

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 超分子ラジカル結晶における磁気的雙安定特性

2. 研究代表者： 阿波賀 邦夫（名大院理 教授）

3. 研究内容及び成果：

電荷移動相互作用の検証やポリアセチレンの合成などに代表されるように、我が国における分子物性化学は国際的にみても極めて高い水準にある。この中で分子磁性体の研究も大きく進展したが、動的機能を追求するには至っていない。

本研究は、分子磁性体の特徴である強いスピン-格子相互作用をもつ有機ラジカル結晶と、メゾスコピック系磁性体を研究対象とし、操作性の高い磁気特性を求める研究を遂行した。

① 環状チアジルラジカルに現れる雙安定性とその制御

すでにPRESTOで、TTTAと呼ばれる環状チアジル(SN)ラジカルが非常に面白い相転移を起こすことを発見しており、SORSTではこれを足がかりとして、この雙安定性の制御や、新たな物質・物性開拓に取り組んだ。TTTAの雙安定性は、もちろん熱サイクルによって生じたものではあるが、光誘起相転移の可能性も示唆される。実際、両相の光吸収は大きく異なり、この現象の研究にふさわしい系といえる。そこで470nmのパルスレーザーを利用して、反磁性低温相を室温で光照射したところ、予想通り高温相への相転移を誘起することに成功した。このような光誘起相転移は、遷移金属錯体などにおいて観測例はあるものの、TTTAのような有機ラジカル結晶で見出されたのはこれが初めてである。

TTTAに限らず、チアジル系ラジカルに関して、広範な物質開拓を行った。その結果、TTTAとよく似た分子構造を持つBDTAにおいても、ヒステリシス幅 20 Kほどの常磁性-反磁性相転移を室温以上で観測することができた。BDTAの最大の特徴は、過冷却と過加熱にある。

さらに、BBDTA⁺MCl₄⁻(CH₃CN)錯体(M=Ga,Fe)においては、興味深い溶媒効果と強磁性転移を発見することができた。一例として、FeCl₄⁻(S=5/2)塩の場合、この無機スピンの力を借りて45 K程度でフェリ磁性転移する。これは分子磁性体としては破格に高い値といえる。

② 分子およびナノ磁性体の化学構築

物質の磁気モーメントをより有効に活用するため、ナノ磁性体に着目し、単分子磁石の化学制御と、ナノ球殻磁性体の合成を手がけた。

2-1 単分子磁石の化学制御

金属クラスター錯体の化学合成が進歩し、さまざまな系が得られている。その中で磁気的な性質において最も関心を集めているのが Mn₁₂ 核クラスター[Mn₁₂O₁₂(RCO₂)₁₆(H₂O)₄]である。

これまでの研究により、Mn₁₂ には Mn³⁺サイトのヤーン・テラー変形方向が異なる2種類のヤーン

テラー異性体が存在し、ちょっとした分子構造の変化に呼応して磁気特性が大きく異なることを明らかにしている。ここでは、Mn12の磁気特性の制御を目指して、圧力効果の計測や、Mnの一部をCrに置換した系を合成した。

Be-Cu 高圧セルに、Mn12を封じ、SQUID 磁束計によって磁化曲線を測定したところ、大きなヒステリシスとともに、磁化のトンネル効果に由来すると考えられるステップが等磁場間隔で現れた。圧力によって系統的な変化が見られ、磁化マニピュレーションへの道を開くことができた。また、化学的手法による制御を目指し、Mn12のうちのMn一個をCrに置換したMn11Crを合成した。本研究では、Mn11Crが確かに半整数スピンをもつことを実証し、Crの酸化状態や置換サイトを確定させた。今後この詳細な解析を行い、量子効果のメカニズムの解明やその制御法に関して、検討する予定である。

2-2 ナノ球殻磁性体の合成

ナノ磁性体の性質は、サイズとともに、その形状に著しく依存することが知られている。したがって、サブミクロンスケールで磁性体の形状を制御する研究も重要であり、中空球殻形状のナノ磁性体の化学構築に挑戦した。ここでは、ポリスチレンのビーズを用い、尿素による均一沈殿法でナノ球殻コバルト磁性体の合成を試みた。これを空气中及び水素気流化で焼することによって、中空構造の酸化コバルトおよびコバルトを得ることができた。両者の粉末X線回折を測定したところ、酸化コバルトは Co_3O_4 、コバルトはfcc相のみから形成されることが明らかになった。両者に対して磁気測定を行ったところ、コバルトナノ球殻は、バルク結晶と同時にソフトな強磁性を示した。物性発現について現在検討中であるが、コバルト以外の系でもこの形状合成を試みているほか、磁性以外の特性にも目を向け、光物性や触媒活性についても検討している。

4. 事後評価結果

4-1 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

- ・発表論文 30件
- ・国際会議における招待講演 8件

着想の斬新さと旺盛な発表活動を見る限り、SORSTの成果として国際的にも第一級の水準にある。とくに、当初の目標であったTTTA等のSN系有機ラジカルに関する基礎研究はほぼ到達の域にあり、新たにナノ磁性体等の化学構築にも興味のある展開をしてきた。TTTA以外にBDTA、BBDTA等にも対象を拡げて有機ラジカルの作る双安定性の概念を一般化した成果は大きい。ただし、当初の目的であったループ幅の拡大やデバイス展開にまで至らなかったのは、研究体制の問題ともいえ、今後国際的なリーダーとして活動されるために応分の支援を望むものである。

4-2 成果の戦略目標・科学技術への貢献

近年、分子性物質における物性探索は目覚しく、金属伝導、超伝導、強磁性、非線形光学効果、あるいはこれらを複合したような性質が次々に見出されている。分子性磁性物質の研究においては、これまで強磁性的な性質の獲得が大きなテーマであったが、今は分子磁性体特有の性質を強調した展開がもとめられている。特に日本ではこの分野で先駆的研究が多くなされており、本研究もその一貫として国際的にリードを維持するため重要な位置づけとなる。

本研究は分子レベルにおける磁性制御からナノ粒子レベル、言い換えれば技術レベルにおける磁性制御へとも展開しており、その基盤技術も構築されている。まだまだ予備段階であるが、国際的にも激しい研究競争がなされている「ナノサイエンス」として本研究の重要性は極めて高い。

4-3 その他特記事項(受賞歴など)

(1) IBM科学賞受賞 2003年11月28日

新規分子磁性体の化学構築と物性探索

(2) 特筆すべき研究費の採択

文部省 科学研究費 特定領域研究「分子スピン」(H15~18) 領域代表

本人のさきがけ的研究の重要性は、PRESTO「状態と変革」領域の第1期研究者としての3年間の研究で、既に注目を集めており、有機強磁性体の研究分野で国際的に優れた若手研究者として囑望されている。

さきがけ終了後の継続研究の成果は、昨年度の日本IBM科学賞(化学分野)の受賞につながり、現在名大理学部教授として、第一線の研究者、研究指導者として活躍している。このような優れた研究者の自由な活動と成長に対して「PRESTO」及び「SORST」の研究援助が、他に類を見ない大きな効果を挙げたことを特記したい。