

## 研究課題別事後評価結果

### 1. 研究課題名:量子スピン系ナノ分子磁石の創製

### 2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

#### 研究代表者

山下 正廣 (東北大学大学院理学研究科 教授)

#### 主たる共同研究者

浅野 貴之 (九州大学大学院理学研究院 助教(平成14年11月~20年3月))

出口 博之 (九州工業大学工学部 教授(平成16年4月~20年3月))

野尻 浩之 (東北大学金属材料研究所 教授(平成14年11月~20年3月))

中澤 康浩 (大阪大学大学院理学研究科 教授(平成16年4月~20年3月))

坂井 徹 (日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 主任研究員(平成16年4月~20年3月))

### 3. 研究内容及び成果

#### 3-1. 研究実施および成果の概要

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、物質開発、物理測定および物質開発へのフィードバック、理論解釈、で構成されるグループで研究を実施した。

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た。具体的には、

#### (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

本プロジェクトで開発した化合物群、強磁性単一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大きいスピン波の両者の緩和が存在することが明らかにした。また、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、フェリ磁性単一次元鎖磁石、二量化した単一次元鎖磁石、反強磁性単一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。Mn(III)-Ni(II)フェリ磁性単一次元鎖磁石は、単一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。

#### (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

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、通常の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を、非線形磁化率、比熱測定の解析から初めて明らかにした。

#### (3)高機能性ナノサイズ磁石の開発

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、「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。「超常磁性 バルク磁石の光スイッチ」は、光開閉環反応を示すジアリア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

イッチは未だ実現には至っていない。「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、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。

初期2年間は、新しい物質群の開発に照準を合わせて研究を推進した。特に、単一次元鎖磁石の合理的合成とその磁気緩和の理論的解釈、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、特に単一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、多種多様の単一次元鎖磁石の開発を継続して行うとともに、単分子磁石ネットワークのダイナミクス、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、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。

### 3 - 2 . 研究グループの役割分担

グループ	研究分担項目
東北大学・首都大学東京 山下グループ	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	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	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	High-Field and 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	化合物合成及び同定
大阪大学グループ	低温単結晶比熱測定
原研グループ	一次元スピン系の理論計算、磁化量子プラトー理論

## 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

原著論文発表 (国内誌1件、国際誌91件)、およびその他の著作物 (総説、書籍など) 2件、論文は国際的に十分高い評価のjournalに掲載されており、論文数も妥当である。学会発表、招待講演 (国内会議3件、国際会議23件)、研究成果の公表も妥当である。国内特許出願(4件)、海外出願(1)。

研究成果の状況:

- 1) 世界で20タイプ存在する単一次元鎖量子磁石のうち10タイプの新しい単一次元鎖量子磁石を合成した。
- 2) 光スイッチング機能を持つ単分子量子磁石の創製。
- 3) 伝導性単分子量子磁石・単一次元鎖量子磁石の創製。
- 4) 単分子量子磁石の超分子一次元配列における特異な量子トンネリングと磁化緩和現象を発見した。これは量子磁石と古典磁石の狭間における新現象である。
- 5) 単分子鎖磁石の核磁気緩和過程にグラウバー的な動的普遍性が現れている事を確認した。
- 6) 圧力により磁化緩和ダイナミクスの制御
- 7) 磁化保持力を左右する素励起の性質を重点的に解明し、量子効果をもたらす新現象の一つ磁化プラトー現象の予測とそのメカニズムの解明を行った。この事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。

応用的な磁気デバイスや量子コンピューターの開発等への展開は課題として残ったが、十分な研究成果が得られたと評価できる。

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本チームは合理的な錯体化学の分子設計に基づき、多くの物質作製とその指針を確立し、単一次元鎖磁石と環状磁石に始まり、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、光スイッチング機能を有する単分子磁石など多数の単分子磁石を開発し世界をリードしている。それ等の物理的な評価が活発に進められており、将来のスピンロニクスの知的基盤としての寄与は充分にあると評価できる。今後の展開として、単分子磁石の研究は量子トンネルや緩和の研究はある程度成果が蓄積されてきており、新しい展開が求められるであろう。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等現象制御に向けた研究が期待される。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本プロジェクトはボトムアップ式分子創製を手段として、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、光スイッチング機能を有する単分子磁石など多数の単分子磁石の開発を行っている。このように合成班、測定班、理論班の有機的な連携により、新規磁性体の開発を行ってその物性や物理現象を様々な手法により明らかにしたプロジェクトは珍しく、世界の手本と成っている。

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見られない斬新な興味があるという新しい物質群創成に向けた独自の概念を提案することが出来たことはこのプロジェクトの成果である。