

「新機能創出を目指した分子技術の構築」  
平成 24 年度採択研究代表者

H25 年度  
実績報告

山下 正廣

東北大学 大学院理学研究科  
教授

分子技術による単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス創成

## § 1. 研究実施体制

(1)「山下」グループ(東北大学)

- ① 研究代表者:山下 正廣 (東北大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目  
・分子技術をもちいた機能性単分子量子磁石の合成と物質特性の評価

(2)「米田」グループ(東北大学)

- ① 主たる共同研究者:米田 忠弘 (東北大学多元物質科学研究所、教授)
- ② 研究項目  
・STM を用いた単分子量子磁石の単分子メモリー・分子スピントロニクス展開

(3)「北河」グループ(大阪大学)

- ① 主たる共同研究者:北河 康隆 (大阪大学大学院理学研究科、助教)
- ② 研究項目  
・単分子量子磁石の構造・電子状態・物性の量子化学計算

(4)「白石」グループ(京都大学)

- ① 主たる共同研究者:白石誠司 (京都大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目  
・TbPc2 系分子磁石をスピン源とした分子スピン素子の実験

## § 2. 研究実施の概要

本年度は、単分子磁石のランタノイドイオン間に働く磁気双極子相互作用が磁化緩和時間に与える影響を調べた。まず、同じ配位環境にある、Dy 二核錯体と Dy 単核錯体を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果これらは等構造であり、それぞれの Dy イオンは同じ配位環境下にあることがわかる。磁気測定の結果、Dy 二核錯体では二つの Dy イオン間に強磁性的相互作用が働いているが、Dy 単核錯体は単核錯体であり分子間距離が十分離れていることから、分子内・分子間の磁気相互作用は無視できる。磁化緩和挙動を調べたところ、どちらの錯体も単緩和挙動を示し、10 K 以下で温度に依存しないトンネル磁化緩和挙動を示した。この時の磁化緩和時間を比較すると、Dy 二核錯体は Dy 単核錯体に対して一桁遅くなっていることがわかった。これは、単純に分子内磁気相互作用の有無が、磁化緩和時間に影響していると考えられる。また、Tb 四核錯体を合成し、Tb 間に働く相互作用について調べた。この分子は、分子内強磁性的相互作用を示す Tb 二核錯体が、配位子を介して弱い分子内強磁性的相互作用で結合している。この分子の磁化緩和時間や、磁化緩和過程が、分子内強磁性的相互作用を示す Tb 二核錯体と非常に良く似ていた。つまり、ランタノイドイオン間の磁気相互作用を利用することは、磁化緩和時間を制御することにつながり、SMM 特性の設計や向上に重要であると考えられる。以上の結果は、国内外会議および論文発表している。

また、Tb<sup>3+</sup>イオン含有ダブルデッカー型フタロシアニン錯体(TbPc<sub>2</sub>)の f 電子と π 電子との量子化学研究に基づく磁氣的相互作用の解明を行った。その結果、f-π の磁氣的相互作用は弱いながらも強磁性的である事が明らかとなった。また、スピン密度解析の結果、強磁性的相互作用はスピン分極効果である事がわかった。f-π 相互作用に関しては、国内会議で口頭発表を行い、Tb<sup>3+</sup>イオン含有ダブルデッカー型フタロシアニン錯体の分子構造に関しては論文発表を行った。今後は、類似錯体においても同様の検証を進めるとともに、分子構造と磁氣的相互作用の関係をより詳細に明らかにし、物性のシミュレーションへとつなげる予定である。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 【山下グループ】

##### 論文詳細情報(国内)

該当なし

##### 論文詳細情報(国際)

1

R. Ishikawa, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Crystal Structure and Magnetic Properties of A Dinuclear Iron(III) Complex with A Face-to-Face Encounter Bis(Salen)-Type Ligand", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 716-719(2013). (DOI: 10.1002/ejic.201200914)

2

Luca Pilia, Elisa Sessini, Flavia Artizzu, Masahiro Yamashita, Angela Serpe, Kazuya Kubo, Hiroshi Ito, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Jun-ichi Yamada, Paola Deplano, Carlos J. Gómez-García, and Maria Laura Mercuri, "New BDH-TTP/[MIII(C5O5)3]3-(M=Fe, Ga) Isostructural Molecular Metal", *Inorg. Chem.*, 52, 423-430(2013). (DOI: 10.1021/ic302234j)

3

M. Ren, D. Pinlowicz, M. Yoon, K. Kim, L. -M. Zheng, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Dy(III) Single-Ion Magnet Showing Extreme Sensitivity to (de)hydration", *Inorg. Chem.*, 52, 8342-8348(2013). (DOI:10.1021/ic400430q)

4

M. Shin, S. Takaishi, S. Kumagai, Y. Ueda, B. K. Breedlove, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Wakabayashi, and M. Yamashita, "Smallest Optical Gap for Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Platinum Compounds via Chemical Pressure", *Dalton Trans.*, 42, 6277-6280(2013). (DOI: 10.1039/C3DT32890B)

5

R. Ishikawa, R. Miyamoto, H. Noyori, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Slow Relaxation of the Magnetization of an MnIII Single-Ion, *Inorg. Chem.*, 52, 8300-8302(2013). (DOI:10.1021/ic401351w)

6

R. Ishikawa, M. Nakano, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Discrete Cyano-Bridged Heterodinuclear Complexes Composed of MnIII(Salen)-Type Complex and MIII(CN)6 Anion (MIII=Fe, Mn, and Cr)", *Polyhedron (Invited)*, 64, 346-351(2013). (DOI:10.1016/j.poly.2013.06.012)

7

M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, and M. Enders, "Combined NMR Analysis of Huge residual Dipolar Couplings and Pseudocontact Shifts in Terbium(III)-Phthalocyaninato Single-Molecule Magnets, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 14349(2013). (DOI: 10.1021/ja4069485)

8

K. Maruyama, J. Li, W. Takahashi, S. Hotta, S. Takaishi, and M. Yamashita, "Fabrication of one-dimensional grating structure on organic single-crystal surface, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 02BC19-1-4(2013). (DOI: 10.7567/JJAP.53.02BC19)

9

H. Iguchi, S. Takaishi, D. Jiang, J. Xie, M. Yamashita, A. Uchida, and H. Kawaji, "Negative Differential Resistance in MX- and MMX-Type Iodide-Bridged Platinum Complexes, *Inorg. Chem.*, 52, 13812-13814(2013). (DOI: 10.1021/ic402277x)

10

Shinya Takaishi, Mami Hada, Nozomi Ishihara, Brian K. Breedlove, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, "Coordination mode-tuned stacking motif in alkali metal salts of Ni(pdt)<sub>2</sub> complexes (pdt = 2,3-pyrazinedithiol) and its physical properties", *Polyhedron*, vol. 52, pp. 333-338, 2013. (DOI: 10.1016/j.poly.2012.09.014)

11

W. -X. Zhang, R. Ishikawa, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Single-Chain Magnets: Beyond the Glauber Model", *RSC Advances*, 3, 3772-3798(2013). (DOI: 10.1039/C2RA22675H)

12

Keiichi Katoh, Rina Asano, Akira Miura, Yoji Horii, Takaumi Morita, Brian K. Breedlove Masahiro Yamashita, "Effect of f-f interactions on quantum tunneling of the magnetization: mono- and dinuclear Dy(III) phthalocyaninato triple-decker single-molecule magnets with the same octacoordination environment", *Dalton Transactions*, (in press). (DOI: 10.1039/c4dt00042k)

13

Takaumi Morita, Keiichi Katoh, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, "Controlling the Dipole-Dipole Interactions between Terbium(III) Phthalocyaninato Triple-Decker Moieties through Spatial Control Using a Fused Phthalocyaninato Ligand", *Inorganic Chemistry*, 52, pp13555-13561, 2013. (DOI: 10.1021/ic4020459)

14

Marko Damjanovic, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, Markus Enders, "Combined NMR Analysis of Huge Residual Dipolar Couplings and Pseudocontact Shifts in Terbium(III)- Phthalocyaninato Single Molecule Magnets", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, pp14349-14358, 2013. (DOI: 10.1021/ja4069485)

15

H. Iguchi, S. Takaishi, and M. Yamashita, "Recent Progress in MMX-Chain Complexes: Unique Electronic States and Characteristics Developed by Introducing Binary Counterions", Chem. Lett., Highlight Review(Invited), 43, 69-79, 2014. (DOI: 10.1246/cl.130961)

16

Tadahiro Komeda, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, "Double-decker phthalocyanine complex: Scanning tunneling microscopy study of film formation and spin properties", Progress in Surface Science, Elsevier, (in press) (DOI: 10.1016/j.progsurf.2014.03.001)

17

H. Iguchi, A. Nafady, S. Takaishi, M. Yamashita, and A. M. Bond, "Solid-State Electrochemistry of Semiconducting MMX-Type Diplatinum-Iodide Chain Complexes, Inorg. Chem., accepted(2014). (DOI: 10.1021/ic402980t)

## 【米田グループ】

### 論文詳細情報(国内)

該当なし

### 論文詳細情報(国際)

1

Tadahiro Komeda, Keiichi Katoh and Masahiro Yamashita, Double-decker phthalocyanine complex: Scanning tunneling microscopy study of film formation and spin properties, Prog. Surf. Sci. (in press) (DOI 10.1016/j.progsurf.2014.03.001)

2

Abdur Rahim, Jie Liu, Syed Mohammad Fakruddin Shahed, and Tadahiro Komeda, Metal "Electrode Formation on Organic Film Using Xe-Buffer-Layer-Assisted Deposition for Efficient Measurement of Inelastic Tunneling Spectroscopy", Applied Physics Express 6, 105201-1, 2013 (DOI: 10.7567/APEX.6.105201)

3

Tomo Hasegawa, Syed Mohammad Fakruddin Shahed, Yasuyuki Sainoo, Atsushi Beniya, Noritake Isomura, Yoshihide Watanabe, and Tadahiro Komeda, "Epitaxial growth of CeO<sub>2</sub>(111) film on Ru(0001): Scanning tunneling microscopy (STM) and x-ray photoemission spectroscopy (XPS) study", THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 140, 044711, 2014, (DOI:10.1063/1.4849595)

4

I. I. Rzeźnicka, H. Horino, A. Morita, , N. Kikkawa, S. Sakaguchi, S. Takahashi, T. Komeda, H. Fukumura, T. Yamada, M. Kawai  
"Tip-enhanced Raman spectroscopy of 4, 4'-bipyridine and 4,4'-bipyridine N, N'-dioxide

adsorbed on gold thin films” Surf.Sci. 617, 1-9, 2013 (DOI:10.1016/j.susc.2013.08.010)

**【北河グループ】**

論文詳細情報(国内)

該当なし

論文詳細情報(国際)

1

Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, “DFT and DFT-D studies on molecular structure of doubledecker phthalocyaninato-terbium(III) complex”, Mol. Phys., vol. 112, Iss. 7, pp. 995-1001, 2014 (DOI:10.1080/00268976.2013.825341).

**【白石グループ】**

論文詳細情報(国内)

該当なし

論文詳細情報(国際)

該当なし