

「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」
平成 14 年度採択研究代表者

山下 正廣

(東北大学大学院理学研究科 教授)

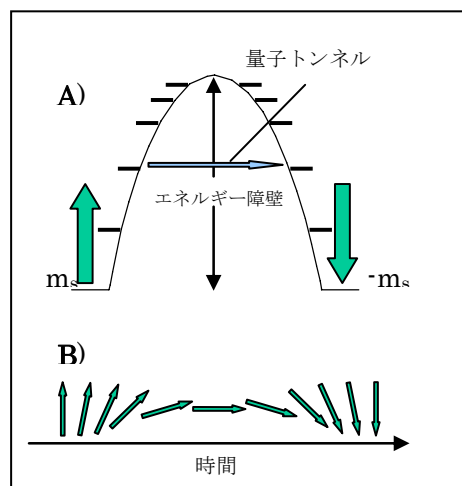
「量子スピン系ナノ分子磁石の創製」

1. 研究実施の概要

本研究ではボトムアップ法により、「ナノワイヤー単分子磁石」、「ナノ粒子ネットワーク分子磁石」など、全く新しい形態のナノサイズ磁石に焦点を当て、これらの物質の合理的設計法を確立するとともに、機能性の向上や磁気秩序の「ナノ・バルク境界」の探求を行うことを目的として研究を進めてきた。その結果、新規ナノワイヤー単分子磁石を7種類合成することに成功し、世界をリードしている。また、単分子量子磁石を2次元につないだ3種類の結晶を得て、カウンターイオンの違いなどにより量子磁石、スピングラス、バルク磁石を作りわけることに成功した。このスピングラスの化合物に圧力をかけると、スピングラス $\leftrightarrow$ 量子磁石 $\leftrightarrow$ スピングラス $\leftrightarrow$ バルク磁石という転移を起した。また、光照射による量子磁石と常磁性とのスイッチングに世界で初めて成功した。また、伝導性単分子量子磁石の合成に世界で初めて成功した。今後は、このような多重機能性の単分子量子磁石や単一次元鎖量子磁石の開発を目指す。

2. 研究実施内容

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き一つの目標は“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の量子的な舞台で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）。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、単にラ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、本プロジェクト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である。

これまでに、1) 新規ナノワイヤー分子磁石の創製（つまり、新しいメカニズムを有するナノワイヤー分子磁石）、2) Glauber Dynamics の実験的および理論的研究、3) 単分子磁石と古典磁石（バルク磁石）の狭間における新規物性の創製、4) 多重機能性単分子磁石および単一次元鎖磁石の創製、を目指して研究を進めてきた。

孤立した一次元鎖内で磁化がある方向に一義的に配列しても、三次元的なバルクの磁石にはなり得ないが、Glauber が予言したように強磁性的、或いはフェリ磁性的 Ising Chain スピンはあたかも磁石のように振る舞う可能性がある。この準安定電子状態を有する単一次元鎖磁石は極めて興味ある物質であるにも関わらず 21 世紀の今まで化合物例がなかった理由は、このような分子を合理的に設計する術がなかったことが大きい。しかし、本研究グループは世界に先駆けて単一次元鎖磁石に対する設計指針を得ており、世界でこれまで 11 例報告されているうちの 7 例を我々のグループから報告しており世界をリードしている。さらには、Twisted XY モデルのナノワイヤー分子磁石の合成に世界で初めて成功した。この化合物の局所 D 値（一軸異方性）は正であり、磁気軸が一次元鎖方向に互いに 90° 振じれているために磁氣的にキャンセルされ一軸の成分が残り、全体的な D 値が負であるという極めて珍しい化合物である。この化合物は光誘起により常磁性と量子磁石との間のスイッチングが可能であり、光-磁気デバイスとしても極めて興味深い化合物である。

次に単分子磁石を、ジシアナミドを用いて 2 次的に架橋した化合物を 3 種類得ることに成功した。これらはカウンターイオンや結晶溶媒が異なるためにヤーンテラー軸間の角

度や、層間の相互作用が異なる2次元ネットワーク構造を持っている。磁気測定や比熱の結果、それぞれ単分子量子磁石、スピングラス、バルク磁石であった。スピングラスの化合物に圧力をかけると、スピングラス $\leftrightarrow$ 量子磁石 $\leftrightarrow$ スピングラス $\leftrightarrow$ バルク磁石という興味深い変化を示した。つまり、圧力という物理パラメーターにより、磁性の劇的な変化が観測されたわけである。

ナノサイズレベルにおける多重機能性はほとんど研究されていない。我々は、世界で初めて伝導性の単分子量子磁石の合成に成功した。伝導電子と量子磁石間の相互作用により(RKKY 相互作用)、全く新しい物理現象の発現や、高いブロッキングをもった単分子量子磁石の創製を目指している。

3. 研究実施体制

「東北大学・山下」グループ

①研究分担グループ長：山下 正廣（東北大学大学院理学研究科、教授）

②研究項目：

- [1] 新規 Twisted XY モデルに基づく Fe(II)-Fe(III) フェリ磁性体および誘導体の構築、理論的解釈および光誘起スイッチングの実現
- [2] 伝導性と単分子量子磁石の共存する新規化合物の構築

「首都大学・宮坂」グループ

①研究分担グループ長：宮坂 等（首都大学東京大学院理学研究科、助手）

②研究項目：新規単一次元鎖量子磁石の合成と、それへの非磁性金属イオンのドーピングによる Glauber Dynamics の実験的研究

「九州大学・浅野」グループ

①研究分担グループ長：浅野 貴行（九州大学大学院理学院、助手）

②研究項目：

- [1] 量子スピン系の基底状態ならびに量子エネルギー準位の確定
- [2] 磁気緩和現象ならびに非可逆非平衡磁化過程の研究

「九州工業大学・美藤」グループ

①研究分担グループ長：美藤 正樹（九州工業大学工学部、助教授）

②研究項目：

- [1] 2次元ナノ・ドットネットワーク量子磁石の圧力下磁化測定
- [2] 単一次元鎖量子磁石の固体NMR測定
- [3] Glauber Dynamics の理論的解釈

「東北大学金属材料研究所・野尻」グループ

①研究分担グループ長：野尻 浩之（東北大学金属材料研究所、教授）

②研究項目：

[1] 単一次元鎖量子磁石の強磁場下 ESR 測定

[2] 光誘起層転移を示す単一次元鎖量子磁石の光照射下での ESR 測定

「青山学院大学・岩堀」グループ

①研究分担グループ長：岩堀 史靖（青山学院大学理工学部、助手）

②研究項目：単核分子磁石の合成

「大阪大学・中澤」グループ

①研究分担グループ長：中澤 康浩（大阪大学大学院理学研究科、教授）

②研究項目：単一次元鎖量子磁石やナノ・ドットネットワーク量子磁石の熱測定

「原研・坂井」グループ

①研究分担グループ長：坂井 徹（日本原子力研究開発機構、主任研究員）

②研究項目：ナノワイヤー量子磁石の理論解析

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- 著者氏名：Rousochatzakis, Y. Ajiro, H. Mitamura, P. Kogerler, and M. Luban
論文題名：Hysteresis Loops and Adiabatic Landau-Zener-Stueckelberg Transitions in the Magnetic Molecule {V6}
書誌事項：Journal of The American Physical Society, Vol. 94 No. 14, 147204 (2005)
発表日付：20050413
- 著者氏名：Kazuya Nakata, Hitoshi Miyasaka, Fumiyasu Iwahori, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita
論文題名：A mixed-valence Mn₆ cluster capped by nitronyl nitroxide units
書誌事項：Polyhedron, Vol.24, P.2250-2256 (2005)
発表日付：20050523
- 著者氏名：Takashi Kajiwara, Motohiro Nakano, Yukihiro Kaneko, Shinya Takaishi, Tasuku Ito, Masahiro Yamashita, Asako Igashira-Kamiyama, Hiroyuki Nojiri, Yuuki Ono, and Norimichi Kojima
論文題名：A Single-Chain Magnet Formed by a Twisted Arrangement of Ions with Easy-Plane Magnetic Anisotropy
書誌事項：Journal of the American Chemical Society, Vol.127, No.29, P.10150-10151

(2005)

発表日付:20050702

- 著者氏名:Mari Sasaki, Shinya Takaishi, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita

論文題名: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

書誌事項:Journal of the American Chemical Society , Vol.127, No.43, P.14958-14959
(2005)

発表日付:20051005

- 著者氏名:Hitoshi Miyasaka, Ayumi Saitoh, Sayaka Yanagida, Chihiro Kachi-Terajima, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita

論文題名:Nickel(II) and iron(II) mononuclear complexes with
1-methylimidazole-2-aldoximate: New building units for molecule-assembled
magnetic materials

書誌事項:Inorganica Chimica Acta, 358 (2005) 3525-3535 (2005)

発表日付:20050710

- 著者氏名:河江達也, 吉田靖雄, 竹田和義, 浅野貴行

論文題名:Low-temperature Properties in Dilute Quadrupolar Compound $\text{PrxLa}_{1-x}\text{InAg}_2$

書誌事項:Journal of the Physical Society of Japan , Vol.74, No. 8, P.2332-2337 (2005)

発表日付:20050801

- 著者氏名:稲垣祐次, 小林厚志, 浅野貴行, 左近拓男, 北川宏, 本河光博, 網代芳民

論文題名:Novel Alternating Dimer Chain System $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ Studied by X-ray
Structural Analyses and Magnetization Process

書誌事項:Journal of the Physical Society of Japan , Vol.74, No.10, P.2683-2686 (2005)

発表日付:20051001

- 著者氏名: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

論文題名:Magnetization and High-Frequency EMR Measurements on the Lithium-Ion
Battery Substance LiMn_2O_4

書誌事項:Japanese Journal of Applied Physics , Vol.44, No.10, P.7440-7444 (2005)

発表日付:20051011

- 著者氏名:吉田靖雄, 和田統, 稲垣祐次, 浅野貴行, 竹尾建治, 河江達也, 竹田和義,
網代芳民

論文題名:Specific Heat Study of Novel Spin-Gapped System: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$

書誌事項:Journal of the Physical Society of Japan , Vol.74, No.11, P.2917-2920 (2005)

発表日付:20051101

- 著者氏名 : T. Maeda, M. Mito , H. Deguchi , S. Takagi, W. Kaneko, M. Ohba, and H. Okawa
論文題名 : Pressure Effects on a Dimetallic Ferrimagnet $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
書誌事項 : Polyhedron, Vol 24, Issues 16-17, 17 November 2005, Pages 2497-2500 (2005)
発表日付 : 20050531
- 著者氏名 : Masaki Mito, Hiroyuki Deguchi, Takayuki Tajiri, Seishi Takagi, Masahiro Yamashita, and Hitoshi Miyasaka
論文題名 : Effects of pressure on single-chain magnets with repeating units of the $\text{MnIII}-\text{NiII}-\text{MnIII}$ trimer
書誌事項 : Physical Review B, Vol.72, 144421 (2005)
発表日付 : 20051024
- 著者氏名 : Toru Sakai
論文題名 : Impurity Pinning of Spin Density Wave
書誌事項 : Progress of Theoretical Physics supplement, No. 157 P.148-151 (2005)
発表日付 : 20050430
- 著者氏名 : Toru Sakai, and Shoji Yamamoto
論文題名 : Transport in Gapped Quantum Antiferromagnets
書誌事項 : Journal of the Physical Society of Japan Supplement , Vol.74, Suppl. P.191-195 (2005)
発表日付 : 20050701
- 著者氏名 : Toru Sakai, Munehisa Matsumoto, Kouichi Okunishi, Kiyomi Okamoto, and Masahiro Sato
論文題名 : Energy gap of spin nanotube
書誌事項 : Physica E, Vol.29, No.3-4, P.633-636 (2005)
発表日付 : 20050725
- 著者氏名 : Toru Sakai, and Shoji Yamamoto
論文題名 : Transport Properties of Organic Spin-Gapped Antiferromagnets
書誌事項 : Synthetic Metals, Vol.152, No.1-3, P.477-480 (2005)
発表日付 : 20050908

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 3 件)