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

H28 年度 実績報告書

山下 正廣

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 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の創成

§ 1. 研究実施体制

- (1)「山下」グループ
 - ① 研究代表者:山下 正廣 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、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を物質特性の評価
- (2)「米田」グループ(東北大学多元物質科学研究所、所長)
 - 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 計測手法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応用
- (3)「北河」グループ(大阪大学大学院理学研究科、准教授)
 - 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、准教授)
 - 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、教授)
 - ① 主たる共同研究者:白石誠司
 - ② 研究項目
 - ・ 分子におけるスピン変換機能と高効率スピン変換の研究
 - ・ オール分子スピンデバイスの創出に向けた基礎実験(磁化測定・スピン注入効率評価など)

§ 2. 研究実施の概要

(山下チーム全体)

分子電子デバイスを実現するためには、デバイス内の各分子の特性を制御する必要がある。我々は、光異性化ジアリールエテン配位子を使用することで、メモリデバイスに使用可能な単分子磁石 (SMM)の磁気特性を制御した。2 つのマンガンサレン錯体ユニットをジアリールエテン配位子で架橋した分子は、光照射前後でジアリールエテン配位子の6 員環の開閉に伴い SMM 挙動の有意な変化を引き起こした。我々の結果は、光照射するだけで SMM の挙動をオン・オフすることができるため、SMM で構成された分子メモリデバイスの実現に向けた大きな一歩と言える[15]。

Scientific Reports 6, Article number: 23785 (2016) doi:10.1038/srep23785

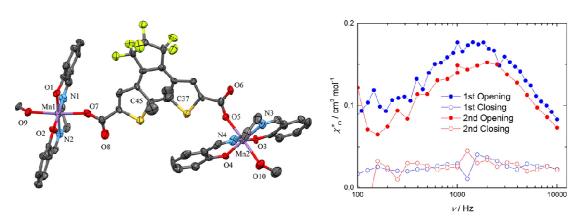


図1. ジアリールエテン配位子で架橋した 2 つのマンガンサレン錯体の結晶構造(右).光照射のオン・オフに伴う交流磁気特性のオン・オフ挙動.SMM 特性のオン・オフに成功した.

(山下 G)

得意な分子技術を用いて機能性 SMM を合成し、分子を結晶中または基板上に任意に配列させることで SMM 特性を最大限引き出すことを目的としている。我々は SMM の分子配列に注目し、Tb-フタロシアニンダブルデッカー型錯体 TbPc2 の配列を制御することによって低温域で SMM 特性が向上することに成功した。また、Dy-アセチルアセトン錯体の内包に成功し、CNT 内においても SMM 特性を示すことを確認した。さらに Dy 内包フラーレンを単層 CNT に内包することに成功し、単層 CNT 内部で一次元的に配列することにより SMM 特性が向上することを見出した。SMM 分子間に働く磁気双極子相互作用を利用することによって基底状態で起こる量子トンネル磁化緩和を抑制することが可能であることを示した。

(米田 G)

米田グループの研究目的は、走査型トンネル顕微鏡(STM)を主たる計測手法として、単分子量子磁石(SMM)のデバイス応用に不可欠な表面吸着状態での構造・電子状態・スピン状態の化学分析、さらに STM 手法の特徴である原子分解能をもったスピン状態の読み取り・書き込みの制御技術を高度化することである。単一分子磁石をデバイ

ス応用する場合、基板の変化とそのスピン挙動の理解は不可欠である。H28 には 2 層構造をもつテルビウムフタロシアニン分子(TbPc2)について Au(111)と Ag(111)へ分子を転写し、スピン挙動を比較し、より吸着エネルギーの高い Ag(111)表面では基板からの電荷注入で、 π ラジカルが消滅することを示した。

(北河 G)

平成28年度は、Tb-フタロシアニンダブルデッカー型単分子磁石(以下 TbPc₂ 錯体)において、(a) 準安定状態の分子構造と電子状態の詳細な解析、ならびに(b)基板上に担持した際の電子状態と磁気挙動の変化を、密度汎関数(DFT)計算により明らかにした。まず、(a)では2つのフタロシアニン間の回転角が異なった領域に、準安定状態が見出された。この構造は、STM の測定で観測された準安定状態に対応していると考えられる。他方(b)では、金表面上の担体上での TbPc₂ 錯体の安定性やフタロシアニンと Tb との磁気的相互作用を求めた。その結果、TbPc₂ 錯体は金担体と強い軌道間相互作用を有することが確認された。特に、フタロシアニン上の π ラジカルは、金担体の軌道と重なりを有した。この重なりは、TbPc₂ 錯体のスピン状態により変化することも示しており、分子デバイス設計時に担体の効果も考慮する必要があることを示唆している。

(白石 G)

単層グラフェンにおいて、電子の有するスピンのみの流れであるスピン流から電流への物理変換現象を発見し、そのメカニズムを解新規能創出を目指した分子技術の構築明した(Phys. Rev. Lett. 116, 166102 (2016).)