

「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

近未来の「ナノテクノロジー」技術革命に向けた究極の材料は“個々の分子”である。そして、重要なキーワードが“分子スピン制御”であり、ボトムアップ式分子化学の目指すべく技術が“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上で極小のモーメントとして振る舞う準安定電子状態を持つ“擬磁石”である。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)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。しかし、分子設計の立場から見ると、単にワンプット集積によるクラスター合成であることが多く、分子の多様性と設計性(構造制御と電子状態制御)という最大の利点に着目した研究は世界的にも皆無である。金属微粒子や酸化物にはない分子の高設計性は、未開拓な物理現象を発見する場を与え、基礎及び応用の両面について、ナノサイズ磁石の新しい可能性を引き出すだろう。本プロジェクトでは、現存する粒子状クラスターとは異なる低次元系“異形分子”に着目し、分子開発と物理現象解明を化学者と物理学者の合同チームにより総合的に研究し、“ナノサイズ磁石の新たな可能性”を世界に発信することを目的に研究を行っている。特に、(1)合理的設計により開発された低次元化合物の量子現象の制御、(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スピン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い、合成戦略に基づく新しい物質系の開発と共に多くの現象を見出すことに成功している。

2. 研究実施内容

1. ナノワイヤー磁石“単次元鎖磁石”の合理的設計と磁化緩和ダイナミクスの解明
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、三次元的なバルク磁石にはなり得ない。しかし、強磁性 Ising chain のスピンはあたかも磁石のように振る舞う可能性がある・・・いわゆる Glauber dynamics は、今世紀になり見出された単一

次元鎖磁石 (Single-Chain Magnet) によって、その全貌が物質レベル、実験レベルにより明らかにされようとしている (物質名も本チームの研究者により命名され、現在世界的に使用されている)。我々は磁気異方性型ヘテロ金属一次元鎖錯体を合理的に設計することにより、この単一次元鎖磁石を数多く見出し、実験・理論の両面から一次元 Ising 系の磁化緩和ダイナミクスの全解明を目指している。

- ・ 合理的設計法を確立し、10 種 70 化合物におよぶ単一次元鎖磁石の開発。物質開発及び理論の全てで世界をリードしている。
- ・ その磁気ダイナミクスが鎖内磁気パラメータにより制御され、鎖内相関と磁壁の挙動に密接に関わることにより、連続的な磁化ダイナミクスが展開されていることを実験的に解明。
- ・ HFESR 測定、NMR 測定により磁化緩和の起源を追跡。単一次元鎖磁石における研究では、世界で初めての例。

2. 分子・単鎖間相互作用の磁化緩和ダイナミクスへの影響調査と相互作用の次元制御
単分子磁石、単一次元鎖磁石はその名の通り、孤立した分子、一本の鎖における磁化挙動である。そのため、分子間・鎖間の相互作用は三次元的な磁気相関を作るため、個々の磁化緩和ダイナミクスとは相容れないパラメータの一つである。この分子間・鎖間相互作用を制御し、磁化緩和ダイナミクスから三次元バルク挙動への変遷を実験レベルで捉える。

- ・ ナノサイズ分子磁石の分子間相互作用の影響を調べるため、単分子磁石の一次元・二次元・三次元連結型分子を開発し、その磁気挙動を解明。超常磁性の崩壊を観測することに成功。

3. 圧力により磁化緩和ダイナミクスを制御する

圧力という外場により分子内・分子間の磁気パラメータを制御し、ナノサイズ分子磁石のメカニズムを解明する。

- ・ 単一次元鎖磁石の磁化緩和の圧力変化を世界で初めて観測。
- ・ 次元性物質の圧力変化により、個々の分子の磁化緩和から三次元相関発達による、超常磁性、Griffiths 相、spin glass、長距離秩序の連続的な変遷をモニターすることに成功。

4. 新しい量子スピン系分子の設計

分子の高設計性は特異な形状のスピン配列を可能にする。例えば、三核格子磁性分子、リング状磁性分子、ラダー磁性分子、三核格子ラダー磁性分子、等々、分子ならではのナノサイズ分子磁石を設計。その量子挙動を実験・理論の両面から迫る。

5. 複合物性を有するナノサイズ分子磁石の開発

「光と超常磁性」、「導電性と超常磁性」。これらの複合物性は、各の性質の単なる足し合わせではない、新たな物性を引き出す可能性がある。我々は、超常磁性の性質を併せ持つ“次世代物質”の開発を行っている。

- ・ 世界で初めて「光や湿度でスイッチする単一次元鎖磁石」や「導電性単分子磁石」の開発に成功。
- ・ 高周波 ESR 測定により超常磁性スピンと遍歴スピンの同時観測、相互作用の観測に成功した。

3. 研究実施体制

(1)「東北大学・山下」グループ

①研究者名

山下 正廣（東北大学大学院理学研究科 教授）

②研究項目

- ・ ナノワイヤー磁石“単一次元鎖磁石”の合理的設計と磁化緩和ダイナミクスの解明
- ・ 分子・単鎖間相互作用の磁化緩和ダイナミクスへの影響調査と相互作用の次元制御
- ・ 新規 Twisted XY モデルに基づく Fe(II)-Fe(III)フェリ磁性単一次元鎖磁石の開発と外部刺激による磁性変化の実現
- ・ 単分子磁石連結による集積体の開発と磁気相関と磁気ダイナミクスの解明
- ・ 複合物性を有するナノサイズ分子磁石の開発（伝導性や光スイッチの複合）
- ・ 量子磁化プラトーを示すフェリ磁性型一次元鎖の合理的、系統的設計

(2)「九州大学・浅野」グループ

①研究者名

浅野 貴行（九州大学大学院理学研究院 助手）

②研究項目

- ・ 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
- ・ 大環状クラスタ分子の量子磁性
- ・ 二次元正方格子におけるフラストレーション効果

(3)「九州工業大学・美藤」グループ

①研究者名

美藤 正樹（九州工業大学工学部 助教授）

②研究項目

- ・ 単分子磁石連結系における磁気緩和挙動の圧力効果に関する研究
- ・ 単一次元鎖磁石のダイナミクスの核磁気共鳴による研究
- ・ マンガン酸化物ナノスケール結晶の磁気サイズ効果
- ・ 単一次元鎖磁石のダイナミクスの理論的研究

(4)「東北大学・野尻」グループ

①研究者名

野尻 浩之 (東北大学金属材料研究所 教授)

②研究項目

- ・ ESR を用いた1次元単鎖磁石の磁気励起の研究
- ・ ESR を用いた多面体トポロジーマグネットの量子トンネルと磁気相関の研究
- ・ カイラリティの自由度を有する1次元分子磁性体の量子状態の研究
- ・ 単分子磁石連結系の相転移の超低温比熱測定による研究

(5)「青山学院大学・岩堀」グループ

①研究者名

岩堀 史靖 (青山学院大学理工学部 助手)

②研究項目

- ・ 有機ラジカルを用いた新しい分子磁性体の合成研究

(6)「大阪大学・中澤」グループ

①研究者名

中澤 康浩 (大阪大学大学院理学研究科 教授)

②研究項目

- ・ 2次元単一分子磁石ネットワーク化合物の熱容量測定
- ・ 単一次元鎖磁石の熱容量測定
- ・ 高圧下单結晶熱容量測定の開発
- ・ 三角格子磁性体の低温基底状態に関する熱力学的研究

(7)「日本原子力研究開発機構・坂井」グループ

①研究者名

坂井 徹 ((独)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)

②研究項目

- ・ 単一次元鎖量子磁石の磁化ダイナミクス of 理論的研究
- ・ 混合スピニフェリ磁性鎖の量子磁化プラトーの理論的研究
- ・ 擬一次元量子スピン系の新しい秩序相の理論的研究

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Hitoshi Miyasaka, Toru Izawa, Shinya Takaishi, Kunihisa Sugimoto, Ken-ichi Sugiura, and Masahiro Yamashita; Metal-Metal Bonded Diruthenium Unit Axial-Capped by

- Di-tert-butylphenolate: $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{t-BuSal-R}^{\prime}\text{py})_2](\text{t-BuSal-R}^{\prime}\text{py})_2 = \text{N}-(\text{R}^{\prime}-2\text{-pyridyl})-2\text{-oxido-3,5-di-tertbutylbenzylamino}; \text{R}^{\prime} = \text{H}, 4\text{-Me}, \text{ and } 5\text{-Me}$; Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.79, No.4, P.612–620 (2006); 20060407; 160702074
- Shinya Takaishi, Daisuke Kawakami, Masahiro Yamashita, Mari Sasaki, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Yusuke Wakabayashi, Hiroshi Sawa, Hiroyuki Matsuzaki, Hideo Kishida, Hiroshi Okamoto, Harutaka Watanabe, Hisaaki Tanaka, Kazuhiro Marumoto, Hiroshi Ito, and Shin-ichi Kuroda; Dynamical Valence Fluctuation at the Charge-Density-Wave Phase Boundary in Iodide-Bridged Pt Compound $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$; Journal of the American Chemical Society, Vol.128, P.6420–6425 (2006); 20060422; 160702078
 - Chihiro Kachi-Terajima, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Rodolphe Clerac, and Hiroyuki Nojiri; From an $\text{ST} = 3$ Single-Molecule Magnet to Diamagnetic Ground State Depending on the Molecular Packing of MnIII salen-type Dimers Decorated by $\text{N}, \text{N}^{\prime}$ -Dicyano-1,4-naphthoquinonediimine Radicals; Inorganic Chemistry, Vol. 45, No. 11, 2006 (2006); 20060503; 160702075
 - T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, and N. Iki; Conformation-controlled luminescent properties of lanthanide clusters containing p-tert-butylsulfonylcalix[4]arene; Inorg. Chem., 2006, Vol. 45, 4880–4882 (2006); 20060525; 160702139
 - A. Igashira-Kamiyama, T. Kajiwara, T. Konno, and T. Ito; Ferromagnetic Coupling Promoted by k3N:k2N Bridging System; Inorg. Chem., Vol. 45, 6460–6466 (2006); 20060712; 160702138
 - Takashi Kajiwara, Kensuke Katagiri, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, and Nobuhiko Iki; A Dodecalanthanide Wheel Supported by p-tert-Butylsulfonylcalix[4]arene; Chemistry An Asian Journal, Vol.1, P.349 – 351 (2006); 20060713; 160702086
 - Takashi Kajiwara, Kensuke Katagiri, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, and Nobuhiko Iki; A Dodecalanthanide Wheel Supported by p-tert-Butylsulfonylcalix[4]arene; Chemistry – An Asian Journal, Vol.1, P.349 – 351 (2006); 20060713; 160702090
 - Hitoshi Miyasaka, Tomokura Madanbashi, Kuniyoshi Sugimoto, Yasuhiro Nakazawa, Wolfgang Wernsdorfer, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Claude Coulon, and Rodolphe Clerac; Single-Chain Magnet Behavior in an Alternated One-Dimensional Assembly of a MnIII Schiff-Base Complex and a TCNQ Radical; Chemistry European Journal, Vol.12, P.7028 –7040 (2006); 20060807; 160702084
 - Hitoshi Miyasaka, Toru Izawa, Nao Takahashi, Masahiro Yamashita, and Kim R. Dunbar; Long-Range Ordered Magnet of a Charge-Transfer Ru_2 ; Journal of the American Chemical Society, 128, 11358–11359 (2006); 20060815; 160702083

- Masahiro Yamashita, Kouichi Takizawa, Satoshi Matsunaga, Daisuke Kawakami, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Fumiyasu Iwahori, Tomohiko Ishii, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Hiroyuki Matsuzaki, Hideo Kishida, and Hiroshi Okamoto; Versatile Vapochromic Behavior Accompanied by a Phase Change between Charge-Polarization State and Charge-Density-Wave State in a Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Dinuclear Platinum Mixed-Valence Compound, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2\text{-}[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2006 The Chemical Society of Japan, Vol.79, No.9, P.1404–1406 (2006); 20060905; 160702085
- Kawakami, Masahiro Yamashita, Satoshi Matsunaga, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Yusuke Wakabayashi, and Hiroshi Sawa; Halogen-Bridged PtII/PtIV Mixed-Valence Ladder Compounds; *Angewandte Chem. International Edition*, Vol.45, pp.7214–7217 (2006); 20061009; 160702110
- M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, F. Cimpoesu, K. Katagiri, and M. Yamashita; The magnetic anisotropy and assembling of the lanthanide coordination units in $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Er}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$; *Polyhedron*, 2007, (2006); 20061014; 160702134
- Y. Kaneko, T. Kajiwara, H. Yamane, and M. Yamashita; Solvent Induced Reversible Change of Magnetic Properties in a Fe(II)–Fe(III) Single Chain Magnet; *Polyhedron*, 2007, (2006); 20061014; 160702137
- H. Tanaka, T. Kajiwara, Y. Kaneko, S. Takaishi, and M. Yamashita; Synthesis, structure, and magnetic property of a new Fe(II)–Fe(III) alternating single-chain magnet constructed with a methyl-substituted bpca ligand; *Polyhedron*, 2007, (2006); 20061019; 160702136
- 宮坂 等, 山下 正廣; A look at molecular nanosized magnets from the aspect of inter-molecular interactions; *Dalton Transactions*, 2007, 399–406 (The Royal Society of Chemistry 2007), P.399–406 (2006); 20061129; 160702117
- Masahiro Yamashita and Shinya Takaishi; Tuning of Electronic Structures of Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Ni-Pd Mixed-Metal Complexes, $[\text{Ni}_1\text{xPd}_x(\text{chxn})_2\text{X}]_n \cdot \text{X}_2$ (X = Cl, Br) with Strong Electron Correlation; 2006 The Chemical Society of Japan, Vol. 79, No. 12, 1820–1833 (2006); 20061213; 160702112
- Luca Maretti, Marilena Ferbinteanu, Fanica Cimpoesu, Saiful S. M. Islam, Yasunori Ohba, Takashi Kajiwara, Masahiro Yamashita, and Seigo Yamauchi; Spin Coupling in the Supramolecular Structure of a New Tetra(Quinoline-TEMPO)Yttrium(III) Complex; *Inorganic Chemistry*, American Chemical Society, Vol.46, No.3, 2007 P.660–669 (2006); 20061230; 160702120
- L. Maretti, M. Ferbinteanu, F. Cimpoesu, S. S. M. Islam, Y. Ohba, T. Kajiwara, M. Yamashita, and S. Yamauchi; Spin Coupling in the Supramolecular Structure of a New Tetra(Quinoline-TEMPO)Yttrium(III) Complex; *Inorg. Chem.*, 2007, Vol. 46, 660–669 (2006); 20061230; 160702133

- Hisamitsu Arakawa, Daisuke Kawakami, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Hideo Kishida, and Hiroshi Okamoto; Tuning of Electronic Structures of Quasi-One-Dimensional Bromo- Bridged PdII-PdIV Mixed-Valence Complexes by Substituting Counter Anions; Bull. Chem. Soc. Jpn. , Vol. 80, No. 1, P.189-191 (2007); 20070112; 160702118
- T. Kajiwara, N. Iki, and M. Yamashita; Transition metal and lanthanide cluster complexes constructed with thiacalix[n]arene and its derivatives; Coord. Chem. Review, 2007, (2007); 20070119; 160702135
- M. Taguchi, A. Igashira-Kamiyama, T. Kajiwara, and T. Konno; A Remarkable NiIIAuI Coordination System of d-Penicillamine Showing Multiply Switching Behavior in Color, Magnetism, and Chirality; Angew. Chem. Int. Ed., 2007, (2007); 20070219; 160702132
- M. Ogawa, M. Mito, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, K. Nakata, M. Yamashita, and H. Miyasaka; Pressure effects on Mn⁴⁺ single-molecule magnet with two-dimensional correlation; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2006.10.456, 2006.10.456 (2006); 20061110; 160707034
- J. Yamada, K. Irie, M. Mito, H. Deguchi, and S. Takagi; Development of SQUID-VCM magnetic measurement system under pressure; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2006); 20061120; 160707036
- Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. Millan, and F. Palacio; Pressure effects on γ -Fe₂O₃ nanoparticles; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2006); 20061128; 160707035
- Jun-ichiro Kishine, Tomonari Watanabe, Hiroyuki Deguchi, Masaki Mito, Toru Sakai, Takayuki Tajiri, Masahiro Yamashita, and Hitoshi Miyasaka; Spin correlation and relaxational dynamics in molecular-based single-chain magnets; 2006 The American Physical Society PHYSICAL REVIEW B, Vol. 74, 224419 (2006); 20061215; 160707026
- 田尻恭之, 出口博之, 古曳重美, 美藤正樹, 高木精志, 津田健治, 村上洋一; Novel Size Effect of LaMnO₃+ δ Nanocrystals Embedded in SBA-15 Mesoporous Silica; Journal of the Physical Society of Japan , Vol. 75 No. 11, 113704 (4 pages) (2006); 20061110; 160707025

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願:0件 (CREST 研究期間累積件数:3件)