



阿波賀邦夫

東京大学大学院 総合文化研究科

プロフィール：昭和63年東京大学大学院理学系研究科化学専門課程単位取得退学、同年分子科学研究所助手、平成4年東京大学教養学部基礎科学科助教授、平成8年東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻助教授。専門：物性化学。趣味：美術館めぐり、ドライブ。

分子メモリーと複合ナノコンポジット

要旨

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と見出されている。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、この問題がある程度解決しつつある状況において、分子磁性体特有の性質を強調した展開が求められている。本研究では、有機・無機複合ナノコンポジットや分子スピンシステム上に、磁気的な性質が大きく異なる二つの状態をつくり出し、その間の転移を自由に制御することを目指した研究を行った。

Mn12 核クラスターがもつメモリー効果

微粒子磁性体は応用工学上重要である一方、メソスコピック系特有の古典的および量子力学的現象をみせるため、基礎研究の対象としても注目を集めている。微粒子磁性体を合成する手法として、ピーカやフラスコを用いる化学的手法が大きな進歩を遂げた。このような方法によりつくられたものの中で、その磁気的性質が関心を集めているのが Mn12 核クラスター（以下 Mn12 と略記）である。このクラスターは、 $S=10$ の巨大な磁気モーメントと 1 軸性の磁気異方性をもつ。磁気モーメントが 1 軸上で方向を変えるとときポテンシャル障壁を飛び越える必要があるため、ブロック温度と呼ばれる温度以下では磁化曲線にあたかも強磁性体のようなヒステリシスループが現れる。それゆこの系は、単分子磁石などと呼ばれている。

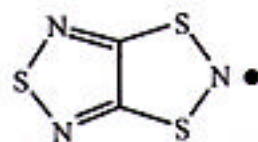


Mn12 の基本骨格

本研究では、Mn12 の超分子化合物を合成し、そのなかで Mn12 が受ける影響を通じて Mn12 の特性の解明を進めるとともに、超分子化によって Mn12 の新しい側面を引き出す努力をした。有機ラジカルとの塩の作成や、結晶溶媒を取り込んで結晶化する系の合成に成功し、磁気測定を進めていく過程で、結晶溶媒を含む $[Mn_{12}O_{12}(C_4H_7CO_2)_8(H_2O)_4] \cdot 2C_4H_7CO_2H$ 結晶中では、二種類のブロック温度を持つ成分が存在し、しかもその比に試料依存性があることを見いだした。この系を丹念に調べることによって、ブロック温度 2.7K の分子と 1.3K の分子がモザイク結晶をつくることを突き止めた。ブロック温度 1.3K の Mn12 中では、Mn^{IV} のサイトのうちのひとつが異常な変形を起こしており、この構造変化によってブロック温度の低下が引き起こされていることが分った。単分子磁石のブロック温度が何で決まるかという非常に物理的な問題の答えは、分子構造のちょっとした変形という化学的なものであった。この程度のサイズの磁性体では、依然としてミクロスコピックな要因によりその性質が支配されることをあらためて認識させられた。この知見をもとに、単分子磁石的な性質を小さなサイズで実現するための分子設計指針を提出した。

有機ラジカル結晶がみせる室温磁気双安定性

本研究におけるもうひとつの対象は TTTA と呼ばれる有機物である。さまざまな有機ラジカルが分子物性研究の対象となってきたなかで、TTTA のような SN ラジカルが最近注目を集めている。多くの有機ラジカルは化学的に不安定だが、その点 SN ラジカルは物性研究にたえるほど十分に安定である。また安定ラジカルというと、えてして分子間相互作用が弱く孤立する傾向にあるが、SN ラジカルの場合には安定性と強い分子間力の両方を兼ね備えている。TTTA は非常にコンパクトな構造をもち、これから固体の中でのさまざまな配向や結晶構造、そしてその間の相転移現象を予感させる。またこの分子中の S と N は電気的に分極しており、TTTA は分子全体でも極性をもつ。スピン分極も大きく、TTTA に関してさまざまな特性の出現が予見される。



TTTA

TTTA の常磁性磁化率の測定を行ったところ、面白い相転移を発見した。昇華直後の試料は常磁性状態にあり、温度を下げると 230K で磁化率は激減して反磁性的な状態に相転移する。一方低温相を加熱した場合、磁化率が急減した温度領域ではほとんど何も起こらず、その代わりに、室温をちょっと超えたこのあたりでいきなり急増して元の磁化率の値に戻っていく。TTTA は、常磁性の高温相と反磁性の低温相の間で一次相転移を起こし、冷却過程と昇温過程で 100K 近いヒステリシスをもつことが分かった。室温は 290K ぐらいであろうから、これはヒステリシスループの中に含まれる。これは、TTTA の低温相と高温相を室温で安定に単離できることを意味している。有機ラジカルでこのような室温磁気双安定性が発見され

たのはこれがはじめてのことである。光や圧力などでこの双安定性を制御できれば、応用展開の期待は一気に高まるだろう。有機物の磁気的性質というと、ここ10年ほどは有機強磁性が中心的なターゲットであった。有機強磁性体の転移温度は、残念ながらいまのところ非常に低く、室温まで引き上げるのは至難の業のように思える。しかしTTTAのように、室温で常磁性と反磁性の間を制御できればよいというのであれば、これからもいろいろな物質が見出されそうに思える。有機ラジカル固体の研究は古いが、さきがけ21研究により、分子双安定性という全く新しいターゲットを設定することができた。

研究成果

論文

1. T. Otsuka, T. Okuno, K. Awaga and T. Inabe, "Crystal Structures and Magnetic Properties of Acid-Base Molecular Compounds, (*p*-Pyridyl Nitronyl Nitroxide)₂X (X=Hydroquinone, Fumaric Acid, and Squaric Acid)", *J. Mater. Chem.*, **8**, pp.1157-1164 (1998).
2. K. Awaga, T. Sekine, M. Okawa, W. Fujita, S. Holmes, and G. S. Girolami, "High-Pressure Effects on a Manganese Hexacyanomanganate Ferrimagnet with $T_N=29$ K", *Chem. Phys. Lett.*, **293**, pp.352-356 (1998).
3. Y. Murata, K. Takeda, T. Sekine, M. Ogata and K. Awaga, "High Pressure Effects on the Quantum Tunneling of Magnetization in Mn₁₂ Acetate", *J. Phys. Soc. Japan*, **67**, pp.3014-3017 (1998).
4. W. Fujita, K. Awaga and T. Yokoyama, "Controllable Magnetic Properties of Layered Copper Hydroxides, Cu₂(OH)₂X (X=carboxylates)", *Appl. Clay Sci.*, **15**, pp.281-303 (1999).
5. W. Fujita and K. Awaga, "Room-Temperature Magnetic Bistability in Organic Radical Crystals", *Science*, **286**, pp.261-262 (1999).
6. W. Fujita and K. Awaga, "Solvent-Mediated Magnetic Change in Copper-Hydroxy Intercalation Compounds", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **334**, pp.597-604 (1999).
7. K. Awaga, K. Takeda and T. Inabe, "Magnetic Properties of Molecular Compounds of Mn₁₂Ph", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **335**, pp.1185-1194 (1999).

解説

1. 阿波賀邦夫, "強磁性的分子間相互作用のメカニズム", in 化学総説, vol.35, 「π電子系有機固体」, pp.175-186, 1998年.
2. 武田啓司, 阿波賀邦夫, "分子性ナノスケール磁性体 Mn₁₂" in 固体物理, **34**, pp.27-35, 1999.
3. K. Awaga, A. Yamaguchi and N. Wada, "Exotic Crystal Structures and Magnetic Properties of Nitronyl Nitroxide Cation Radical Salts", in J. Veciana, C. Rovira and D.B. Amabilino (ed.), "Supermolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials", pp. 241-252, 1999, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
4. 阿波賀邦夫, "超微小磁性体 Mn₁₂", in バリテイ, 3月号, pp.60-64, 1999.
5. 阿波賀邦夫, "有機強磁性と有機ラジカルの化学", in 化学と工業, 5月号, pp.590-593, 1999.
6. Wataru Fujita, Toshihiko Yokoyama and Kunio Awaga, "Magnetic properties of layered organic/inorganic hybrid materials" in H. Sasabe (ed.), "Hyper-Structured Molecule I", pp.129-146, 1999, Gordon and Breach Science Publishers.
7. Kunio Awaga, "Design of Solid-State Ferromagnetic Materials", in P. M. Lahti (ed.), "Magnetic Properties of Organic Materials", pp.519-534, 1999, Marcel Dekker, Inc., New York.
8. 藤田渉, 阿波賀邦夫, "層状銅水酸化物 Cu₂(OH)₂X のユニークな磁気特性" in 化学総説, vol.42, 「無機有機ナノ複合物質」, pp.45-49, 1999年.