

## 超常磁性の外場応答スイッチ機構の創製

### Creation of Switching Systems of Superparamagnets by External Stimulus

山下 正廣 (YAMASHITA MASAHIRO)

東北大学・大学院理学研究科・教授



#### 研究の概要

超常磁性化合物(単分子量子磁石、単次元鎖量子磁石)に対して、外場(電場、磁場、光、圧力、温度など)を印加することにより、新規物性や機能性の発現を目指すものである。

これまでに、単分子量子磁石  $Pc_2Tb$  と  $Pc_2Dy$  を用いて電界トランジスタ素子を作成し、電場をかけることにより、前者はp型を、後者はアンバイポーラーを示すことを明らかにした。

また、STSを用いて  $Pc_2Tb$  の近藤ピークを観測することに初めて成功した。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：単分子量子磁石、単次元鎖量子磁石、近藤効果、負性磁気抵抗、

#### 1. 研究開始当初の背景

超常磁性化合物としては20世紀の終わり頃に単分子量子磁石が合成され、次に単次元鎖量子磁石が21世紀になり、始めて合成された。これまでの研究は合成と磁気的性質の測定に限られていた。そこで我々はその次のターゲットとして、分子性量子磁石に外場を印加することにより、新規物性と新規機能性の発現をめざすことにした。

#### 2. 研究の目的

ナノサイズ分子磁石(単分子量子磁石と単次元鎖量子磁石)と量子スピン格子における磁石現象および量子現象の“操作”を目的として、“超常磁性の外場応答スイッチ機構の創製”の研究を進める。

#### 3. 研究の方法

具体的には基礎科学的観点と応用科学的観点の両面から、以下のように研究をすすめる。

基礎科学研究として、1) 緩い磁化緩和過程の解明、2) スピンプラストラレーション系量子磁石の合成と新規物性、3) DNA量子コンピューターの基礎概念の確立、4) 近藤効果の機構解明、5) 量子ホール効果の測定、などを行なう。

応用科学研究として、5) 単分子メモリー素子の開発、6) 量子電界トランジスタ素子の開発、7) 量子巨大磁気抵抗素子の開発、8) 光スイッチング量子磁石開発、などを行なう。

#### 4. これまでの成果

本研究の究極の目的は、超常磁性化合物(単分子量子磁石と単分子量子磁石)を用いて、外場(光、電場、磁場、圧力、温度など)を印加することにより、量子効果に基づく新規現象や機能性を発現することにある。

##### (1) 伝導性単分子量子磁石の合成と巨大磁気抵抗の観測

単分子量子磁石と伝導性電子との相互作用により巨大磁気抵抗の観測を目指すために、カチオン性ドナー分子としての単分子量子磁石としては  $Mn(III)$ -四核錯体を、アニオン性のアクセプター分子として  $[Pt(mnt)_2]$  を用いて、世界で初めて伝導性単分子量子磁石の合成に成功した(Inorg. Chem., 46, 9661-9671(2007):2007年後半期最もアクセスされた論文に選ばれた)。低温では半導体になるために伝導電子と単分子量子磁石との相互作用が弱い。今後の方向性として、もっと高伝導性の単分子量子磁石を作成し、巨大磁気抵抗の発現を目指す必要がある。

##### (2) 光スイッチング機能を有する単分子量子磁石の創製

フォトクロミック分子として有名なジアルルエテン分子に架橋基としてカルボン酸を両端に持つ新規化合物を合成した。これと  $Mn(III)$ -四核単分子量子磁石を混合することにより、一次元構造を持つフォトクロミック系単分子量子磁石の合成に成功した。紫外光と可視光を照射すると可逆的に色の変化を示した。これに対応して、磁気的性質も

変化した。これが初めての光スイッチング機能を有する単分子量子磁石である(J. Am. Chem. Soc., 131, 9823-9835(2009))。

### (3) 単分子量子磁石を用いた電界トランジスタ素子の開発

ダブルデッカー型—フタロシアニン希土類単分子量子磁石である **Pc2Tb** と **Pc2Dy** の電界トランジスタ素子を作成した。前者は p 型的挙動をしたが、後者はアンバイポーラー的 (p 型と n 型の両方) 挙動をした。これは、**Tb(III)** 錯体では基底状態と第一励起状態が約  $400\text{cm}^{-1}$  離れているために電子を入れることは難しいが、ホールは入れ易いために p 型である。一方、**Dy(III)** 錯体では基底状態と第一励起状態が  $20\text{cm}^{-1}$  しか離れていないために、電子もホールも入れることができるために、アンバイポーラーな挙動を示したわけである(J. Am. Chem. Soc., 131, 9967-9976(2009))。

### (4) 近藤ピークの観測

単分子メモリー素子の実現を目指して、金基板上に単分子量子磁石 **Pc2Tb** を真空蒸着して、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて単分子の観測に成功した。今後は磁性端子を有するスピン偏極 STM を用いて、単分子に上向きスピンと下向きスピンを書き込み、それらを読み取ることができるようになれば、単分子メモリー素子の創製に成功したことになる。

この研究の過程で、走査型トンネルスペクトル (STS) を単分子の中心から端の方に向かって測定したところ、次第にフェルミ近傍に近藤ピークが観測された。近藤効果とは、金属が微量の磁性不純物を含んでいる時に温度を下げると金属電流と磁性不純物のスピンの一重項を作って半導体になる現象である。今回の場合、金属電流は STM 端子から金基板へのトンネル電流であり、磁性不純物としては中心金属の **Tb(III)** イオンとフタロシアニン配位子上の  $\pi$  ラジカルの可能性がある。配位子の端の方で観測されたことから  $\pi$  ラジカルが磁性不純物である。この  $\pi$  ラジカルは単結晶ではダブルデッカー型の上下のフタロシアニン間で非局在化して動き回っているが、金基板上に蒸着した分子においては DFT 計算により、上部のフタロシアニン上に局在していることが分かった (Nature Commun., 2, 217-223(2010))。

次に真空蒸着した **Pc2Tb** 上に Cs 原子を蒸着させると、Cs 電子が載った **Pc2Tb** では近藤ピークが観測されないが、Cs 原子を取り除くと再び、近藤ピークが観測される。これは、Cs 原子の s 電子と **Pc2Tb** の  $\pi$  ラジカルがカップリングして、一重項を作ったためである。この現象は可逆的に観測される。

今後はこれらの現象の詳細なメカニズムについて、実験と理論の協力により進める必要がある。

### 5. 今後の計画

高伝導性単分子量子磁石を合成して、量子巨大磁気抵抗の出現、非線形伝導の観測と、サイリスタ現象の発現を目指す。この化合物のホール効果を測定して、移動度とキャリアーの性質を明らかにする。また、スピン偏極 STM を用いて、単分子メモリーの実現を目指す。また、核酸部位を持つ単分子量子磁石を DNA オリゴマーのヘリカルな二重螺旋中に水素結合を用いて取り込むことにより、DNA コンピューターの基礎概念を確立する。

### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

2008 年から現在までに 67 報の原著論文を発表している (全て審査あり)。

1) Observation and Electric Current Control of a Local Spin in a Single-Molecule Magnet, T. Komeda, H. Isshiki, Y. F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, Nature Commun., 2, 217-223(2011)

2) Copper-Terbium Single-Molecule Magnets Kinked by Photochromic Ligands, T. Shiga, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Morimoto, and M. Irie, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 40, 2275-2282(2011)

3) A Three-Dimensional Network of Two-Electron-Transferred [Ru<sub>2</sub>]2TCNQ Exhibiting Anomalous Conductance due to Charge Fluctuations, H. Miyasaka, T. Morita, and M. Yamashita, Chem. Commun., 47, 271-273(2011)

4) Magnetic Relaxation of Single-Molecule Magnets in an External Magnetic Field: Terbium(III)-Phthalocyanate Multi-Decker Complexes of Ising Dimer Systems, K. Katoh, T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Nakazawa, N. Ishikawa, S. Takaishi, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, Chem. Eur. J., 17, 117-122(2011)

5) Structural Design of Easy-Axis Magnetic Anisotropy and determination of Anisotropic Parameter of Ln(III)-Cu(II) Single-Molecule Magnets, T. Kajiwara, M. Nakano, K. Takahashi, and M. Yamashita, Chem. Eur. J., 17, 196-205(2011)

6) Stepwise Neutral-Ionic Phase Transition in a Covalently-Bonded Donor/Acceptor Chain Compound, H. Miyasaka, N. Motokawa, T. Chiyo, M. Takemura, M. Yamashita, H. Sagayama, and T. Arima, J. Am. Chem. Soc., 133, 5338-5345(2011)

ホームページ等

<http://coord.chem.tohoku.ac.jp/~sakutai/>