

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月 5日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2008～2012

課題番号：20225003

研究課題名（和文） 超常磁性の外場応答スイッチ機構の創製

研究課題名（英文） Creation of Switching Systems of Superparamagnets by External Stimulus

研究代表者

山下 正廣 (YAMASHITA MASAHIRO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60167707

研究成果の概要（和文）：超常磁性化合物に対して、外場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ー素子を作成し、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。さらに、電子注入により近藤ピークの出現と消去を可逆的に行なうことに成功し、単分子メモリーの基礎を実現した。一次元鎖構造を持つ単分子磁石  $[Pc_2Tb]Cl_{0.6}$  は 8K 以下で世界で初めて負の磁気抵抗を示した。

研究成果の概要（英文）：Our purposes of this project are to create the new physical properties and functionalities in superparamagnets by switched with the external stimulus.

One strategy that we have employed is to prepare conducting SMMs, like  $[Pc_2Tb]Cl_{0.6}$ , which has a blocking temperature of 47K and whose magnetic properties showed hysteresis below 10K. This SMM shows negative magnetoresistance below 8 K. In our second strategy, we have incorporated planar memory into a double-decker Tb(III) SMM ( $Pc_2Tb$ ). In addition, we have observed a Kondo Effect at 4.8 K by using scanning tunneling spectroscopy (STS) for the first time. We can control the appearance and disappearance of the Kondo peak by injecting an electron using an STS. This is considered to be the first single-molecule memory device.

In our third strategy, we have prepared field effect transistor (FET) devices of SMMs. The  $Pc_2Dy$  device shows ambipolar (n- and p-type) behavior, whereas the  $Pc_2Tb$  device shows p-type behavior. This difference is explained by the energy levels of the lanthanide ions. In the fourth strategy, we have doped Cs atoms onto  $Pc_2Y$ . Although  $Pc_2Y$  molecules show Kondo peaks due to the unpaired spin in the Pc ligand, when doped, Kondo peaks are not observed due to coupling of the radical Pc and the 6s electrons of the Cs atom. Finally, by doping with and manipulating the Cs atoms, we could write the letters T and U, which are the initials of Tohoku University.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	70,900,000	21,270,000	92,170,000
2009年度	52,400,000	15,720,000	68,120,000
2010年度	18,900,000	5,670,000	24,570,000
2011年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2012年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
総計	164,400,000	49,320,000	213,720,000

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、単分子メモリ

### 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氣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) スピンフラスト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、6) 単分子メモリ素子の開発、7) 量子電界トランジスタ素子の開発、8) 量子巨大磁気抵抗素子の開発、9) 光スイッチング量子磁石開発、などを行なう。

### 4. 研究成果

基礎研究としてまず、マルチプルデッカー型フタロシアニン Ln(III)単分子量子磁石を合成した。Double-DeckerTb(III)単分子磁石(TbPc2)ではゼロ磁場下で緩和が1種類であったが、直流磁場下では緩和が2個になった。一方、2個のDouble-DeckerTb(III)単分子磁石間にCd(II)イオンを1個挟んだQuaduple-Decker、および2個挟んだQuintuple-Decker型錯体ではゼロ磁場下で緩和が2個であったが、直流磁場下で緩和が1個になった。このような緩和過程の違いはダイポール相互作用とゼーマン分裂の違いにより上手く説明することができた。

金基盤状にTbPc2を超高真空中で蒸着し、STMおよびSTSを測定したところ、近藤ピークを観測することに成功した。この場合、金属電流はSTMの端子から金基盤へのトンネル電流であり、磁性不純物は配位子上の $\pi$ ラジカル

であることが分かった。この近藤ピークは磁場依存性も示し、また温度変化から近藤温度が30Kであった。

ヘテロなフタロシアニン-ナフタロシアニン型Tb(III)単分子磁石を金基盤状に蒸着するとフタロシアニンが上側とナフタロシアニンが上側の2通りの蒸着が見られた。それぞれの近藤温度を測定するとフタロシアニン側では30Kであるのに対して、ナフタロシアニン側では50Kであった。つまり、ナフタロシアニンが表であり、フタロシアニンが裏側であった。このように分子に表裏があると言う全く新しい概念を確立することに成功した。また、この単分子磁石のヒステリシスは20Kで観測され、これまでで最高の温度であった。

金基盤状に蒸着したYPc2単層にCs原子をドーブした。Cs原子はYPc2の中央に乗っていた。Csの6sとフタロシアニン配位子上の $\pi$ 電子がカップリングして一重項となるために、近藤ピークが観測できなかった。しかし、電子注入によりCs原子を取り除くと再び $\pi$ 電子が現れ、近藤ピークが観測された。つまり、近藤ピークを用いた単分子メモリー動作に成功したわけである。

TbPc2単分子磁石を電解参加すると1次元構造を持つ高伝導性の単分子磁石TbPc2C10.6を合成することに成功した。この化合物は10K以下で磁気ヒステリシスを示す。低温で負性磁気抵抗を測定したところ、8K以下で負の磁気抵抗を世界で初めて観測することに成功した。伝導パスは一次元に重なりあったフタロシアニン配位子間であり、8K以下でこの伝導電子とTbPc2単分子量子磁石が $f-\pi$ 相互作用することにより負性磁気抵抗が観測されたのである。

TbPc2とDyPc2の電解トランジスタ素子を作成した。TbPc2はp型(ホールがキャリア)であったが、DyPc2はambipolar(電子とホールがキャリア)であった。この違いはHOMO-LUMOの違いにより上手く説明することができた。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計23件)

- ① T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, T. Morita, K. Katoh, and M. Yamashita, First Observation of a Kondo Resonance for a Stable Neutral Pure Organic Radical, 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl, Adsorbed on Au(111) Surface, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 135, 2013, 651-658

- DOI:10.1021/ja303510g
- ② T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. Breedlove, and M. Yamashita, Variation of Kondo Peak Observed in the Assembly of Heteroleptic 2,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Tb(III) Double-Decker Complex on Au(111), ACS Nano, 査読有, 7, 2013, 1092-1099  
DOI:10.1021/nn304035h
- ③ R. Ishikawa, K. Katoh, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, Mn<sup>III</sup>(tetra-biphenyl-porphyrin)-TCNE Single Chain Magnet via Suppression of the Interchain Interaction, Inorg. Chem., 査読有, 51, 2012, 9123-9131  
DOI:10.1021/ic3015223
- ④ R. Robles, N. Lorente, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, and T. Komeda, Spin Doping of Individual Molecules by Using Single-Atom Manipulation, Nano. Lett., 査読有, 12, 2012, 3609-3612  
DOI:10.1021/nl301301e
- ⑤ K. Katoh, Y. Horii, N. Yasuda, W. Wernsdorfer, K. Toriumi, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, Multiple-Decker Phthalocyaninato Dinuclear Lanthanide(III) Single-Molecule Magnets with Dual-Magnetic Relaxation Processes, Dalton Transactions, 査読有, 41, 2012, 13582-13600  
DOI:10.1039/C3IC90017G
- ⑥ H. Miyasaka, T. Madanbashi, A. Saitou, R. Ishikawa, M. Yamashita, S. Bahr, W. Wernsdorfer, R. Crelac, Cyano-Bridged Mn<sup>III</sup>-M<sup>III</sup> Single-Chain Magnets with M<sup>III</sup>=Co<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>, Mn<sup>III</sup>, and Cr<sup>III</sup>, Chem. Eur. J., 査読有, 18, 2012, 3942-3954  
DOI:10.1002/chem.201102738
- ⑦ Z. Wei-Xiong, T. Shiga, H. Miyasaka, and M. Yamashita, New Approach for Designing Single-Chain Magnets: Organization of Chains via Hydrogen Bonding between Nucleobases, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 134, 2012, 6908-6911  
DOI:10.1021/ja300152k
- ⑧ H. Miyasaka, N. Motokawa, T. Chiyo, M. Takemura, M. Yamashita, H. Sagayama, and T. Arima, Stepwise Neutral-Ionic Phase Transitions in a Covalently Bonded Donor/Acceptor Chain Compound, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 133, 2011, 5338-5345  
DOI:10.1021/ja110007u
- ⑨ T. Shiga, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Morimoto, and M. Irie, Copper-Terbium Single-Molecule Magnets Linked by Photochromic Ligands, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 査読有, 40, 2011, 2275-2282  
DOI:10.1039/C0DT01119C
- ⑩ T. Komeda, H. Isshiki, Y. F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, and B. K. Breedlove, Observation and Electric Current Control of a Local Spin in a Single-Molecule Magnet, Nature Commun., 査読有, 2, 2011, 217-223  
DOI:1038/ncomms1210
- ⑪ H. Miyasaka, T. Morita, and M. Yamashita, A Three-dimensional network of two-electron-transferred [Ru<sub>2</sub>]2TCNQ exhibiting anomalous conductance due to charge fluctuations, Chem. Commun., 査読有, 47, 2011, 271-273  
DOI:10.1039/C0CC02031A
- ⑫ T. Kajiwara, M. Nakano, K. Takahashi, S. Takaishi, and M. Yamashita, Structural Design of Easy-Axis Magnetic Anisotropy and Determination of Anisotropic Parameter of Ln(III)-Cu(II) Single-Molecule Magnets, Chem. Eur. J., 査読有, 17, 2011, 196-205  
DOI:10.1002/chem.201002434
- ⑬ K. Katoh, T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Nakazawa, N. Ishikawa, S. Takaishi, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, Magnetic Relaxation of Single-Molecule Magnets in an External Magnetic Field: An Ising Dimer of a Terbium(III)-Phthalocyaninate Triple-Decker Complex, Chem. Eur. J., 査読有, 17, 2011, 117-122  
DOI:10.1002/chem.201002026
- ⑭ T. Kajiwara, H. Tanaka, M. Nakano, S. Takaishi, Y. Nakazawa, and M. Yamashita, Single-Chain Magnets Constructed by Using the Strict Orthogonality of Easy-Planes: Use of Structural Flexibility to Control the Magnetic Properties, Inorg. Chem., 査読有, 49, 2010, 8358-8370  
DOI:10.1021/ic100843k
- ⑮ N. Motokawa, S. Matsunaga, S. Takaishi, H. Miyasaka, M. Yamashita, and K. R. Dumber, Reversible Magnetism between Antiferromagnet and Ferromagnet Related to Solvation/Desolvation in a Robust Layered [Ru<sub>2</sub>]2 TCNQ Charge-Transfer System, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 132, 2010, 11943-11951  
DOI:10.1021/ja102412g

- ⑩ H. Miyasaka, K. Takayama, A. Saitoh, S. Furukawa, M. Yamashita, and R. Clerac, Three-Dimensional Antiferromagnetic Order of Single-Chain Magnets: A New Approach to Design Molecule-Based Magnets, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 16, 2010, 3656-3662  
DOI:10.1002/chem.200902861
- ⑪ H. Miyasaka, N. Motokawa, S. Matsunaga, M. Yamashita, T. Mori, N. Toyota, K. Dunbar, and K. Sugimoto, Control of Charge-Transfer in a Series of Ru<sub>2</sub>(II, II)/TCNQ Two-Dimensional Networks by Tuning the Electron-Affinity of TCNQ Units: A Route to Synergistic Magnetic/Conducting Materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 132, 2010, 1532-1544  
DOI:10.1021/ja909489s
- ⑫ M. Morimoto, H. Miyasaka, M. Yamashita, and M. Irie, Coordination Assemblies of [Mn<sup>IV</sup>] Single-Molecule magnets Linked by Photochromic Ligands: Photochemical Control of the Magnetic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 131, 2009, 9823-9835  
DOI:10.1021/ja903366d
- ⑬ H. Hiraga, H. Miyasaka, R. Clerac, M. Fourmigue, and M. Yamashita, [M<sup>III</sup>(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Coordinated Mn<sup>III</sup> Salen-Type Dimers (M<sup>III</sup>=Ni<sup>III</sup>, Au<sup>III</sup>; dmit<sub>2</sub>=1,3-Dithio-2-thione-4,5-dithiolate): Design of Single-Component Conducting Single-Molecule Magnet-Based Materials, *Inorg. Chem.*, 査読有, 48, 2009, 2887-2898  
DOI:10.1021/ic802110b
- ⑭ K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y.-F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi, and J. Takeya, Direct Observation of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy and Thin-Film Field-Effect Transistor Properties of Tb(III) and Dy(III)-Phthalocyanine Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 131, 2009, 9967-9976  
DOI:10.1021/ja902349t
- ⑮ H. Iguchi, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, H. Omamoto, and H. Okamoto, Mixed Charge-Ordering State of MMX-Type Quasi-One-Dimensional Iodide-Bridged Platinum Complexes with Binary Counterions, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 130, 2008, 17668-17669  
DOI:10.1021/ja807901p
- ⑯ N. Motokawa, H. Miyasaka, M. Yamashita, and K.R. Dunbar, An Eeectron-Transfer Ferromagnet with T<sub>c</sub>=107 K Based on a Three-Dimensional [Ru<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/TCNQ System, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 47, 2008, 7760-7763  
DOI:10.1002/anie.200802574
- ⑰ T. Kajiwara, M. Hasegawa, A. Ishii, K. Katagiri, M. Baatar, M. Nakano, S. Takaishi, M. Yamashita, and N. Iki, Highly Luminescent Superparamagnetic Tb(III) Complex Constructed With a Bi-functional p-tert-Butylsulfonylcalix[4]arene, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, 36, 2008, 5565-5568  
DOI:10.1002/ejic.200800706
- [学会発表] (計 2 3 件)
- ① M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, Frontier Science, 2012 年 12 月 4 日, レンヌ(フランス)
- ② M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, Japanese-German Symposium on Coordination Programming, 2012 年 10 月 25 日, ミュンスター(ドイツ)
- ③ M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, Japan-UK Summer School, 2012 年 9 月 26 日, ダラム(イギリス)
- ④ M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012 年 9 月 12 日, バレンシア(スペイン)
- ⑤ M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, 2012 年 9 月 10 日, ロンドン(イギリス)
- ⑥ M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, International Conference on Spintronics, 2012 年 7 月 25 日, シドニー(オーストラリア)
- ⑦ M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, International Conference on Superconductor and Nanomagnets, 2012 年 7 月 4 日, バルセロナ(スペイン)

- ⑧ M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, International Conference on Molecule-Based Magnets, 2012年6月12日, テサロニケ(ギリシャ)
- ⑨ M. Yamashita, Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, Eurasia Chemical Conference, 2012年4月23日, コルフ(ギリシャ)
- ⑩ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, ECMM, 2011年11月23日, パリ(フランス)
- ⑪ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, 2011年10月20日, ニューデリー(インド)
- ⑫ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, COST Action D35 Final Meeting From Molecules to Molecular Devices, 2011年9月13日, カリアリ(イタリア)
- ⑬ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, European Conference on Molecular Electronics, 2011年9月9日, バルセロナ(スペイン)
- ⑭ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, China Nano, 2011年9月3日, 北京(中国)
- ⑮ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 43rd IUPAC World Chemistry Congress, 2011年8月4日, サンフアン(プエルトリコ)
- ⑯ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, Japan-France Joint Symposium, 2011年6月29日, レンヌ(フランス)
- ⑰ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 47th Annual Meeting of Indian Chemical Society, 2010年12月24日, ラーイプル(インド)
- ⑱ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月18日, ハワイ(アメリカ)
- ⑲ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets, 2010年10月12日, 北京(中国)
- ⑳ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 11th Eurasia Conference on Chemical Sciences, 2010年10月9日, アンマン(ヨルダン)
- ㉑ M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, The Joint

European Magnetic Symposia JEMS 2010, 2010年8月24日, クラクフ(ポーランド)

- ㉒ M. Yamashita, Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 39th International Conference on Coordination Chemistry, 2010年7月27日, アデレード(オーストラリア)
- ㉓ M. Yamashita, Perspectives in Multifunctional Single-Molecule Magnets and Single-Chain Magnets, Winter School on Coordination Chemistry, 2008年12月8日, カルパッチ(ポーランド)

[図書] (計4件)

- ① Masahiro Yamashita, et. al., Springer, Material Designs and Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds, 2013, 269
- ② 山下正廣, 他, 東京化学同人, ハウスの無機化学(上), 2012, 425
- ③ 山下正廣, 他, 東京化学同人, ハウスの無機化学(下), 2012, 839
- ④ 山下正廣, 他, 三共出版, 金属錯体の現代物性化学, 2008, 413

[その他]

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山下 正廣 (YAMASHITA MASAHIRO)  
 東北大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号: 60167707

### (2) 研究分担者

宮坂 等 (MIYASAKA HITOSHI)  
 東北大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号: 50332937

伊藤 翼 (ITO TASUKU)  
 東北大学・大学院理学研究科・名誉教授  
 研究者番号: 90007328

高石 慎也 (TAKAISHI SHINYA)  
 東北大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号: 10396418

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: