 160708001
- Lollita Lecren, Wolfgang Wernsdorfer, Yang-Guang Li, Olivier Roubeau, Hitoshi Miyasaka, and Rodolphe Cle´rac; Quantum Tunneling and Quantum Phase Interference in a [MnII2MnIII2] Single-Molecule Magnet; J. AM. CHEM. SOC., Vol.127, No.32 P.11311–11317 (2005); 20050721; 160708006
- Toru Sakai, Munehisa Matsumoto, Kouichi Okunishi, Kiyomi Okamoto, and Masahiro Sato; Energy gap of spin nanotube; Physica E, Vol.29, 3–4, P.633–636 (2005); 20050725; 160704007
- Toru Sakai, Munehisa Matsumoto, Kouichi Okunishi, Kiyomi Okamoto, and Masahiro Sato; Energy gap of spin nanotube; Physica E, Vol.29, No.3–4, P.633–636 (2005); 20050725; 160704028
- Hitoshi Miyasaka, Hitomi Takahashi, Tomokura Madanbashi, Ken-ichi Sugiura, Rodolphe Cle´rac, and Hiroyuki Nojiri; Cyano-Bridged MnIII 3MIII (MIII) Fe, Cr) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties; Inorganic Chemistry, Vol.44, No.17 P.5969–5971 (2005); 20050726; 160708009
- Tatsuya Kawae, Yasuo Yoshida, Kazuyoshi Takeda, and Takayuki Asano; Low-temperature Properties in Dilute Quadrupolar Compound PrxLa1-xInAg2; Journal of the Physical Society of Japan , Vol.74, No. 8, P.2332–2337 (2005); 20050801; 160701009
- Toru Sakai, Kiyomi Okamoto; Field-Induced Incommensurate Order in Spin Ladder with Ring Exchange; Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.66 (8), p.1450–1453 (2005); 20050815; 160704005
- Toru Sakai, and Shoji Yamamoto; Transport Properties of Organic Spin-Gapped Antiferromagnets; Synthetic Metals, Vol.152, No.1–3, P.477–480 (2005); 20050908; 160704027
- Toru Sakai and Shoji Yamamoto
; Transport Properties of Organic Spin-Gapped Antiferromagnets; Synthetic Metals, Vol.152, 1–3, P477–480 (2005); 20050920; 160704004
- F. Iwahori, K. Kamibayashi, K. Mori, Y. Nishikawa, M. Yamashita and J. Abe; Experimental and theoretical investigations of the molecular structure and the spin state of the carboranyl nitronyl nitroxide radical.; Synthetic Metals / Elsevier, Vol.153, 1–3, P485–488 (2005); 20050921; 160703002
- Yuji Inagaki, Atsushi Kobayashi, Takayuki Asano, Takuo Sakon, Hiroshi Kitagawa, Mitsuhiro Motokawa and Yoshitami Ajiro; Novel Alternating Dimer Chain System (CH3)2NH2CuCl3 Studied by X-ray Structural Analyses and Magnetization Process; Journal of the Physical Society of Japan , Vol.74, No.10, P.2683–2686 (2005); 20051001; 160701012
- Mari Sasaki, Shinya Takaishi, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita; Direct Observation of the Disorder of the Methyl Group of (R)-1,2-Diaminopropane Ligand in the Quasi-1D Bromo-Bridged Ni(III) Complex by STM; Journal of the American Chemical Society , Vol.127, No.43, P.14958–14959 (2005); 20051005; 160702071
- 木村尚次郎, 加治友之, 大久保晋, 吉田誠, 稲垣祐次, 浅野貴行, 太田仁; Magnetization and High-Frequency EMR Measurements on the Lithium-Ion Battery Substance LiMn2O4; Japanese Journal of Applied Physics , Vol.44, No.10, P.7440–7444 (2005); 20051011; 160701011
- Masaki Mito, Hiroyuki Deguchi, Takayuki Tajiri, Seishi Takagi, Masahiro Yamashita, and Hitoshi Miyasaka; Effects of pressure on single-chain magnets with repeating units of the MnIII –NiII– MnIII trimer; Physical Review B, Vol.72, 144421 (2005); 20051024; 160707020
- Yasuo Yoshida, Osamu Wada, Yuji Inagaki, Takayuki Asano, Kenji Takeo, Tatsuya Kawae,

- Kazuyoshi Takeda and Yoshitami Ajiro; Specific Heat Study of Novel Spin-Gapped System: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$; Journal of the Physical Society of Japan, Vol.74, No.11, P.2917-2920 (2005); 20051101; 160701010
- T. Maeda, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, W. Kaneko, M. Ohba, and H. Okawa; Pressure Effects on a Dimetallic Ferrimagnet $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Polyhedron, Vol 24, Issues 16-1, P.2497-2500 (2005); 20051117; 160707009
- F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.Y. Choi, and H. Nojiri; Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation; Journal of the American Chemical Society, Vol.128, No.5, P.1440-1441 (2006); 20060111; 160706012
- M. Matsumoto, T. Yamada, M. Koga, K. Okamoto and T. Sakai; Theory of Excitation Modes in Diamond Chain Compound $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; Physica B, Vol.378-380, P.1037-1038 (2006); 20060228; 160704023
- 松本正茂, 山田隆, 古賀幹人, 岡本清美, 坂井徹; Theory of Excitation Modes in Diamond Chain Compound $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; Physica B, Vol. 378-380 (2006) p.1037-1038 (2006); 20060228; 160704052
- K.Y. Choi, Yasuhiro Matsuda, Hiroyuki Nojiri, U. Kortz, F. Hussain, Ashley C. Stowe, Chris Ramsey, and Naresh S. Dalal; Observation of a Half Step Magnetization in the $\{\text{Cu}_3\}$ -Type Triangular Spin Ring; Physical Review Letters, Vol.96, 107202 (2006); 20060313; 160706016
- Hitoshi Miyasaka, Toru Izawa, Shinya Takaishi, Kunihisa Sugimoto, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita; Metal-Metal Bonded Diruthenium Unit Axial-Capped by Di-tert-butylphenolate: $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{t-Busal-R}^{\prime}\text{py})_2]_n(\text{t-Busal-R}^{\prime}\text{py})_{2n} = \text{N}(\text{R}^{\prime}-2\text{-pyridyl})-2\text{-oxido}-3,5\text{-di-tertbutylbenzylaminato}; \text{R}^{\prime} = \text{H}, 4\text{-Me}, \text{ and } 5\text{-Me}$; Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.79, No.4, P.612-620 (2006); 20060407; 160702074
- Shinya Takaishi, Daisuke Kawakami, Masahiro Yamashita, Mari Sasaki, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Yusuke Wakabayashi, Hiroshi Sawa, Hiroyuki Matsuzaki, Hideo Kishida, Hiroshi Okamoto, Harutaka Watanabe, Hisaaki Tanaka, Kazuhiro Marumoto, Hiroshi Ito, and Shin-ichi Kuroda; Dynamical Valence Fluctuation at the Charge-Density-Wave Phase Boundary in Iodide-Bridged Pt Compound $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$; Journal of the American Chemical Society, Vol.128, P.6420-6425 (2006); 20060422; 160702078
- 前島展也, 奥西巧一, 岡本清美, 坂井徹, 米満賢治; Field-Induced Incommensurate Order in Frustrated Spin Chain; Journal of Physics, Condensed Matter, Vol. 18 (2006) p. 4819-4826. (2006); 20060502; 160704055
- Chihiro Kachi-Teraïma, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Rodolphe Clérac, and Hiroyuki Nojiri; From an $S = 3$ Single-Molecule Magnet to Diamagnetic Ground State Depending on the Molecular Packing of MnIII salen-type Dimers Decorated by N,N'-Dicyano-1,4-naphthoquinonediimine Radicals; Inorganic Chemistry, Vol. 45, No. 11, 2006 (2006); 20060503; 160702075
- T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, and N. Iki; Conformation-controlled luminescent properties of lanthanide clusters containing p-tert-butylsulfonycalix[4]arene; Inorganic Chemistry, Vol. 45, 4880-4882 (2006); 20060525; 160702139
- A. Igashira-Kamiyama, T. Kajiwara, T. Konno, and T. Ito; Ferromagnetic Coupling Promoted by $k_3\text{N}:k_2\text{N}$ Bridging System; Inorganic Chemistry, Vol. 45, 6460-6466 (2006); 20060712; 160702138

Takashi Kajiwara, Kensuke Katagiri, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, and Nobuhiko Iki; A Dodecalanthanide Wheel Supported by p-tert-Butylsulfonycalix[4]arene; Chemistry An Asian Journal, Vol.1, P.349 – 351 (2006); 20060713; 160702086

Takashi Kajiwara, Kensuke Katagiri, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, and Nobuhiko Iki; A Dodecalanthanide Wheel Supported by p-tert-Butylsulfonycalix[4]arene; Chemistry – An Asian Journal, Vol.1, P.349 – 351 (2006); 20060713; 160702090

Hitoshi Miyasaka, Tomokura Madanbashi, Kunihisa Sugimoto, Yasuhiro Nakazawa, Wolfgang Wernsdorfer, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Claude Coulon, and Rodolphe Clerac; Single-Chain Magnet Behavior in an Alternated One-Dimensional Assembly of a MnIII Schiff-Base Complex and a TCNQ Radical; Chemistry European Journal, Vol.12, P,7028 –7040 (2006); 20060807; 160702084

Hitoshi Miyasaka, Toru Izawa, Nao Takahashi, Masahiro Yamashita, and Kim R. Dunbar; Long-Range Ordered Magnet of a Charge-Transfer Ru²⁺; Journal of the American Chemical Society, 128, 11358–11359 (2006); 20060815; 160702083

坂井徹, 利根川孝, 岡本清美; Quantum Magnetization Plateau of an Anisotropic Mixed Spin Chain; Journal of Physics, Conference Series, Vol. 51 (2006) p.163–166 (2006); 20060817; 160704056

利根川孝, 坂井徹, 岡本清美; 1/3 magnetization plateau in a one-dimensional anisotropic ferrimagnet; Journal of Physics, Conference Series, Vol. 51 (2006) p.171–174 (2006); 20060817; 160704057

Masahiro Yamashita, Kouichi Takizawa, Satoshi Matsunaga, Daisuke Kawakami, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Fumiyasu Iwahori, Tomohiko Ishii, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Hiroyuki Matsuzaki, Hideo Kishida, and Hiroshi Okamoto; Versatile Vapochromic Behavior Accompanied by a Phase Change between Charge-Polarization State and Charge-Density-Wave State in a Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Dinuclear Platinum Mixed-Valence Compound, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2\text{-}[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2006 The Chemical Society of Japan, Vol.79, No.9, P.1404–1406 (2006); 20060905; 160702085

坂井徹, Didier Poilblanc; Polaronic effect in lightly doped high-T_c cuprates; American Institute of Physics (AIP) Proceedings, No. 850 (2006) p.553–554 (2006); 20060907; 160704053

坂井徹, 岡本清美, 奥西巧一, 利根川孝; Field-induced incommensurate order in quasi-1D S=1 antiferromagnet; American Institute of Physics (AIP) Proceedings, No. 850 (2006) p.1065–1066 (2006); 20060907; 160704054

Sohei Ueki, Atsushi Okazawa, Takayuki Ishida, Takashi Nogami, Hiroyuki Nojiri; Tetranuclear heterometallic cycle Dy₂Cu₂ and the corresponding polymer showing slow relaxation of magnetization reorientation; Polyhedron, (2006); 20060922; 160706025

Sohei Ueki, Takayuki Ishida, Takashi Nogami, Kwang-Yong Choi, and Hiroyuki Nojiri; Quantum tunneling of magnetization via well-defined Dy–Cu exchange coupling in a ferromagnetic high-spin $[\text{Sy}_4\text{Cu}]$ single-molecule magnet; Chemical Physics Letter, (2006); 20060922; 160706026

Kawakami, Masahiro Yamashita, Satoshi Matsunaga, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Yusuke Wakabayashi, and Hiroshi Sawa; Halogen-Bridged PtII/PtIV Mixed-Valence Ladder Compounds; Angewandte. Chem. International Edition, Vol.45, pp.7214 –7217 (2006); 20061009; 160702110

M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, F. Cimpoesu, K. Katagiri, and M. Yamashita; The magnetic anisotropy and assembling of the lanthanide coordination units in

- [Fe(bpca)₂][Er(NO₃)₃(H₂O)₄]NO₃; Polyhedron, (2006); 20061014; 160702134
- Y. Kaneko, T. Kajiwara, H. Yamane, and M. Yamashita; Solvent Induced Reversible Change of Magnetic Properties in a Fe(II)–Fe(III) Single Chain Magnet; Polyhedron, (2006); 20061014; 160702137
- H. Tanaka, T. Kajiwara, Y. Kaneko, S. Takaishi, and M. Yamashita; Synthesis, structure, and magnetic property of a new Fe(II)–Fe(III) alternating single-chain magnet constructed with a methyl-substituted bpca[?] ligand; Polyhedron, (2006); 20061019; 160702136
- 坂井徹, 奥西巧一, 岡本清美, 佐藤正寛, 松本宗久, 大塚雄一; Quantum phase transition in the three-leg spin nanotube; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310 (2007) p. e423–e425 (2006); 20061107; 160704058
- 利根川孝, 岡本清美, 奥西巧一, 坂井徹; Finite-field ground state of an S=1 zigzag ladder; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310 (2007) p. e372–e374 (2006); 20061107; 160704059
- 岡本清美, 得能光行, 坂井徹; Interplay between the trimerization and frustration in spin-1/2 disordered diamond type spin chain with the XXZ anisotropy; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310 (2007) p. e457–e459 (2006); 20061107; 160704060
- M. Ogawa, M. Mito, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, K. Nakata, M. Yamashita, and H. Miyasaka; Pressure effects on Mn⁴⁺ single-molecule magnet with two-dimensional correlation; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.10. P.456 (2006); 20061110; 160707034
- J. Yamada, K. Irie, M. Mito, H. Deguchi, and S. Takagi; Development of SQUID–VCM magnetic measurement system under pressure experiment; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.310, Issue 2, Part 3, March 2007, P.2734–2736 (2006); 20061120; 160707036
- Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. Millan, and F. Palacio; Pressure effects on γ -Fe₂O₃ nanoparticles; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.310, Issue 2, Part 3, P.e800–e802 (2006); 20061128; 160707035
- 宮坂 等, 山下 正廣; A look at molecular nanosized magnets from the aspect of inter-molecular interactions; Dalton Transactions, 2007, 399–406 (The Royal Society of Chemistry 2007), P.399–406 (2006); 20061129; 160702117
- Hiroyuki Matsuzaki, Masahiro Yamashita, and Hiroshi Okamoto; Ultrafast Photoconversion from Charge Density Wave State to Mott–Hubbard State in One-Dimensional Extended Peierls–Hubbard System of Br–Bridged Pd Compound; Journal of the Physical Society of Japan, Vol.75, No.12, December, 2006, 123701 (2006); 20061212; 160702149
- Masahiro Yamashita and Shinya Takaishi; Tuning of Electronic Structures of Quasi-One-Dimensional Halogen– Bridged Ni–Pd Mixed–Metal Complexes, [Ni_{1-x}Pd_x(chxn)₂X]₂ (X . Cl, Br) with Strong Electron Correlation; 2006 The Chemical Society of Japan, Vol.79, No.12, P.1820–1833 (2006); 20061213; 160702112
- Jun-ichiro Kishine, Tomonari Watanabe, Hiroyuki Deguchi, Masaki Mito, Toru Sakai, Takayuki Tajiri, Masahiro Yamashita, and Hitoshi Miyasaka; Spin correlation and relaxational dynamics in molecular-based single-chain magnets; 2006 The American Physical Society PHYSICAL REVIEW B, Vol. 74, 224419 (2006); 20061215; 160707026
- Luca Maretti, Marilena Ferbinteanu, Fanica Cimpoesu, Saiful S. M. Islam, Yasunori Ohba, Takashi Kajiwara, Masahiro Yamashita, and Seigo Yamauchi; Spin Coupling in the Supramolecular Structure

of a New Tetra(Quinoline-TEMPO)Yttrium(III) Complex; *Inorganic Chemistry*, Vol.46, No.3, 2007 P.660-669 (2006); 20061230; 160702120

L. Maretti, M. Ferbinteanu, F. Cimpoesu, S. S. M. Islam, Y. Ohba, T. Kajiwara, M. Yamashita, and S. Yamauchi; Spin Coupling in the Supramolecular Structure of a New Tetra(Quinoline-TEMPO)Yttrium(III) Complex; *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, 660-669 (2006); 20061230; 160702133

佐藤正寛, 坂井徹; Vector chirality and inhomogeneous magnetization in three-leg frustrated antiferromagnetic spin tubes in high magnetic fields; *Physical Review B*, Vol. 75 (2007) 014411-1-5 (2007); 20070110; 160704062

Hisamitsu Arakawa, Daisuke Kawakami, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Hideo Kishida, and Hiroshi Okamoto; Tuning of Electronic Structures of Quasi-One-Dimensional Bromo- Bridged PdII-PdIV Mixed-Valence Complexes by Substituting Counter Anions; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 80, No. 1, P.189-191 (2007); 20070112; 160702118

T. Kajiwara, N. Iki, and M. Yamashita; Transition metal and lanthanide cluster complexes constructed with thiacalix[n]arene and its derivatives; *Coord. Chem. Review*, 2007, (2007); 20070119; 160702135

M. Taguchi, A. Igashira-Kamiyama, T. Kajiwara, and T. Konno; A Remarkable NiIIAuI Coordination System of d-Penicillamine Showing Multiply Switching Behavior in Color, Magnetism, and Chirality; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, (2007); 20070219; 160702132

Ayumi Saitoh, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Cle \pm rac; Direct evidence of exchange interaction dependence of magnetization relaxation in a family of ferromagnetic-type single-chain magnets; *Journal of Materials Chemistry*, Vol.17, P.2002-2012 (2007); 20070226; 160702151

S. Takano, T. Kaji, S. Okubo, M. Yoshida, S. Kimura, Y. Inagaki, and T. Asano; Submillimetre and millimetre wave ESR study of manganese spinel compound LiMn₂O₄; *J. Phys.: Cond. Mater*, Vol.19 142661-142666 (2007); 20070323; 160701013

坂井徹, 岡本清美; Field-Induced Incommensurate Order in Frustrated Spin Ladder; *Journal of Physics, Condensed Matter*, Vol. 19 (2007) 145231-1-5 (2007); 20070323; 160704061

Lollita Lecren, Wolfgang Wernsdorfer, Yang-Guang Li, Alessandro Vindigni, Hitoshi Miyasaka, and Rodolphe Cle \pm rac; One-Dimensional Supramolecular Organization of Single-Molecule Magnets; *Journal of The American Chemical Society*, Vol.129, P.5045-5051 (2007); 20070329; 160702150

Masahiro Sato; Coexistence of vector chiral order and Tomonaga-Luttinger liquid in the frustrated three-leg spin tube in a magnetic field ; *Physical Review B*, Vol.75, 174407(1-5) (2007); 20070504; 160704064

Yukihiro Kaneko, Takashi Kajiwara, Hisanori Yamane and Masahiro Yamashita; Solvent induced reversible change of magnetic properties in a Fe(II)-Fe(III) single chain magnet ; *Polyhedron* ; Volume 26, Issues 9-11, Pages 2074-2078; (2007); 20070615; 160702152

Hiroki Tanaka, Takashi Kajiwara, Yukihiro Kaneko, Shinya Takaishia, and Masahiro Yamashita; Synthesis, structure, and magnetic property of a new Fe(II)-Fe(III) alternating single-chain magnet constructed with a methyl-substituted bpca- ligand; *Polyhedron*; Volume 26, Issues 9-11, Pages 2105-2109; (2007); 20070615; 160702153

Hiroshi Ito, Daichi Suzuki, Harutaka Watanabe, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Masamichi

Umemiya, Norihito Kobayashi, Makoto Goto, Ken-ichi Sugiura, Hitoshi Miyasaka, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Masahiro Yamashita, Eiji Ohmichi, and Toshihito Osada; Metal-Insulator Transition of Charge-Transfer Salts Based on Unsymmetrical Donor DMET and Metal Halide Anions (DMET)₄(MCl₄(TCE)₂ (M = Mn, Co, Cu, Zn; TCE =)); J. AM. CHEM. SOC. 2007,, Vol.129,P. 8510-8518 (2007); 20070616; 160702156

Chihiro Kachi-Terajima, Hitoshi Miyasaka, Ayumi Saitoh, Naoki Shirakawa, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clerac; Single-Molecule Magnet Behavior in Heterometallic MII-MnIII₂-MII Tetramers (MII = Cu, Ni) Containing MnIII Salen-Type Dinuclear CoreMn(III) salen二核コアを有する M(II)-Mn(III)₂-N(II) (MII = Cu, Ni)ヘテロ四核錯体における単分子磁石挙動; Inorganic Chemistry,, Vol.46, No.15 (2007); 20070622; 160702157

Hashen Wu, Daisuke Kawakami, Mari Sasaki, Jimin Xie, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, and Hiroshi Okamoto; Why Does the Disorder of R-pn and rac-pn Ligands in the Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged NiIII Complexes, [Ni(pn)₂Br]Br₂ (pn = 1,2-diaminopropane) Afford Similar STM Patterns?臭素架橋一次元 Ni(III)錯体に配位したプロピレンジアミンのR体とラセミ体は走査型トンネル顕微鏡で同じ乱れたパターンをなぜ示すのか?; Inorganic Chemistry,, Vol.46, No.18 (2007); 20070731; 160702159

Yoshiki Imai, Yuichi Otsuka, and Masatoshi Imada; Applications of path-integral renormalization group method combined with density functional theory; Journal of Physics: Condensed Matter, Vol.19, 365230(1-8) (2007);

(2)その他の著作物 (総説、書籍など)

Claude Coulon, Hitoshi Miyasaka, Rodolphe Clerac; Single-Chain Magnets: Theoretical Approach and Experimental Systems; Single-Molecule Magnets and Related Phenomena (Structure and Bonding), Springer Verlag 2006/08, pp.163-206 (2006); 20060324; 160702079

山下 正廣; 国会図書館の全情報を角砂糖サイズの分子性量子磁石に収納したい; 化学 (化学同人) 新春特集 化学の夢・未来 「私のチャレンジしたい 化学の未解決問題⑦」, Vol.62 No.1(2007) P.24-25 (2006); 20061218; 160702119

(3)学会発表 (国際学会発表及び主要な国内学会発表)

① 招待講演 (国内会議 3 件、国際会議 23 件)

〈国内〉

山下正廣; Nano-sciences of Advanced Metal Complexes: Single-Chain Quantum Magnets and Gigantic Optical Nonlinearity of Nano-Wire Metal Complexes; 第 6 回九州大学ナノ物質合成・解析支援講習・研究会, (2005); 20050629; 160702048

山下正廣; MULTI-FUNCTIONAL NANO-SCIENCES OF ADVANCED METAL COMPLEXES: PHOTO-INDUCED SWITCHING BETWEEN SINGLE-CHAIN MAGNET AND PARAMAGNET, AND CONDUCTING SINGLE-MOLECULE MAGNET AND SINGLE-CHAIN MAGNETS; Material-oriented Quantum Chemistry(Inoue Foundation for Science,21C COE program, 大阪), (2006); 20060528; 160702077

坂井徹; スピンチューブの量子相転移; 東大物性研短期研究会「量子スピン系の物理」(柏市), (2006); 20061129; 160704047

〈国際〉

Masahiro Yamashita; Nanoscience of Advanced Metal Complexes; 19th International Conference

on Coordination and Bioinorganic Chemistry (Smolenice/SLOVAKIA), (2003); 20030604; 160702010

M. Yamashita, S. Takaishi, H. Miyasaka, and K. Sugiura; Direct Observation of Local Structures of CDW State, Mott-Hubbard; 36th International Conference on Coordination Chemistry(Mexico), (2004); 20040718; 160702033

Masahiro Yamashita, Shinya Takaishi, Hiroshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, and Tomohide Takami; Direct Observation of Soliton, Charge Density Wave State, and Mott-Hubbard State in Ni-Pd Mixed-Metal Nano-Wire Complexes by STM; Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology, (2004); 20041125; 160702039

Hiroyuki Nojiri; Electron spin manipulation by time dependent magnetic fields; Manipulating Quantum Spins and Classical Dots, (2005); 20050428; 160706002

M. Yamashita; Nano-sciences of Advanced Metal Complexes: Single-Chain Quantum Magnets and Gigantic Optical Nonlinearity of Nano-Wire Metal Complexes; 20th International Conference on Coordination and Biochemistry, June 5-10, Smolenice, Slovakia, (2005); 20050605; 160702049

M. Yamashita; Nano-sciences of Advanced Metal Complexes: Single-Chain Quantum Magnets and Gigantic Optical Nonlinearity of Nano-Wire Metal Complexes; Final Evaluation Conference of the Chemistry COST Action 14, June 9-12, San Felie de Guixol (Spain), (2005); 20050609; 160702050

Hiroyuki Nojiri; High Field ESR and Spin Reversal in Zero and one-dimensional Spin Systems; The fifth Physical Phenomena at High Magnetic Fields (PPHMF アメリカ合衆国, タラハシ), (2005); 20050805; 160706013

Masahiro Yamashita; Nano-Sciences of Advanced Metal Complexes: Gigantic Third-Order Optical Nonlinearity and Direct Observation of Soliton, CDW State, and SDW State in Ni-Pd Mixed-Metal Nano-Wire Complexes by STM; New frontier of modern coordination chemistry, (2005); 20051101; 160702068

Hiroyuki Nojiri; Magnetization reversal in 0 and 1D spin systems in fast sweeping magnetic fields; the 362nd Wilhelm und Else-Heraeus Seminar entitled "Advances and prospects in Molecular Magnetism" (ハトホーネツ物理学センター ドイツ, ハトホーネツ), (2005); 20051113; 160706014

Hiroyuki Nojiri; Quantum tunneling in 3d-4f compounds: analysis by a simple model; Work shop on Molecular magnetism (オサナブルク大学 ドイツ, オサナブルク), (2005); 20051113; 160706015

M. Yamashita; Nano-Sciences of Advanced Metal Complexes: Gigantic Third-Order Optical Nonlinearity and Direct Observation of Soliton, CDW State, and Mott-Hubbard State in Ni-Pd Mixed-Metal Nano-Wire Complexes by STM; Singapore International Chemical Conference 4, (2005); 20051209; 160702072

Masahiro Yamashita, Takashi Kajiwara, Motohiro Nakano, Yukihiro Kaneko, Shinya Takaishi, Tasuku Ito, Asako Igarashi-Kamiyama, Hiroyuki Nojiri, Yuuki Ono, and Norimichi Kojima; A Novel System of Single-Chain Quantum Magnet: Twisted XY Easy-Plane Anisotropy Model and Photo-Induced Switching between Quantum Magnet and Paramagnet; PACIFICHEM2005, (2005); 20051216; 160702069

M. Yamashita; MULTI-FUNCTIONAL NANO-SCIENCES OF ADVANCED METAL COMPLEXES: PHOTO-INDUCED SWITCHING BETWEEN SINGLE-CHAIN MAGNET AND PARAMAGNET, AND CONDUCTING SINGLE-MOLECULE MAGNET AND SINGLE-CHAIN MAGNETS; 2nd Korea-Japan Joint Symposium on Chemistry of Transition Metal Compounds (韓国・釜山市), (2006); 20060519; 160702076

奥西巧一, 吉川信一郎, 坂井徹, 宮下精二; Quantum Phase Transition of a Triangular Lattice Spin Tube and Edge ; U.S.-Japan Bilateral Seminar:「Simulations of Complex Behavior from Simple Models」(Hawai,2006), (2006); 20060719; 160704046

T. Sakai; Field-induced quantum critical phenomena; ISSP International Symposium on Computational Approaches to Quantum Critical Phenomena (東大物性研、柏), (2006); 20060810; 160704045

Masahiro Yamashita; Multi-Functional Molecular Nano-Magnets of Advanced Metal Complexes: Photo-Induced Switching Quantum Molecular Magnets and Conducting Single-Molecule Magnets; E-MRS 2007 Spring Meeting(Strasbourg, France), (2007); 20070528; 160702154

Masahiro Yamashita; Multi-Functional Molecular Nano-Magnets of Advanced Metal Complexes: Photo-Induced Switching Quantum Molecular Magnets and Conducting Single-Molecule Magnets; Japan-USA Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space (JUJS-CCS 2007)(USA), (2007); 20070625; 160702155

野尻浩之; High magnetic field experiments for frustrated spin systems スピン多面体の基底状態; NSFC-JSPS Joint Conference on Novel Quantum Phenomena in Strongly Correlated Electronic Systems(JSPS-中国 NSFC, 人民大学), (2007); 20070626; 160706020

Masahiro Yamashita; Multi-Functional Molecular Nano-Magnets of Advanced Metal Complexes: Photo-Induced Switching Quantum Molecular Magnets and Conducting Single-Molecule Magnets; 2007- (28th)-International Conference on Science and Technology, (2007); 20070706; 160702158

Hiroyuki Nojiri; Triangular based molecular magnets スピン多面体の基底状態; Workshop on molecular magnetism and related topics (Leverhulme trusts Manchester 大学), (2007); 20070710; 160706021

S. Yamashita, Y. Nakazawa, K. Kanoda, and M. Oguni; Quantum character and spin-liquid formation in organic charge transfer salt with two-dimensional triangular lattice structure; 62nd Calorimetry Conference, Turtle Bay, Hawaii, USA, (2007); 20070807; 160705005

Y. Nakazawa, and O. Kubota; Recent achievement of single crystal calorimetry under pressure and with magnetic fields; 62nd Calorimetry Conference, Turtle Bay, Hawaii, USA, (2007); 20070809; 160705006

Masahiro Yamashita; Multi-Functional Molecular Nano-Magnets of Advanced Metal Complexes: Photo-Induced Switching Quantum Molecular Magnets and Conducting Single-Molecule Magnets; 12th Asian Chemical Congress(12ACC)(Kuala Lumpur), (2007); 20070824; 160702160

② 口頭発表 (国内会議 114 件、国際会議 22 件)

〈国内〉

中田一弥, 宮坂等, Rodolphe Clerac, Claude Coulon, 杉浦健一, 山下正廣; ダブルキュバン骨格をもつ Mn₄ クラスターの構造と磁性; 日本化学会第83春季年会(日本化学会・東京), 1F2-07 (2003); 20030318; 160702002

小野高志, 山下正廣, 杉浦健一, 宮坂等, 松崎弘之, 岸田英夫, 岡本博, 田中久暁, 長谷川泰久, 丸本一弘, 伊藤裕, 黒田新一, 木村憲喜; 擬一次元ハロゲン架橋 Ni(III)錯体の電子状態制御; 日本化学会第83春季年会(日本化学会・東京), 1F3-12 (2003); 20030318; 160702004

岩堀史靖, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; ニトロキシドラジカルを用いた新規分子磁性体の合成

と物性; 日本化学会第83春季年会(日本化学会・東京), 2F3-48 (2003); 20030319; 160702005

金濱良, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣, 伊藤裕, 黒田新一, 岸田英夫, 岡本博; BEDT-TTF を配位子として有する珍しい伝導性銅錯体の合成、構造および物性; 日本化学会第83春季年会(日本化学会・東京), 4F2-15 (2003); 20030321; 160702003

網代芳民; はじめに-量子スピン系ナノ分子磁性体の研究; 日本物理学会 第 58 回年次大会(日本物理学会、仙台市), 28pXF-1 (2003); 20030328; 160701001

佐藤陽介, 西川浩之, 兒玉健, 菊地耕一, 池本勲, 宮坂等, 山下正廣, 山田順一; (DODHT)2X (X=AsF₆,PF₆,BF₄・H₂O)塩の磁氣的性質; 2003 分子構造討論会, 2Aa05 (2003); 20030925; 160702011

宮坂等, 古川幸絵, 柳田さやか, Rodolphe Clerac, Claude Coulon, Wolfgang Wernsdolpher, 杉浦健一, 山下正廣; 強磁性単次元鎖磁石の設計と磁気挙動; 第53回錯体化学討論会(錯体化学研究会-日本化学会, 山形), 2Eb05 (2003); 20030925; 160702012

真玉橋朝蔵, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; Mn(III)サレン系錯体の有機ラジカルによる集積とそのフェリ磁性; 日本化学会第84春季年会(日本化学会、西宮市), 2B5-28 (2004); 20040326; 160702019

加知千裕, 宮坂等, 波田雅彦, 杉浦健一, 山下正廣; Mn(III)サレン系シッフ塩基錯体 dimer における構造と磁氣的相互作用の相関; 日本化学会第84春季年会(日本化学会、西宮市), 3B3-49 (2004); 20040326; 160702020

射和亨, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; ルテニウム二核錯体とTCNQ 誘導体との二次元ネットワーク: 構造及び電子物性; 日本化学会第84春季年会(日本化学会、西宮市), 1B5-09 (2004); 20040326; 160702023

根津智大, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; オキシム架橋を有する Mn(III)₂-Ni(II)₂ 四核クラスターの合成と磁性; 日本化学会第84春季年会(日本化学会、西宮市), 3B3-52 (2004); 20040328; 160702021

高石慎也, 山下正廣, 宮坂等, 杉浦健一, 松崎弘幸, 岸田英夫, 岡本博, 田中久暁, 丸本一弘, 伊東裕, 黒田新一; 新規擬一次元ハロゲン架橋Ni錯体[NiL₂Br]Br₂ (L:pn, bn)の合成と物性; 日本物理学会第 59 回年次大会(日本物理学会、福岡市), 30aWL-2 (2004); 20040330; 160702024

藤崎達矢, 中澤康浩, 中田一弥, 宮坂等, 山下正廣, 小國正晴; 単分子磁石 Mn₄ クラスターが構成する2次元 network 磁性体の熱力学的挙動; 日本物理学会 2004 秋季大会, 12pWG-13 (2004); 20040912; 160705001

松崎弘幸, 岸田英夫, 山下正廣, 岡本博; ヨウ素架橋複核白金錯体におけるベイポクロミズムと電荷分極状態-CDW 状態間の相転移; 日本物理学会 2004 秋季大会(社団法人 日本物理学会, 青森大学), 13pPSA-70 (2004); 20040913; 160702037

松崎弘幸, 池上一隆, 若林剛守, 岸田英夫, 岡本博; 強い鎖間相互作用を有する有機電荷移動錯体 M2P-TCNQF₄ における光誘起モット転移; 日本物理学会 2004 秋季大会(社団法人 日本物理学会, 青森大学), 14aXA-3 (2004); 20040914; 160702036

藤崎達矢, 中澤康浩, 中田一弥, 宮坂等, 山下正廣, 小國正晴; 単分子磁石を基本構造とする2次元ナノコンポジット系の磁場中低温熱物性; 熱測定討論会, 2B0900 (2004); 20041013; 160705002

野尻浩之, M. Luban, P. Koegler, 宮坂等, 山下正廣; ナノクラスターの ESR-スピン多面体と単分子磁石への応用; 第 43 回電子スピンサイエンス学会、スピンサイエンス学会年会(電子スピンサイエンス学会、東京), (2004); 20041110; 160706006

前田拓歩, 美藤正樹, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志, 兼子和佳子, 大場正昭, 大川尚士; GPa 領域における金属錯体フェリ磁性体[Mn(em)]₃[Cr(CN)₆]₂·4H₂O の磁性と結晶構造; 日本物理学会九州支部例会, Aa-3 (2004); 20041204; 160707002

井手謙一, 進藤憲俊, 美藤正樹, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志, 吉富徹, 古曳重美; メソ多孔質構造体 SBA-15 中での酸素分子の磁気特性; 日本物理学会九州支部例会, Aa-4 (2004); 20041204; 160707003

進藤憲俊, 美藤正樹, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志, 吉富徹, 古曳重美; メソ多孔質構造体 MCM-41 中での酸素分子の磁気特性; 日本物理学会九州支部例会, Aa-5 (2004); 20041204; 160707004

桑原慎太郎, 小野克博, 美藤正樹, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志; 高加圧下交流帯磁率測定プログラム開発; 日本物理学会九州支部例会, Aa-10 (2004); 20041204; 160707005

松本宗久, 高山一; 擬一次元ハルゲン系における磁性不純物効果; 日本物理学会第60回年次大会, 24pYP-8 (2005); 20050324; 160704003

田尻恭之, 田中茂樹, 出口博之, 古曳重美, 美藤正樹, 高木精志; メソ多孔体 SBA-15 中における La_{1-x}Sr_xMnO₃ ナノスケール結晶の磁性; 日本物理学会第 60 回年次大会, 24pPSA-27 (2005); 20050324; 160707006

浅野貴行, 網代芳民; ナノ磁性体 RbMn_{1-x}Mg_xF₃ 希釈系のスピン緩和現象; 日本物理学会第 50 回年次大会, 25pXN-8 (2005); 20050325; 160701007

野尻浩之, 大島勇吾, 宮坂等, 山下正廣; 異方的フェリ磁性鎖の磁気励起と有限サイズ効果; 日本物理学会第60回年次大会, 25pXN-3 (2005); 20050325; 160706001

梶原孝志, 金子行宏, 高石慎也, 山下正廣, 伊藤翼, 中野元裕, 小野祐樹, 小島憲道; Fe(II)-Fe(III)交互配列構造を有する新規単一次元鎖磁石; 日本化学会第 85 春季年会, 2C6-35 (2005); 20050327; 160702041

片桐健介, 梶原孝志, 高石慎也, 伊藤翼, 山下正廣, 壺岐伸彦, 宮野壮太郎; カリックスアレーン誘導体による新規ランタノイド錯体の合成と光物性; 日本化学会第 85 春季年会, 2C7-45 (2005); 20050327; 160702042

大津英揮, 高石慎也, 梶原孝志, 北川宏, 山下正廣; 長鎖アルキル基を導入した擬一次元ハロゲン架橋パラジウム錯体の合成と性質; 日本化学会第 86 春季年会(船橋市), (2005); 20050328; 160702073

高石慎也, 川上大輔, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣, 松崎弘幸, 岸田英夫, 岡本博, 田中久暁, 丸本一弘, 黒田新一, 若林裕助; 最小バンドギャップを有する新規擬一次元ハロゲン架橋 Pt 錯体[Pt(chxn)₂]₂の物性; 日本化学会第 85 春季年会, 4C7-16 (2005); 20050329; 160702045

巽明彦, 山口正, 山下正廣, 伊藤翼; 供与型 Pt→Cd 結合を有する多核錯体の合成と構造; 日本化学会第 85 春季年会, 4C7-02 (2005); 20050329; 160702046

野尻浩之; Dynamical magnetization process in successive magnetic field pulses ; ナノサイエンス実証研究「ナノ磁性」ワークショップ, (2005); 20050618; 160706003

坂井徹, Didier Poilblanc; 銅酸化物高温超伝導体におけるフォノン効果; 日本物理学会 2005 年秋季大会(同志社大学・京田辺), (2005); 20050919; 160704013

朝倉衝, 岡本清美, 坂井徹; フェリ磁性鎖の量子磁化プラトー; 日本物理学会 2005 年秋季大会(同志社大学・京田辺), (2005); 20050920; 160704010

坂井徹; スピンのスーパーソリッド; 日本物理学会 2005 年秋季大会(同志社大学・京田辺), (2005); 20050920; 160704011

岡本清美, 得能光行, 坂井徹; フラストレーションのある三量体スピン鎖における XXZ 異方性とリ
エントラント量子相転移; 日本物理学会 2005 年秋季大会(同志社大学・京田辺), (2005);
20050920; 160704026

坂井徹, 松本宗久, 奥西巧一, 岡本清美, 佐藤正寛; 3-Leg スピンチューブの量子相転移; 日
本物理学会 2005 年秋季大会(同志社大学・京田辺), (2005); 20050921; 160704012

渡辺朋也, 川上勝之, 田尻恭之, 出口博之, 美藤正樹, 岸根順一郎, 高木精志, 宮坂等, 山下
正廣; Mn^{III}-Ni^{II}系ナノワイヤー単次元鎖磁石の核磁気緩和; 日本物理学会 2005 年秋季大
会, 同志社大学 京田辺キャンパス(京都府京田辺市), (2005); 20050921; 160707008

小森田裕貴, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, A. Millan, F. Palacio; ナノサイズ磁性体 γ -
Fe₂O₃ の磁気特性における圧力効果; 日本物理学会 2005 年秋季大会(日本物理学会, 同志
社大学), (2005); 20050921; 160707013

高石慎也, 佐々木真理, 梶原孝志, 山下正廣, 岸田英夫, 岡本博, 若林裕助, 澤博; 新規擬一
次元ハロゲン架橋 Ni-Pd 混合金属錯体 Ni_{1-x}Pd_x(R,R-bn)₂Br₃ の合成とその電子構造; 日本物理
学会 2005 年秋季大会(日本物理学会, 同志社大学), (2005); 20050922; 160702065

野尻浩之, 北村直之; Cu 系単分子磁石のゼロ磁場量子トンネリング; 日本物理学会第2005年秋
季大会, (2005); 20050922; 160706004

大島勇吾, 野尻浩之, 深谷啓介, 山瀬利博; 強磁性リング単分子磁石 Cu₆ の磁性; 日本物理学
会第2005年秋季大会(日本物理学会 同志社大学京田辺キャンパス), (2005); 20050922;
160706008

大島勇吾, 野尻浩之, 宮坂等, 山下正廣; 単鎖磁石の磁気励起; 日本物理学会第2005年秋
季大会(日本物理学会 同志社大学京田辺キャンパス), (2005); 20050922; 160706009

大島勇吾, 野尻浩之, 深谷啓介, 山瀬利博; スピンプリズム Mn₆ の磁化プラトーと異方性; 日本
物理学会第2005年秋季大会(日本物理学会 同志社大学京田辺キャンパス), (2005);
20050922; 160706010

堀田昌宏, 味野道信, 神戸高志, 梶芳功系兆, 野尻浩之, P.Koegler, M.Luban; ナノスケール分
子磁性体 V₁₅ における低周波 ESR; 日本物理学会第2005年秋季大会(日本物理学会 同志社
大学京田辺キャンパス), (2005); 20050922; 160706011

美藤正樹, 進藤憲俊, 井手謙一, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志, 吉富徹, 戸崎健介, 古曳重
美; メソ多孔体中の酸素分子の磁気挙動におけるサイズ効果; 日本物理学会 2005 年秋季大会
(日本物理学会, 同志社大学), (2005); 20050922; 160707010

多々納剛志, 美藤正樹, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志, 吉富徹, 古曳重美; メソ多孔体中に
吸着されたNO分子の磁気挙動; 日本物理学会 2005 年秋季大会(日本物理学会, 同志社大学),
(2005); 20050922; 160707011

小川雅志, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, 宮坂等, 山下正廣; 二次元集積型 Mn₄ 核単分子
磁石の圧力効果; 日本物理学会 2005 年秋季大会(日本物理学会, 同志社大学), (2005);
20050922; 160707012

加知千裕, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; Mn(III)salen 系ダイマー錯体における強磁性的相互作
用と構造の相関およびその単分子磁石挙動; 第 55 回錯体化学討論会(新潟県), 15B03 (2005);
20050922; 160708012

佐々木真理, 高石慎也, 梶原孝志, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣, 田中久暁, 黒田新一, 岡本
博; 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における Mott-Hubbard 状態と電荷密度波状態の制御; 第
55 回錯体化学討論会(新潟県), 25B02 (2005); 20050922; 160708015

斎藤麻優美, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; 単次元鎖磁石挙動における鎖内磁気交換相互作用依存性; 第 55 回錯体化学討論会(新潟県), 15B01 (2005); 20050922; 160708017

真玉橋朝蔵, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; 反磁性[Co(CN)₆]錯体部分導入による単次元鎖磁石[Mn(5-TMAM-salen)Fe(CN)₆]の磁気希釈; 第 55 回錯体化学討論会(新潟県), 15B02 (2005); 20050922; 160708018

梶原孝志, 中野元裕, 金子行宏, 高石慎也, 伊藤翼, 山下正廣, 野尻浩之, 小野祐樹, 小島憲道, 渡邊功雄; 磁化容易面捩れ配向により形成される単次元鎖磁石; 分子構造総合討論会(東京、タワーホール船堀), (2005); 20050927; 160702056

高石慎也, 佐々木真理, 梶原孝志, 山下正廣, 岸田英夫, 岡本博, 若林裕助, 澤博; 新規擬一次元ハロゲン架橋 Ni-Pd 混合金属錯体 Ni_{1-x}Pd_x(R,R-bn)₂Br₃ の合成とその電子構造; 分子構造総合討論会 2005 (分子構造総合討論会運営委員会, タワーホール船堀), (2005); 20050930; 160702066

野尻浩之, 北村直之; 奇数電子スピン系の量子トンネルにおける核スピン混成効果; 第 44 回電子スピンサイエンス学会(電子スピンサイエンス学会 仙台市), (2005); 20051024; 160706005

川上勝之, 渡辺朋也, 田尻恭之, 出口博之, 美藤正樹, 岸根順一郎, 高木精志, 宮坂等, 山下正廣; Mn^{III}-Ni^{II}系ナノワイヤーの核磁気共鳴; 第 111 回日本物理学会九州支部例会, 熊本大学, (2005); 20051210; 160707015

小森田裕貴, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, A. Millan, F.Palacio; γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子系における粒子間相互作用の圧力制御; 第 111 回日本物理学会九州支部例会 (日本物理学会九州支部, 熊本), (2005); 20051210; 160707016

美藤正樹, 進藤憲俊, 井手謙一, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志, 吉富徹, 戸崎健介, 古曳重美; メソ多孔体中に吸着された酸素分子の次元性についての考察; 第 111 回日本物理学会九州支部例会 (日本物理学会九州支部, 熊本), (2005); 20051210; 160707017

小川雅志, 美藤正樹, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志, 宮坂等, 山下正廣; 二次元集積型 Mn 四核単分子磁石の高圧力下交流磁化率測定; 第 111 回日本物理学会九州支部例会 (日本物理学会九州支部, 熊本), (2005); 20051210; 160707018

内木場大輝, 小川雅志, 美藤正樹, 田尻恭之, 出口博之, 高木精志, 梶原孝志, 山下正廣; Fe^{II}-Fe^{III}系単次元鎖磁石の圧力効果; 第 111 回日本物理学会九州支部例会 (日本物理学会九州支部, 熊本), (2005); 20051210; 160707019

坂井徹, 岡本清美; リング交換のあるスピンドラダー系における磁場誘起非整合秩序; 日本物理学会年次大会(松山), (2006); 20060327; 160704039

梶芳功系兆, 神戸高志, 味野道信, 野尻浩之,CREST, P. Koegler, M. Luban; ナノスケール分子磁性体V15 における極低温低周波 ESR; 日本物理学会第61回年次大会(日本物理学会 愛知大学・松山大学), (2006); 20060327; 160706007

田尻恭之, 出口博之, 古曳重美, 美藤正樹, 高木精志; メソ多孔体 SBA-15 中における La_{1-x}Sr_xMnO₃ ナノスケール結晶の特異なサイズ効果; 日本物理学会第 61 回年次大会(松山市), (2006); 20060328; 160707022

小森田裕貴, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, A. Millan, F. Palacio; ナノ粒子磁性体 γ -Fe₂O₃ における磁気特性の圧力制御; 日本物理学会第 61 回年次大会(日本物理学会, 松山), (2006); 20060328; 160707024

CIMPOESU F.,Marilena, 梶原孝志, CHOI, Kwang-Yong, 野尻浩之, 仲本亜季雄, 小島憲道, 高石慎也, 山下正廣; Magnetic Anisotropy Effects in a New Series of d-f Complexes; 日本化学会第 86 春季年会(日本化学会, 船橋市), (2006); 20060330; 160702113

岡本清美, 得能光行, 坂井徹; 量子スピン鎖における三量体性とフラストレーションの相乗効果; 日本物理学会年次大会(松山), (2006); 20060330; 160704040

利根川孝, 岡本清美, 奥西巧一, 坂井徹; ボンド交代最近接相互作用と一様な次近接相互作用をもつ $S=1$ 反強磁性鎖の基底状態磁化曲線; 日本物理学会年次大会(松山), (2006); 20060330; 160704042

吉田靖雄, 河江達也, 竹田和義, 細越裕子, 井上克也, 前島展也, 奥西巧一, 岡本清美, 坂井徹; 純有機磁性体 $F5PNN$ の磁場誘起秩序相; 日本物理学会年次大会(松山), (2006); 20060330; 160704043

出口博之, 岸根順一郎, 渡辺朋也, 川上勝之, 田尻恭之, 美藤正樹, 高木精志, 宮坂等, 山下正廣; $Mn^{III}-Ni^{II}$ 系単一次元鎖磁石の緩和型ダイナミクス; 日本物理学会第 61 回年次大会(松山市), (2006); 20060330; 160707021

梶原孝志; チアカリックスアレーン誘導体を鋳型とするクラスター錯体合成の新展開; 第 56 回錯体化学討論会, (日本化学会 広島市), (2006); 20060916; 160702143

平賀広貴, 宮坂等, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣, 野尻浩之, 大島勇吾, 美藤正樹; 単分子磁石と分子性伝導体からなる複合機能錯体の合成と物性; 第56回錯体化学討論会(錯体化学会, 広島), (2006); 20060917; 160702109

高石慎也, 梶原 孝志, 宮坂等, 山下 正廣, 松崎弘幸, 岡本博, 渡部大貴, 田中久暁, 伊東裕, 黒田新一, 若林裕助; 擬一次元ハロゲン架橋白金錯体 $[Pt(chxn)_2]I_2$ における動的価数揺動; 第 56 回錯体化学討論会(錯体化学会, 広島), (2006); 20060918; 160702095

川上大輔, 高石慎也, 梶原孝志, 宮坂等, 山下正廣, 松崎弘幸, 岡本博; ラダー型 MX 錯体の構造と電子状態制御; 第56回錯体化学討論会(錯体化学会, 広島), (2006); 20060918; 160702105

梶原孝志; 磁化容易面ねじれ配向により形成された $Fe(II)-Fe(III)$ 単一次元鎖磁石; 第 56 回錯体化学討論会, 広島市, 9 月 16 日-18 日(2006)(錯体化学奨励賞受賞講演), (2006); 20060918; 160702145

稲垣祐次, 井之上傑, 諸富大樹, 和田統, 河江達也, 浅野貴行, 網代芳民; 極低温強磁場低周波 ESR の開発; 日本物理学会 2006 年秋季大会(日本物理学会, 千葉), (2006); 20060923; 160702087

高石慎也, 梶原 孝志, 宮坂等, 山下 正廣, 松崎弘幸, 岡本博, 渡部大貴, 田中久暁, 伊東裕, 黒田新一, 若林裕助, 澤博; ハロゲン架橋一次元 CDW 錯体 $[Pt(chxn)_2]I_2$ の動的価数揺動; 分子構造総合討論会 2006(日本化学会, 静岡), (2006); 20060923; 160702096

大塚雄一, 奥西巧一, 岡本清美, 松本宗久, 佐藤正寛, 坂井徹; 三本鎖スピントラップ系における量子相転移の数値的研究; 日本物理学会 2006 年秋季大会(日本物理学会, 千葉), (2006); 20060923; 160704030

利根川孝, 坂井徹, 岡本清美, 鏑木誠; 一次元異方的混晶フェリ磁性体における磁化の 3 分の 1 プラトー; 日本物理学会秋季大会(千葉), (2006); 20060923; 160704037

坂井徹, 利根川孝, 岡本清美; 一次元異方的混晶フェリ磁性体における量子機構による 3 分の 2 磁化プラトー; 日本物理学会秋季大会(千葉), (2006); 20060923; 160704038

大場紀章, 広井善二, 北野太郎, 陰山洋, 網代芳民, 吉村一良; 二次元スピン液体物質 $(CuCl)LaNb_2O_7$ における磁場中相転移; 日本物理学会 2006 年秋季大会(日本物理学会, 千葉), (2006); 20060924; 160702088

辻本吉廣, 馬場洋一, 大場紀章, 陰山洋, 網代芳民, 吉村一良, 齊藤高志, 高野幹夫, 鳴海康

雄, 金道浩一; 二次元正方格子磁性体 (CuBr)Sr₂Nb₃O₁₀ の磁性; 日本物理学会 2006 年秋季大会(日本物理学会,千葉), (2006); 20060924; 160702089

佐藤正寛, 坂井徹; フラストレーションのある 3 本鎖スピントラップの飽和磁化近傍におけるベクトルカイラル秩序と多成分朝永ラッティンジャー液体; 日本物理学会秋季大会(千葉), (2006); 20060926; 160704044

窪田 統, 中澤 康浩, 山下 智史, 山下 正廣, 宮坂 等; 高圧・極低温・磁場下における AC 法による分子磁性体の磁気熱容量測定; 第 42 回熱測定討論会(日本熱測定学会, 京都), (2006); 20061007; 160705003

山下 智史, 金子 行宏, 梶原 孝志, 中澤 康浩, 山下 正廣, 小國 正晴 ; 磁気容易面を持つ Fe(II)-Fe(III)交互単一次元鎖磁石における特異な熱的性質; 第 42 回熱測定討論会(日本熱測定学会, 京都), (2006); 20061007; 160705004

小森田裕貴, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, A. Millan, and F. Palacio; γ -Fe₂O₃ ナノ粒子における磁気特性の圧力効果; 第 47 回高圧討論会 (熊本市), (2006); 20061109; 160707031

美藤正樹, 小川雅志, 出口博之, 岸根順一郎, 高木精志, 宮坂等, 中田一弥, 山下正廣; Mn₄核単分子磁石集積系におけるクラスターグラス状態; 日本物理学会春季大会 (鹿児島市), (2007); 20070319; 160707033

岡本清美, 坂井徹; 4 体循環交換相互作用によって誘起されるネール状態; 日本物理学会春季大会(鹿児島), (2007); 20070321; 160704031

宮崎寛, 岡本清美, 坂井徹, 原田勲; 異方的 S=2 スピン鎖における 1/2 磁化プラトー; 日本物理学会春季大会(鹿児島), (2007); 20070321; 160704032

坂井徹, 岡本清美, 利根川孝; 混合スピン量子フェリ磁性鎖のスピンフロップ転移; 日本物理学会春季大会(鹿児島), (2007); 20070321; 160704033

利根川孝, 坂井徹, 岡本清美, 鐙木誠; S=2 スピンと S=1 スピンが反強磁性的に交代した異方的 1 次元鎖の零磁場基底状態; 日本物理学会春季大会(鹿児島), (2007); 20070321; 160704034

野尻浩之, 仮屋悟志, 大島勇吾, 中澤康浩, 山下智史, P. Koegler; 三角スピントラップの低温比熱; 日本物理学会, (2007); 20070321; 160706017

平賀 広貴, 宮坂 等, 高石 慎也, 梶原 孝志, 山下 正廣, 野尻 浩之, 大島 勇吾; 分子性伝導体と単分子磁石からなる複合機能錯体の合成と物性; 第 87 回日本化学会春季年会 (日本化学会, 大阪), (2007); 20070325; 160702131

井口 弘章, 高石 慎也, 梶原 孝志, 宮坂 等, 山下 正廣, 松崎 弘幸, 岡本 博; 二元系カウンターカチオンによる MMX-Chain 錯体の電子相変化; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会,大阪), (2007); 20070326; 160702122

宮坂 等, 高橋 那緒, 高石 慎也, 山下 正廣; Paddlewheel 型 Ru 二核錯体と TCNQ からなる二次元層状化合物の電子制御と磁性制御; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会,大阪), (2007); 20070326; 160702124

高石慎也, 細田 深雪, 山下 正廣; 配位結合により連結された新規電荷移動錯体の合成とその物性; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会,大阪), (2007); 20070326; 160702126

高村 光仁, 高石 慎也, 梶原 孝志, 宮坂 等, 山下 正廣, 松崎 弘幸, 岡本 博, 田中 久暁, 黒田 新一, 岩堀 史靖; アルキル鎖の導入による擬一次元ハロゲン架橋 Pd 錯体における 混合原子価-平均原子価相転移; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会,大阪), (2007); 20070326; 160702127

川上 大輔, 高石 慎也, 梶原 孝志, 宮坂 等, 山下 正廣; ラダー型 MX 錯体の構造及び電

子状態制御; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会,大阪), (2007); 20070327; 160702129

田中 宏樹, 梶原 孝志, 金子 行宏, 高石 慎也, 山下 正廣; Fe(II)-Fe(III) 単一次元鎖磁石への側鎖置換基の導入と磁氣的性質に及ぼす効果; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会,大阪), (2007); 20070327; 160702130

細田 深雪, 高石 慎也, 梶原 孝志, 宮坂 等, 山下 正廣; 伝導性ポーラスを有する配位高分子の合成と物性; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会,大阪), (2007); 20070328; 160702128

野尻浩之; Ground State of Spin Polyhedron スピン多面体の基底状態; 理論から探る磁性科学の展望(JST-CREST, 東京大学), (2007); 20070802; 160706022

平賀広貴, 宮坂等, 梶原孝志, 高石慎也, 山下正廣; 分子性伝導体と単分子磁石からなる複合機能錯体の合成と物性; 第1回分子科学討論会, (2007); 20070920; 160702165

宮坂等; Mn(III)-Ni(II)フェリ磁性単一次元鎖磁石の磁気挙動; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070921; 160702161

宮坂等, 本川菜津子, 山下正廣; 単分子磁石と単一次元鎖磁石における磁化緩和ダイナミクスの鎖内交換相互作用依存性; 第1回分子科学討論会, (2007); 20070921; 160702173

坂井徹, 大塚雄一, 佐藤正寛, 奥西巧一, 岡本清美; 3 本鎖スピントューブの磁化過程; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070921; 160704067

奥西巧一, 佐藤正寛, 坂井徹; 三角形量子スピントューブにおける 1 次量子相転移; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070921; 160704068

利根川孝, 岡本清美, 坂井徹, 鏑木誠; 一次元異方的混晶フェリ磁性体における磁化の 3 分の 1 プラトー II; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070921; 160704069

仮屋悟志, 野尻浩之, 吉居俊輔, 大島勇吾, 山下智史, 中澤康浩, ; Low temperature specific heat of triangular spin tube 三角スピントューブの超低温比熱; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070921; 160706023

岩田宗朗, 松崎弘幸, 高村光仁, 高石慎也, 山下正廣, 岡本博; 電荷密度波-モットハバード相転移を示す臭素架橋 Pd 錯体における光誘起相転移の探索; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070922; 160702162

伊東裕, 渡邊大貴, 田中久暁, 黒田新一, 梅宮将充, 高石慎也, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣, 田島裕之; (DMET)₄CuCl₄(TCE)₂ 表面の半導体的電気伝導; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070922; 160702163

大塚雄一, 妹尾仁嗣, 加藤岳生, 求幸年; 擬 1 次元分子性導体における電子格子相互作用系の数値的研究; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070922; 160704071

田中久暁, 高島将, 黒田新一, 高村光仁, 高石慎也, 山下正廣; ハロゲン架橋 Pd 錯体 [Pd(en)₂][Pd(en)₂Br₂](Cn-Y)₄ における電子状態と相転移のアルキル鎖長依存性; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070924; 160702164

野尻浩之, 吉居俊輔, 大島勇吾, 松尾晶, 金道浩一, A. Muller; High Magnetic Field Properties of Mo₇₂Fe₃₀Mo₇₂Cr₃₀ の強磁場磁性; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070924; 160706024

梶原孝志, 平泉友誠, 高石慎也, 山下正廣; 遷移金属-希土類金属混合クラスター錯体の合成と磁氣的性質; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070925; 160702177

松永諭, 宮坂等, 梶原孝志, 高石慎也, 山下正廣; Paddlewheel 型 Ru 二核錯体と TCNQ 系アクセプターからなる電荷移動二次元層状化合物の磁気挙動と電気伝導性; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070925; 160702178

高村光仁, 高石慎也, 梶原孝志, 宮坂等, 山下正廣, 松崎弘幸, 岡本博, 田中久暁, 黒田新一, 岩堀史靖, 西川浩之, 大塩寛紀; アルキル基の導入による擬一次元ハロゲン架橋金属における混合原子価一平均原子価相転移; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070927; 160702172

〈国際〉

M.Mito, N.Shindo, T.Tajiri, H.Deguchi, S.Takagi, H.Miyasaka, M.Yamashita, R.Clerac, and C.Coulon; Pressure Effects on Single Chain Magnets; International Conference on Magnetism (ICM2003) (Roma, Italy), (2003); 20030729; 160702009

Yoshitami Ajiro, Takayuki Asano, and Hironobu Ikeda; Dynamic Magnetization Anomaly at the Fractional Critical Fields of Level-Crossing System: Dimerized Mn^{2+} - Mn^{2+} pairs in $Rb(Mn,Mg)F_3$; International Symposium on Quantum Spin Systems (QSS04), TUE13 (2004); 20041130; 160701006

M. Matsumoto, T. Sakai, M. Sato, H. Takayama, and S. Todo; Quantum phase transitions of spin chiral nanotubes; First International Symposium on Nanometer-scale Quantum Physics, nanoPHYS'05/Tokyo Institute of Technology, P4-2 (2005); 20050126; 160704001

Munehisa Matsumoto; Effects of Magnetic Impurities in Quasi-One-Dimensional Magnets; APS March Meeting 2005, (2005); 20050322; 160704002

T. Sakai, M. Matsumoto, K. Okunishi, K. Okamoto, and M. Sato; Energy gap of 3-leg spin tube; APS March Meeting (L.A., CA), (2005); 20050325; 160704025

Takayuki Asano, 柿原一喜, Yoshitami Ajiro; Interchain Interaction of $S=1/2$ Antiferromagnetic Chain, Copper Pyrazine Dinitrate; 24th International Conference on Low Temperature Physics, (2005); 20050810; 160701008

T. Sakai, K. Okamoto, K. Okunishi, and T. Tonegawa; Field-Induced Incommensurate Order in Quasi-1D $S=1$ Antiferromagnet; 24th International Conference on Low Temperature Physics (Department of Physics, University of Florida, Orland, Florida, USA), (2005); 20050815; 160704014

Toru Sakai; Electron-Phonon Interaction in High- T_c Cuprates; 24th International Conference on Low Temperature Physics (Department of Physics, University of Florida, Orland, Florida, USA), (2005); 20050815; 160704015

T. Sakai, Y. Otsuka, M. Sato, K. Okamoto, T. Tonegawa, and M. Matsumoto; Elementary Excitations and Spin Dynamics in Nanowire Quantum Magnets; U.S.-Japan Bilateral Seminar: 「Simulations of Complex Behavior from Simple Models」/U.S. Organizer Prof. David P.Landau /Japanese Organizer Prof. Yutaka Okabe/Royal Lahaina Resort(2780 Kekaa Drive Lahaina HI. USA. 96761), (2006); 20060720; 160704029

坂井徹, 岡本清美; Field-Induced Incommensurate Order in Frustrated Spin Ladder; Highly Frustrated Magnetism(国際会議、大阪), (2006); 20060816; 160704051

利根川孝, 坂井徹, 岡本清美; $1/3$ magnetization plateau in a one-dimensional anisotropic ferrimagnet; Yamada Conference LX on Research in High Magnetic Fields(仙台), (2006); 20060817; 160704035

坂井徹, 利根川孝, 岡本清美; Quantum Magnetization Plateau of an Anisotropic Mixed Spin Chain; Yamada Conference LX on Research in High Magnetic Fields(仙台), (2006); 20060817;

160704036

利根川孝, 岡本清美, 奥西巧一; Finite-field ground state of an S=1 zigzag ladder; International Conference on Magnetism(ICM、京都), (2006); 20060821; 160704049

坂井徹, 奥西巧一, 岡本清美, 佐藤正寛, 松本宗久, 大塚雄一; Quantum Phase Transition in the Three-leg Spin Nanotube; International Conference on Magnetism(ICM、京都), (2006); 20060822; 160704048

岡本清美, 得能光行, 坂井徹; Interplay between the trimerization and frustration in spin-1/2 disordered; International Conference on Magnetism(ICM、京都), (2006); 20060825; 160704050

M. Mito; Magnetic measurements on molecule-based magnets under high pressure; ICM Satellite Workshop in Fukuoka Novel Pressure-induced Phenomena in Condensed Matter Systems (Aug. 26-29, 2006 in Fukuoka), (2006); 20060829; 160707030

T. Kajiwara, K. Katagiri, H. WU, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, and N. Iki; Nano-Sized Lanthanide Cluster Complex Constructed with Sulfonycalix[4]arene; 6th International Conference on f-elements, Wroclaw, Poland, 4-9th September, (2006); 20060909; 160702140

坂井徹, 佐藤正寛, 大塚雄一, 奥西巧一, 岡本清美; Field-Induced New Phases in the S=1/2 Three-Leg Spin Tube; American Physical Society March Meeting (Denver, USA), (2007); 20070306; 160704041

Masakazu Morimoto, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, and Masahiro Irie; Magnetic Properties of One-Dimensional Single-Molecule Magnet Coordination Polymers with Photochromic Ligands; 第87日本化学会春季年会アジア国際シンポジウム(日本化学会・関西大学千里山キャンパス・大阪), (2007); 20070327; 160702148

Tohru Sakai; Possible field-induced supersolid in quasi-1D frustrated quantum spin systems; PSM International Workshop --Physics of Supersolids and Related Topics (Keio University), (2007); 20070403; 160704063

Hiroyuki Nojiri; ESR and short range correlation in finite but giant spin molecules; ISSP workshop :New Developments in ESR of Strongly Correlated Systems, (2007); 20070521; 160706018

Toru Sakai; Selection Rules for Direct Transition of Spin Gap; New Developments in ESR of Strongly Correlated Systems, (2007); 20070522; 160704065

③ ポスター発表 (国内会議 57 件、国際会議 32 件)

〈国内〉

森文仁, 宮坂等, 岩堀史靖, 杉浦健一, 山下正廣, 宮本健; ロジウム二量体錯体を構築素子に用いたヘテロ金属一次元集積体の合成と構造; 日本化学会第83春季年会(日本化学会・東京), 1PC-064 (2003); 20030318; 160702006

松永諭, 滝沢孝一, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣, 松崎弘幸, 岸田英夫, 岡本博; カウンターカチオンに芳香族アンモニウムを持つ MMX 型ハロゲン架橋白金複核錯体の構造と電子状態; 日本化学会第83春季年会(日本化学会・東京), 1PC-073 (2003); 20030318; 160702007

梅宮将充, 杉浦健一, 宮坂等, 山下正廣; 白金(IV)ポルフィリン錯体の合成、構造及び物性; 日本化学会第83春季年会(日本化学会・東京), 1PC-078 (2003); 20030318; 160702008

加知千裕, 宮坂等, 波田雅彦, 杉浦健一, 山下正廣; Mn(III)サレン系シッフ塩基錯体におけるスピンド分布と磁氣的相互作用; 第53回錯体化学討論会 (錯体化学研究会-日本化学会, 山形),

2BP148 (2003); 20030922; 160702017

松永諭, 高石慎也, 佐々木真理, 川上大輔, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; 芳香族化合物を対イオンに導入した新規擬一次元ハロゲン架橋白金錯体の合成と物性; 第53回錯体化学討論会 (錯体化学研究会-日本化学会, 山形), 2BP150 (2003); 20030922; 160702018

佐々木真理, 川上大輔, 松永諭, 高石慎也, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; 新しい水素結合ネットワークをもつ擬一次元ハロゲン架橋混合原子価錯体の合成と物性; 第53回錯体化学討論会 (錯体化学研究会-日本化学会, 山形), 1AP010 (2003); 20030924; 160702016

中田一弥, 宮坂等, Rodolphe Clerac, Claude Coulon, 杉浦健一, 山下正廣; マンガン4核単分子磁石の連結による多次元集積体の構築と磁性; 第53回錯体化学討論会 (錯体化学研究会-日本化学会, 山形), 2BP149 (2003); 20030925; 160702013

真玉橋朝蔵, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; Mn(III)サレン系錯体の有機ラジカルによる集積化; 第53回錯体化学討論会 (錯体化学研究会-日本化学会, 山形), 2BP153 (2003); 20030925; 160702014

根津智大, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣; オキシム架橋を有する Mn(III)-Ni(II)オリゴマー及び一次元集積体の磁性; 第53回錯体化学討論会 (錯体化学研究会-日本化学会, 山形), 2BP151 (2003); 20030925; 160702015

杉浦健一, 山根倫, 宮坂等, 山下正廣; 5, 15 -ビスピレニルポルフィリンの縮環反応; 日本化学会第84春季年会 (日本化学会, 西宮市), 3PA-044 (2004); 20040326; 160702022

松永諭, 高石慎也, 中山義雅, 川上大輔, 佐々木真理, 宮坂等, 杉浦健一, 山下正廣, 松崎弘幸, 岡本博, 田中久暁, 丸本一弘, 黒田新一; 常磁性カウンターアニオンを有する擬一次元ハロゲン架橋 Pt 錯体の物性; 第54回錯体化学討論会, (2004); 20040924; 160702038

小林典仁, 梅宮将充, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣; 有機アクセプターを用いた新規 DMET 電荷移動錯体の構造と物性; 日本化学会第85春季年会, 1PC-032 (2005); 20050326; 160702044

梅宮将充, 小林典仁, 宮坂等, 杉浦健一, 鈴木大地, 伊東裕, 黒田新一, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣; DMET 系電荷移動塩の構造と物性; 日本化学会第85春季年会, 1PC-031 (2005); 20050326; 160702047

大津英揮, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣; 長鎖アルキル基を導入した擬一次元ハロゲン架橋ニッケル錯体の合成と性質; 日本化学会第85春季年会, 2PB-078 (2005); 20050327; 160702040

小橋孝則, 梶原孝志, 高石慎也, 山下正廣, 伊藤翼, 壹岐伸彦, 宮野壮太郎; 正方形型四核錯体を鋳型とした QCA 錯体構築についての研究; 日本化学会第85春季年会, 2PB-019 (2005); 20050327; 160702043

金子行宏, 梶原孝志, 中野元裕, 高石慎也, 伊藤翼, 山下正廣, 野尻浩之, 小野祐樹, 小島憲道, 美藤正樹, 中澤康浩; Fe(II)-Fe(III) 交互配列単一次元鎖磁石の諸物性と, 外場による物性変化; 第55回錯体化学討論会 (新潟, 朱鷺メッセ), (2005); 20050921; 160702052

田中宏樹, 梶原孝志, 高石慎也, 金子行宏, 山下正廣; Fe(II)-Fe(III) 交互配列単一次元鎖磁石への置換基の導入とその効果; 第55回錯体化学討論会 (新潟, 朱鷺メッセ), (2005); 20050921; 160702053

小橋孝則, 梶原孝志, 高石慎也, 山下正廣, 伊藤翼, 壹岐伸彦; 正方形型四核錯体を鋳型とする QCA 構築ナノ錯体に向けての研究; 錯体化学討論会 (新潟, 朱鷺メッセ), (2005); 20050921; 160702054

Marilena Cimpoesu, 梶原孝志, 野尻浩之, 仲本亜季雄, 小島憲道, 高石慎也, 山下正廣; Synthesis and Magneto-Structural Analysis for a New Series of d-f Heterometallic Complexes; 第

55 回錯体化学討論会(新潟、朱鷺メッセ), (2005); 20050921; 160702055

高石慎也, 川上大輔, 梶原孝志, 山下正廣, 岸田英夫, 岡本博, 田中久暁, 丸本一弘, 伊藤裕, 黒田新一, 若林裕助; 擬一次元ハロゲン架橋 Pt 錯体 $[Pt(chxn)_2]I_2$ の電子構造; 第 55 回錯体化学討論会(錯体化学会, 新潟市), (2005); 20050921; 160702064

阿部悟志, 宮坂等, 杉浦健一; 新規多核オキシム錯体の構築と多次元構造を持つ単一次元鎖磁石の設計; 第 55 回錯体化学討論会(新潟県), PB065 (2005); 20050922; 160708011

高橋那緒, 宮坂等, 杉浦健一; Paddle-wheel 型 Ru₂ 錯体と TCNQ 系分子の多次元ネットワーク構造と電荷移動による長距離磁気秩序の発現; 第 55 回錯体化学討論会(新潟県), PB015 (2005); 20050922; 160708014

金子行宏, 梶原孝志, 中野元裕, 高石慎也, 伊藤翼, 山下正廣, 野尻浩之, 小野祐樹, 小島憲道, 美藤正樹, 中澤康浩; Fe(II)-Fe(III)交互配列単一次元鎖磁石の外場に応じた物性変化; 分子構造総合討論会(東京、タワーホール船堀), (2005); 20050927; 160702057

梅宮将充, 後藤真, 小林典仁, 宮坂等, 杉浦健一, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣, 渡邊大貴, 鈴木大地, 伊東裕, 黒田新一; 非対称ドナーと遷移金属アニオンからなる電荷移動塩の合成と物性に関する研究; 分子構造総合討論会 2005(東京), 1P026 (2005); 20050928; 160708010

小川雅志, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, 宮坂等, 中田一弥, 山下正廣; Mn₄ 核単分子磁石系における磁気相関の連続的制御; 日本物理学会第 61 回年次大会(日本物理学会, 松山市), (2006); 20060327; 160707023

高村 光仁, 高石 慎也, 梶原 孝志, 山下 正廣, 岸田 英夫, 岡本 博, 田中 久暁, 黒田 新一; 長鎖アルキルスルホコハク酸塩の導入による擬一次元ハロゲン架橋 Pd 錯体のバンドギャップ制御; 東京大学物性研究所短期研究会「有機物質のナノ電子物性」(東京大学物性研究所, 柏市), (2006); 20060424; 160702080

細田 深雪, 高石 慎也, 山下 正廣, 松崎 弘幸, 岡本 博; 非対称配位子を有する擬一次元ハロゲン架橋白金混合原子価錯体の合成と物性; 東京大学物性研究所短期研究会「有機物質のナノ電子物性」(東京大学物性研究所, 柏市), (2006); 20060424; 160702081

井口 弘章, 高石 慎也, 梶原 孝志, 山下 正廣, 松永 諭, 滝沢 孝一, 松崎 弘幸, 岸田 英夫, 岡本 博; 新規 MMX-Chain 錯体の電子状態~常温でのスピン・パイエルス状態の観測~; 東京大学物性研究所短期研究会「有機物質のナノ電子物性」(東京大学物性研究所, 柏市), (2006); 20060424; 160702082

梶原孝志; スルホニルカリックスアレーンを集光アンテナとする希土類錯体の発光挙動の解釈; 第 19 回配位化合物の光化学討論会, つくば市, (2006); 20060803; 160702142

阿部悟志, 宮坂等, 杉浦健一, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣; Mn₂ Cu S=7/2 強磁性単一次元鎖磁石; 第56回錯体化学討論会(錯体化学会, 広島), (2006); 20060916; 160702091

金子行宏, 梶原孝志, 山根久典, 高石慎也, 山下正廣; Fe(II)-Fe(III) 単一次元鎖磁石における溶媒吸脱着の磁性に与える効果; 第56回錯体化学討論会(錯体化学会, 広島), (2006); 20060916; 160702093

高橋那緒, 宮坂等; Paddlewheel 型ルテニウム二核錯体と TCNQ 誘導体からなる電荷移動二次元層状化合物の磁気挙動; 第56回錯体化学討論会(錯体化学会, 広島), (2006); 20060916; 160702100

斎藤麻優美, 宮坂等; フェリ磁性単一次元鎖磁石における磁化緩和ダイナミクスの解明; 第56回錯体化学討論会(錯体化学会, 広島), (2006); 20060916; 160702102

西山忍, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣, 松崎弘幸, 岡本博; 擬一次元ハロゲン架橋 Ni 錯体

の同位体効果; 第 56 回錯体化学討論会(錯体化学会、広島市), (2006); 20060916; 160702103

田中宏樹, 梶原孝志, 金子行宏, 高石慎也, 山下正廣; Fe(II)-Fe(III) 交互配列単一次元鎖磁石への置換基導入による磁性の結晶溶媒依存性の解決; 第 56 回錯体化学討論会(錯体化学会、広島市), (2006); 20060916; 160702107

CIMPOESU F., Marilena, 梶原孝志, 野尻浩之, 宮坂 等, 山下正廣; Ligand Field Driven Magnetic Anisotropy in New Mn(III) Complexes; 第56回錯体化学討論会(錯体化学会、広島), (2006); 20060916; 160702116

森本正和, 入江正浩, 高石慎也, 梶原孝志, 宮坂等, 山下正廣; マンガン四核単分子磁石のフォトクロミック配位子による集積化; 第 56 回錯体化学討論会(錯体化学会、広島), (2006); 20060917; 160702097

井口 弘章, 高石 慎也, 梶原 孝志, 宮坂 等, 山下 正廣, 松永 諭, 滝沢 孝一, 松崎 弘幸, 岸田 英夫, 岡本 博; 二元系カウンターカチオンが生み出す MMX-Chain 錯体の新電子相; 第 56 回錯体化学討論会(錯体化学会、広島市), (2006); 20060917; 160702099

小森田裕貴, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, A. Millan, F. Palacio, and N.Silva; 磁性ナノ粒子 γ -Fe₂O₃ における表面構造の圧力効果; 日本物理学会春季大会 2007. 3月18-21日 in 鹿児島市, (2007); 20070318; 160707032

田尻恭之, 湯川和哉, 原園学, 北村巧, 出口博之, 古曳重美, 美藤正樹, 高木精志, 津田健治, 村上洋一, 香野淳; メソ多孔体 SBA-15 中の La_{1-x}Sr_xMnO₃ ナノスケール結晶における特異な磁気相図; 日本物理学会春季大会 (鹿児島市), 18aPS-24 (2007); 20070318; 160707037

東誠晃, 出口博之, 川上勝之, 山本真里, 美藤正樹, 高木精志, 岸根順一郎; 一次元ハイゼンベルグ強磁性鎖 CHAC の 1H-NMR; 日本物理学会春季大会 (鹿児島市), 18aPS-101 (2007); 20070318; 160707038

CIMPOESU F., Marilena, 梶原 孝志, 片桐 健介, 長谷川 美貴, CIMPOESU, Fanica, 山下正廣; カリックスアレーン錯体における励起状態の考察; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会, 大阪), (2007); 20070325; 160702121

松田 佳久, 梶原 孝志, 金子 行宏, 山下 正廣; 炭酸架橋ルテニウム二核錯体を構築素子とする分子磁性体; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会, 大阪), (2007); 20070325; 160702123

呉 哈申, 高石 慎也, 梶原 孝志, 宮坂 等, 山下 正廣; 擬一次元ハロゲン架橋 Pd, Pt 錯体における重水素置換効果; 第 87 回日本化学会春季年会(日本化学会, 大阪), (2007); 20070325; 160702125

井口弘章, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣, 松崎弘幸, 岡本博, 田中久暁, 黒田新一; MMX-Chain 錯体の電子状態制御; 第 1 回分子科学討論会(仙台), (2007); 20070917; 160702169

北村巧, 原園学, 田尻恭之, 出口博之, 古曳重美, 美藤正樹, 高木精志, 香野淳; メソ多孔体 SBA-15 中に合成された NdMnO₃ ナノ結晶の磁性; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070921; 160707040

原園学, 北村巧, 田尻恭之, 出口博之, 古曳重美, 美藤正樹, 高木精志, 香野淳; メソ多孔体 SBA-15 中に合成された BiMnO₃ ナノ結晶の磁性; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070921; 160707041

小森田裕貴, N.J.O.Silva, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, V. de Zea Bermudez, F. Palacio, V. S. Amaral, and L. D. Carlos; Ferrihydrite 系磁性ナノ粒子の磁気特性における圧力効果; 日本物理学会第62回年次大会(日

本物理学会 北海道大学), (2007); 20070922; 160707039

東誠晃, 木村梨紗, 川上勝之, 岸根順一郎, 出口博之, 美藤正樹, 宮坂等, 山下正廣; MnIII-NiII 系フェリ磁性単次元鎖の緩和型ダイナミクス; 日本物理学会第62回年次大会(日本物理学会 北海道大学), (2007); 20070922; 160707042

平賀広貴, 宮坂等, 梶原孝志, 高石慎也, 山下正廣; 分子性伝導体と単分子磁石からなる複合機能錯体の合成と物性: 軸配位した分子性伝導体と Mn サレン系二量体からなる新規電気伝導性単分子磁石; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070925; 160702166

細田深雪, 高石慎也, 山下正廣, 田中久暁, 黒田新一, 北河康隆, 山口兆; ドナー・アクセプターからなる一次元細孔を有する新規電荷移動錯体の合成と物性; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070926; 160702167

川上大輔, 高石慎也, 梶原孝志, 宮坂等, 山下正廣; 新規ラダー型 MX 錯体の構造及び電子状態制御; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070926; 160702168

井口弘章, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣, 松崎弘幸, 岡本博, 田中久暁, 黒田新一; MMX-Chain 錯体の新しい電子状態と発現機構の考; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070926; 160702170

本川菜津子, 高石慎也, 梶原孝志, 宮坂等, 山下正廣; Co(II) 異方性ユニットを有する一次元スピニ集積体の開発; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070926; 160702171

小山知美, 松永諭, 高石慎也, 梶原孝志, 宮坂等, 山下正廣; Paddlewheel 型 Ru 二核錯体と TCNQ 系アクセプターからなるラダー型電荷移動錯体の構造と性質; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070926; 160702174

今村啓太, 高石慎也, 山下正廣; 長鎖アルキル基の導入による擬一次元ハロゲン架橋金属錯体の薄膜化; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070926; 160702175

高山華梨, 平賀広貴, 宮坂等, 梶原孝志, 高石慎也, 山下正廣; Mn(III) サレン系錯体と TCNQ アニオンラジカルからなる集積体の合成と時期的性質; 第 57 回錯体化学討論会, (2007); 20070926; 160702176

〈国際〉

M.Yamashita, T.Manabe, H.Kishida, H.Matsuzaki, H.Okamoto, and Y.Tokura; Gigantic optical nonlinearity in mott-hubbard nano-wires; 5th International Topical Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic & Inorganic Nanostructures, ベニス, イタリア), (2003); 20030211; 160702001

Shinya Takaishi, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hideo Kishida, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Kazuhiro Marumoto, Hiroshi Ito, and Shin-ichi Kuroda; Syntheses and physical properties of novel quasi-one-dimensional halogen-bridged Ni complex $[\text{NiL}_2\text{Br}]\text{Br}_2(\text{L:pn,bn})$; International Conference on Synthetic Metals 2004 (Wollongong, Australia), (2004); 20040627; 160702030

松崎弘幸, 藤田渉, 阿波賀邦夫, 岡本博; PHOTOINDUCED PHASE TRANSITION IN AN ORGANIC RADICAL CRYSTAL, 1,3,5-TRITHIA-2,4,6-TRIAZAPENTALENYL (TTTA); International Conference on Synthetic Metals 2004 (Wollongong, Australia), (2004); 20040627; 160702031

Hiroyuki Deguchi, Hayato Minamizaki, Shigeki Tanaka, Tomoya Watanabe, Takayuki Tajiri, Masaki Mito, Seishi Takagi, Hitoshi Miyasaka, and Masahiro Yamashita; Glauber Dynamics in a Single-Chain Magnet Studied by ^{19}F -NMR; The IXth International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2004), PA-099 (2004); 20041005; 160707001

Yukihiro Kaneko, Takashi Kajiwara, Motohiro Nakano, Shinya Takaishi, Tasuku Ito, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Nojiri, Yuuki Ono, and Norimichi Kojima; Photo-induced switching of magnetization in a single chain magnet; PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, (2005); 20051215; 160702058

Takanori Kobashi, Takashi Kajiwara, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Tasuku Ito, and Nobuhiko Iki; The design of nano-complexes acting as candidates for Molecular Quantum-dot Cellular Automata; PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, (2005); 20051215; 160702059

Kensuke Katagiri, Takashi Kajiwara, Marilena Cimpoesu, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Tasuku Ito, Nobuhiko Iki, and Takayuki Horiuchi; Structures and photophysical properties of lanthanoid complexes supported by a calixarene derivative; PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, (2005); 20051215; 160702060

Takashi Kajiwara, Motohiro Nakano, Yukihiro Kaneko, Shinya Takaishi, Tasuku Ito, Masahiro Yamashita, Asako Igashira-Kamiyama, Hiroyuki Nojiri, Yuuki Ono, and Norimichi Kojima; A novel single-chain quantum magnet formed by a twisted arrangement of ions with easy-plane magnetic anisotropy; PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, (2005); 20051215; 160702061

Hiroki Tanaka, Takashi Kajiwara, Shinya Takaishi, Yukihiro Kaneko, Tasuku Ito, Masahiro Yamashita, and Asako Igashira-Kamiyama; Synthesis and properties of a novel single chain magnet Co(II)-Cu(II) alternating complex; PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, (2005); 20051215; 160702062

Marilena Cimpoesu, Takashi Kajiwara, Hiroyuki Nojiri, Shinya Takaishi, and Masahiro Yamashita; Tuning the single molecule magnet behavior in a new series of d-f heterometallic complexes. Synthesis and magneto-structural analysis.; PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, (2005); 20051215; 160702063

Hitoshi Miyasaka, Nao Takahashi, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, and Ken-ichi Sugiura; Two-dimensional network compound of Ru₂ paddlewheel-type unit and TCNQ exhibiting a long-range magnetic order; PACIFICHEM2005, (2005); 20051216; 160708013

Hitoshi Miyasaka, Ayumi Saitoh, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clerac; A family of Mn₂Ni single-chain magnet with new Ni oximate building blocks; PACIFICHEM2005, (2005); 20051216; 160708016

Hitoshi Miyasaka, Satoshi Abe, and Ken-ichi Sugiura; Design of one-dimensional magnetic chains restrained by hydrogen bonds; PACIFICHEM2005, (2005); 20051216; 160708019

高石慎也, 梶原 孝志, 宮坂等, 山下 正廣, 高見知秀; Visualization of the local electronic states in quasi-one-dimensional halogen-bridged Ni-Pd mixed metal compounds by STM.; The International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2006) (Dublin,Ireland), (2006); 20060702; 160702094

川上大輔, 山下正廣, 高石慎也, 梶原孝志, 宮坂等, 松永諭, 杉浦健一, 松崎弘幸, 岸田英夫, 岡本博, 若林裕助, 澤博; Syntheses, Structures and Optical Properties of Halogen-Bridged Two-Leg Ladder Platinum Complexes; The International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2006)(Dublin,Ireland), (2006); 20060703; 160702104

井口 弘章, 高石 慎也, 梶原 孝志, 宮坂 等, 山下 正廣, 松永 諭, 滝沢 孝一, 松崎 弘幸, 岸田 英夫, 岡本 博; Controlling the charge-ordering states of MMX chain compounds by the counter-cation; The International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2006)(Dublin,Ireland), (2006); 20060706; 160702098

CIMPOESU F.,Marilena ·T. Kajiwara, H. Nojiri, 小島憲道, and M. Yamashita; Binuclear

- Fe(III)Ln(III) Single Molecule Magnets.; The 10th international conference on molecule-based magnets (Victoria, CANADA) , (2006); 20060813; 160702114
- L. Maretti, CIMPOESU F., Marilena, F. CIMPOESU, S. Yamaguchi, A. Caneschi, L.K. Thompson, J.C.Scaiano; Spin Coupling in the Supramolecular Structures of new quinoline- TEMPO Complexes; The 10th international conference on molecule-based magnets (Victoria, CANADA) , (2006); 20060813; 160702115
- T. Kajiwara, Y. Kaneko, S. Takaishi, M. Yamashita, M. Nakano, and N. Kojima; A new single-chain magnet system formed by a twisted arrangement of easy-plane magnetic anisotropy; The 10th international conference on molecule-based magnets(Victoria,CANADA), (2006); 20060814; 160702144
- 金子行宏, 梶原孝志, 中野元裕, 小島憲道, 中澤康浩, 山下智士, 渡辺功雄, 高石慎也, 山下正廣; Investigation of the spin ground state in a single-chain magnet formed by a twisted X-Y system; The 10th international conference on molecule-based magnets (Victoria, CANADA) , (2006); 20060816; 160702092
- 田中宏樹, 梶原孝志, 金子行宏, 高石慎也, 山下正廣; Substitution Effect for the Fe(II)-Fe(III) Alternating Single-Chain Magnet; Fe(II)-Fe(III); The 10th international conference on molecular-based magnets(Victoria,CANADA), (2006); 20060816; 160702106
- 平賀広貴, 宮坂等, 高石慎也, 梶原孝志, 山下正廣, 野尻浩之, 大島勇吾, 美藤正樹; First Conductivity-Hybridized Single-Molecule-Magnets: Their Syntheses, Magnetism and Conductivity; The 10th international conference on molecular-based magnets(Victoria,CANADA), (2006); 20060817; 160702108
- 斎藤麻優美, 宮坂等; Finite-size effect in a MnIIINiII ferrimagnetic-type Single-Chain Magnet: Probing on magnetic divide by doping of diamagnetic units; nternational Conference on Molecular Magnetism 2006 (Victoria, Canada), (2006); 20060818; 160702101
- Hitoshi Miyasaka; Antiferromagnetic Chain of ST = 4 Single-Molecule Magnets: Evidence for Its Single-Chain Magnet Behavior by a Comparison with the SMM Unit and Related SCMs; International Conference on Molecular Magnetism 2006 (Victoria, Canada), (2006); 20060818; 160702111
- M. Ogawa, M. Mito, and T. Tajiri; Pressure effects on Mn⁴ single-molecule magnet with two-dimensional correlation; International Conference on Magnetism 2006 (Aug. 20-25, 2006 in 京都), (2006); 20060822; 160707027
- Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. Millan, and F. Palacio; Pressure effects on γ -Fe₂O₃ nanoparticles; International Conference on Magnetism 2006 (Aug. 20-25, 2006 in 京都), (2006); 20060824; 160707028
- J. Yamada, K. Irie, M. Mito, H. Deguchi, and S. Takagi; Development of SQUID-VCM magnetic measurement system under pressure; International Conference on Magnetism 2006 (Aug. 20-25, 2006 in 京都), (2006); 20060824; 160707029
- T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, and N. Iki; Luminescent Lanthanide Complexes Constructed with a Tunable Antenna p-tert-Butylsulfonylcalix[4]arene; 6th International Conference on f-elements, Wroclaw, Poland, (2006); 20060908; 160702141
- Masakazu Morimoto, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, and Masahiro Irie; One-Dimensional Single-Molecule Magnet Coordination Polymer with Photochromic Ligands; SPS/DST Asia Academic Seminar on Molecular and Supramolecular

Materials with Designed Functions (National Chemical Laboratory, Pune, India), (2007); 20070224; 160702147

Yugo Ohshima; Evaluation of the exchange couplings in the Spin-Polyhedron system by ESR; ISSP workshop :New Developments in ESR of Strongly Correlated Systems, (2007); 20070521; 160706019

T. Sakai; Field-induced incommensurate order in quasi-1D quantum spin system: Bose-Einstein condensation and possible supersolid of magnons; 23rd International Conference on Statistical Physics, (2007); 20070709; 160704066

Y. Ohtsuka; Numerical study of finite-temperature phase transitions and physical properties of quasi-one-dimensional molecular conductors; The 2007 International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and ferromagnets, (2007); 20070928; 160704070

(4)特許出願

①国内出願 (4 件)

1.

発明の名称:擬一次元ハロゲン架橋金属錯体結晶を用いた分子固定基板

発明者:高見知秀、山下正廣、杉浦健一、高石慎也

出願人(持分比率):ヴィジョンアーツ株式会社(50%)、独立行政法人 科学技術振興機構(50%)、学校法人 東京都立大学(0%)

出願日:2004年2月26日

出願番号:特願2004-50964

2.

発明の名称:ナノワイヤー白金混合原子価錯体のヴェーボクロミズムを用いた磁気マルチセンサー

発明者:山下正廣、岡本博、高石慎也、岸田英雄、松崎弘幸

出願人(持分比率):(独) 科学技術振興機構(100%)

出願日:2004年6月14日

出願番号:特願2004-265394

3.

発明の名称:一次元モット絶縁体、一次元モット絶縁体薄膜及びそれらの製造方法

発明者:山下正廣、岡本博、大津英揮、松崎弘幸、田尾祥一、宮越達三、高石慎也

出願人:独立行政法人科学技術振興機構

出願日:2006年03月24日

出願番号:特願2006-082966

4.

発明の名称:磁気特性測定方法及びシステム

発明者:美藤正樹、入江邦彦、山田隼平、出口博之、高木精志

出願人(持分比率):九州工業大学(100%)

出願日:2006年9月26日

出願番号:特願2006-259977

②海外出願 (1 件)

1.

発明の名称: Magnetic Characteristics Measuring Method and System

発明者: M. Mito, K. Irie, J. Yamada, H. Deguchi, S. Takagi

出願人(持分比率): Kyushu Institute of Technology(100%)

出願日: 2007年3月29日

出願番号: US-KIT-01191 (上記特許の米国出願)

(5)受賞等

①受賞

受賞者: 山下正廣

賞の名称: 日本化学会学術賞

タイトル: 強相関電子系ナノワイヤー金属錯体の創製と物性に関する研究

受賞日: 2005. 3. 28

授賞団体名: 日本化学会

受賞者: 宮坂 等

賞の名称: 若手科学者賞

タイトル: 固体磁性分野における単次元鎖磁石の創出と磁気挙動の研究

受賞日: 2006. 4. 11

授賞団体名: 文部科学省

受賞者: 片桐 健介

賞の名称: 配位化合物の光化学討論会 ポスター賞優秀賞

タイトル: スルホニルカリックスアレーンを集光アンテナとする希土類錯体の発光挙動の解釈

受賞日: 2006.8.3

授賞団体名: 光化学協会 日本化学会 錯体化学会 複合系の光機能研究会

受賞者: 金子 行宏

賞の名称: 錯体化学討論会 ポスター賞

タイトル: Fe(II)-Fe(III)単次元鎖磁石における溶媒吸脱着の磁性に与える効果

受賞日: 2006.9.16

授賞団体名: 錯体化学会

受賞者: 阿部 悟志

賞の名称: 錯体化学討論会 ポスター賞

タイトル: $Mn_2Cu S = 7/2$ 強磁性単次元鎖磁石

受賞日: 2006.9.16

授賞団体名: 錯体化学会

受賞者: 梶原 孝志

賞の名称: 錯体化学奨励賞

タイトル: 磁化容易面ねじれ配向により形成された Fe(II)-Fe(III)単次元鎖磁石

受賞日: 2006. 9. 16

授賞団体名: 錯体化学会

受賞者：山下 正廣

賞の名称： JPSJ Papers of Editor' s Choice Archive

タイトル： Ultrafast Photoconversion from Charge Density Wave State to Mott-Hubbard State in One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard System of Br-Bridged Pd Compound

受賞日：2007.1.10

授賞団体名：Journal of the Physical Society of Japan

受賞者：藤沼 尚洋

賞の名称：H18年度 荻野博・和子奨学賞

受賞日：2007.3.12

授賞団体名：東北大学

②新聞報道

該当なし

③その他

該当なし

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2004.2.12	第一回山下 CREST 研究会「量子スピン系ナノ分子磁石の創製」	東京都立大学国際交流会館中会議室	30	研究チーム主催ワークショップ
2004.10.4	山下チーム CREST ワークショップ	つくば市	120	単核単分子磁石、光誘起単分子磁石、巨大環状単分子磁石、単次元鎖磁石など多彩な化合物群が新たに合成報告され、実験、理論家とともにこの分野の将来性について実りある討論を行った。
2005.5.21-5.22	量子スピン系ナノ分子磁石の創製	東北大学理学部化学 COE 会議室	12	これまでの研究の進展状況と今後の研究の進め方について討論した。
2006.3.11-3.13	International Conference Single-Molecule Quantum Magnets and Single-Chain Quantum Magnets -New Generation of Quantum Nano-Magnets-	岡崎ニューグランドホテル	70	「分子磁性物質」の中でも「単分子量子磁石」や「単次元鎖量子磁石」はごく最近になって合成され、ナノテクノロジー、ナノサイエンスを背景に世界中で注目され盛んに研究されるようになってきた分野である。物性的には量子トンネル現象、量子干渉効果などの興味ある物

				性が観測され、また応用面からも次世代の磁気素子や量子コンピュータ素子として興味が持たれている分野である。JST 山下チームではこの分野の研究を世界的にリードしており、世界の研究者と最新の研究成果について議論するために国際会議を開催した。
2006.4.27	月例講演会「金属錯体から分子磁性体をつくる」	東北大学理学部化学COE 会議室	25	大川尚士名誉教授（九州大）をお招きして最近の分子性磁石の進展や今後の展望について意見を交換した。
2006.5.24	月例講演会「Single-Molecule Magnets」	東北大学理学部化学COE 会議室	27	David N. Hendrickson 教授（カリフォルニア大）をお招きして単分子量子磁石に関する研究の方向性や化合物の合成戦略についての打ち合わせをした。
2006.5.27	月例講演会「Tuning the Reactivity and Coordination Limits of Open Geodesic Polyarenes」	東北大学理学部総合棟204 号室	26	Marina A. Petrukhina 博士（アルバニー大）をお招きして単一次磁石研究の方向性や展開について討論した。
2006.7.20	一次元量子スピン系の中性子非弾性散乱実験に関する打ち合わせ	東北大学理学部化学錯体化学研究室	12	伊藤晋一助教授（高エネ研）をお招きして中性子非弾性散乱測定の可能性、条件、時期、成果について議論を行った。
2006.10.14	単一次元磁性体の物理的解釈の打ち合せ	東北大学理学部化学錯体化学研究室	15	利根川孝教授（福井工大）をお招きして単一次元鎖磁石の一次元混合スピン系についての量子論を検討するため研究会を行った。
2007.3.3	月例講演会「Dye-Sensitised Solar Cells with Ru and Pt Dyes」	東北大学理学部化学COE 会議室	25	Robertson 博士（エジンバラ大）をお招きして伝導性と磁性の共存する金属錯体の最前線について講演していただき、議論した。
2007.3.13	月例講演会「Towards multi-properties materials: Spin crossover and Conductivity in Ni(dmit) ₂ based	東北大学理学部化学COE 会議室	26	Faulmann 博士（CNRS フランス）をお招きして伝導性のスピncrossオーバー錯体についての世界の最前線についての講演をしていただきその後議論

	complexes]			を行った。
2007.4.13	月例講演会 「Communicating Electrons: π - π , π -d in Molecular Materials	東北大学 理学部化学 COE第2会 議室	28	Mohamedally Kurmoo 教授 をお招きして、金属錯体を 構築素子とするマテリア ル創出を目指し、電導性・ 磁性、およびそれらの多重 機能性の研究展開につい ての講演をしていただき、 今回来日の機会に、最近の 研究動向や先生の最新の 研究成果をお話いただいた。

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

- 科学研究費補助金
- 特定領域研究
- 各種財団等補助金

(2)実用化に向けた展開

今のところなし

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(1)領域内の活動とその効果

特になし

(2)領域横断的活動とその効果

特になし

10 研究成果の今後の貢献について

(1)科学技術の進歩が期待される成果

- 導電性単分子磁石(単分子磁石のブロッキング温度まで導電性が保たれた系の開発がカギ)
- 単分子磁石の光スイッチ(量子トンネル効果の ON/OFF に期待)

(2)社会・経済の発展が期待される成果

すぐに応用につながる成果はない。

11 結び

申請時には「単一次元鎖磁石」と「環状磁石」を研究対象としていたが、その後の研究進展と物理系メンバーの参加により幅広い意見交換により、最終的には「単分子磁石を架橋基で連結した1次元、2次元および3次元ナノドット・ネットワーク磁石」や「伝導性単分子磁石」や「光スイッチング機能を有する単分子磁石」など予想以上の化合物の開発へと展開できた。また、“単分子磁石をナノドットとする連結系は、従来のネットワーク化合物には見られない斬新な興味がある”という新しい物質群の創製に向けた独自の概念を提案することができたことは、このプロジェクトの大きな成果である。「単一次元鎖磁石」は世界中でこれまでに15例の報告がある中で我々のグループはそのうちの10例を報告して

おり世界をリードしている。「ナノドット・ネットワーク磁石」や「伝導性単分子磁石」や「光スイッチング単分子磁石」は我々が世界で初めて報告したものである。これらの物理現象を様々な手法により明らかにしているプロジェクトは、世界で我々だけであり、今や世界の手本となっている。物性測定においても初期段階であるが興味深い結果も出ている。理論解析も含めて CREST 期間中にもっと進めるべきであった。また、応用を志向した研究も進めるべきであったが、基礎研究でタイムアップとなってしまった点は否めない。今後の課題は、1) これらの新しいタイプの分子性磁石の理論的な解析、2) 磁化緩和や量子現象の外場応答によるスイッチ機構の開発、である。次の興味は、“現象の制御”に移ると予想する。例えばスピン偏極 STM など局所磁場によるマイクロ制御など有効な方法を我々の系に適用することにより応用の端緒をつかむことができるだろう。また、光応答性を付与し、光で超常磁性の ON/OFF を制御できれば、メモリー機能や量子トンネルを使った量子ゲート制御を実現できる可能性がある。いずれにしても今回の CREST に採択していただいたおかげで、この分野で世界をリードすることができ、今後の我々の研究の方向性も見えてきており、更なる展開が期待される。このような機会を与えていただいた科学技術振興機構に山下チーム一同感謝したい。



山下チーム（2005年東北大学にて）