

平成21年 5月22日現在

研究種目：若手研究(A)  
 研究期間：2006-2008  
 課題番号：18685007  
 研究課題名(和文) 単次元鎖磁石における Glauber ダイナミクスの磁気相関制御と理論解明  
 研究課題名(英文) The control of magnetic correlation of Glauber dynamics in Single-Chain Magnets and its theoretical approach  
 研究代表者  
 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

研究成果の概要：単次元鎖磁石のスピンの反転ダイナミクスについては、その詳細な緩和過程は未だ不明な点が多い。例えば、単分子磁石の一次元相関問題、フェリ磁性鎖におけるスピンのダイナミクス機構、ヘテロスピンの系におけるスピンの反転の理論、Glauber ダイナミクスとスピン波の境界、などである。本研究では、多様な単次元鎖磁石を合理的且つ系統的に設計し、その定量的・定性的な磁化緩和挙動の解析を行うことにより、Glauber ダイナミクス機構に基づくスピンの反転ダイナミクスの解明を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2007年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	23,400,000	7,020,000	30,420,000

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：分子磁性・単分子磁石・単次元鎖磁石・金属錯体化学・磁気相関

## 1. 研究開始当初の背景

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。しかし、1963年のRoy J. Glauberによる<sup>[1]</sup>、「Ising鎖におけるスピンの反転の時間依存性」(Glauber dynamics)を考えれば、強磁性的、或いはフェリ磁性的Ising chainは(一次元的に配列したスピンの一軸異方性によって縛られるために)スピンの反転にエネルギー障壁( $\Delta_{\text{Ising}}$ )が生じ、準安定状態をもつ「磁石」としての性質を示す可能性がある。本研究者は2002年にこのような性質を示す世界で初めての強磁性型一次元磁性鎖を発表し、「単次元鎖磁石(Single-Chain Magnet)」と命名した<sup>[2]</sup>。この化合物群は、

Glauber理論を実験的に立証するものではあるが、理論上存在しうる厳密Ising鎖は、実際の物質群では存在しない。そのため、Glauber dynamicsにおけるエネルギー障壁 $\Delta_{\text{Ising}} = 8J_F S^2$  ( $H = -2J_F S^2 \sum \sigma_i \sigma_{i-1}$ )は、強磁性型単次元鎖磁石では、 $\Delta_{\text{e1}} = 8J_F S^2 + |D| S^2$  ( $D > 4J_F/3$ )であると<sup>[3]</sup>、「強磁性的に相関した一軸異方性Heisenberg鎖」と考えることができると提案した<sup>[4]</sup>。この様に、単次元鎖磁石では、スピンの反転ダイナミクスは鎖内相関( $\Delta_{\xi} = \Delta_{\text{Ising}}/2$ )に密接に関係する。上記理論によれば、相関を無くしたスピンユニットは、一軸異方性スピンとして $\Delta_A = |D| S^2$ とみなせ、いわゆる単分子磁石になる可能性がある。実際に単次元鎖磁石のユニットを切り出した化

化合物を単離し、この法則に従うことを立証した<sup>15)</sup>。しかし今なお、この単次元鎖磁石のスピンドイナミクスについては、全くと言っていいほどわかっていない。

## 2. 研究の目的

ここで本研究が研究開始当初直面していた3つの本質的な問題点 (Q1-Q3) を挙げる。

**Q1:** 単分子磁石から単次元鎖磁石への相関の発達によるスピンドイナミクスはどのように変遷しうるのか？

**Q2:** フェリ磁性型単次元鎖磁石 ( $J < 0$ ) のスピンドイナミクスをどのように考えるか？

**Q3:** ヘテロスピント型単次元鎖磁石 ( $S_1, S_2$  及び  $J > 0$ ) のスピンドイナミクスをどのように考えるか？

本研究 (3年間) では、上記3つの問題点について物質レベルでの系統的な調査を開始し、Glauber ダイナミクスについてのユニバーサルな法則を見出すことを最終目標として研究を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 単次元鎖磁石への非磁性ドーピングによる磁化緩和変化のモニター (Q1, Q3 への取り組み)

単次元鎖磁石における磁化緩和の鎖内相関 (相関長効果) を立証するために、単次元鎖磁石に非磁性ユニットをドーピングし、次元鎖の有限長を任意にコントロールすることにより平均有限長における磁化緩和挙動を系統的にモニターし、磁化緩和現象の変換をとらえる。

### (2) $J_1$ 及び $J_2$ で連結した un-regular 単次元鎖磁石の磁気挙動評価 (Q1への取り組み)

$J_1$  及び  $J_2$  で連結した次元鎖磁石の磁化緩和は、その両交換相互作用に依存するはずである。このような鎖内の相関依存によるダイナミクスの変化を実際の物質群で実証する。物質開発では、今までの分子設計の実績から、 $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}]$  の連結した物質群に着目し、この三核ユニットの  $\text{Ni}^{\text{II}}$  中心に反転対称がないユニットを用いることにより得られる。 $\text{L}^2$  二座配位子に非対称配位子を用いた  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{oximato})_2(\text{L}^2)]$  分子を開発し、 $\text{Mn}^{\text{III}}$  saltmen 錯体との次元鎖集積体を合成する。

### (3) フェリ磁性型単次元鎖磁石の合成と磁気挙動評価 (非磁性ドーピング) (Q2への取り組み)

強磁性鎖は、モーメントの最大値が平均有限長と関係するが、フェリ磁性鎖は低温域の磁化挙動は相関長効果に敏感に応答するため、ただ一種類のサンプルの磁化過程のみで結論を導くのは危険である。そこで、まず、フェリ磁性型単次元鎖磁石

$[\text{Mn}(\text{R-saltmen})\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{L}^2)]\text{A}$  の  $\text{Ni}^{\text{II}}$  を  $\text{Fe}^{\text{II}}$  でドーピングした系について、有限長鎖と等温磁化挙動について検討を行う。そのそれぞれの磁化挙動から実際の有効スピン  $S_{\text{eff}}$  の Ising 挙動を検討し、 $J_{\text{eff}}$  についての  $\Delta$  との関係 ( $\Delta = f(J_{\text{eff}}, S_{\text{eff}}^2, D_{\text{eff}}^2)$ ) を考察する。また、 $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}]$  三核ユニットは、それ自身単分子磁石になるため、ドーピングの割合によって、単次元鎖磁石挙動から単分子磁石挙動への変化が追える可能性もある。

### (4) 奇数個の単分子磁石からなる反強磁性オリゴマーの単次元鎖磁石挙動の検証 (Q1への取り組み)

単次元鎖磁石は強磁性もしくは、フェリ磁性次元鎖のみが可能であると考えていたが、最近、反強磁性次元鎖でも、巨大な一軸異方性スピンが奇数個反強磁性的に連結した化合物 (オリゴマー) でも、スピン基底状態がゼロにならないために、単次元鎖磁石のように Glauber ダイナミクスが観測される可能性が出てきた。単分子磁石の反強磁性鎖を検証する。

## 4. 研究成果

### (1) 単次元鎖磁石への非磁性ドーピングによる磁化緩和変化のモニター (Q1, Q3 への取り組み)

シアノ架橋  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S = 2$ ) -  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $S = 3/2$ ) のフェリ磁性鎖は、詳細な磁気測定の結果からヘテロスピントフェリ磁性単次元鎖磁石であることが明らかとなった。この化合物の磁化緩和は、その有効有限鎖長と磁化緩和の  $T_B$  から有限鎖領域での磁化緩和であることがわかった。この化合物の  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  を非磁性の  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  にした同形の化合物は、 $\text{Mn}^{\text{III}}$   $S = 2$  の常磁性挙動を示すことから、合成段階で  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  と  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  がある一定の割合で混合された溶液を用いることで  $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Cr}^{\text{III}}$  単次元鎖磁石に  $\text{Co}^{\text{III}}$  が  $x = 0, 0.106, 0.212, 0.319, 0.395, 0.465, 0.603, 0.707, 0.799, 1$  のようにドーブされた化合物を得た。これらの化合物の構造解析を行うと、 $\text{Mn}^{\text{III}}$  周りの結合長はドーブ量に対して一定であるにもかかわらず、 $[\text{M}(\text{CN})_6]$  周りの M-C 結合長はドーブ量に比例して減少しており、 $\text{Co}$  ドーブが適切に行われていることを示している。また、交流磁化率の温度変化を測定したところ、 $x = 0$  で観測された有限鎖領域の磁化緩和 (単次元鎖磁石) はドーブ量が増えるに従い消失する傾向にあり、逆に新たなより緩和時間の早い磁化緩和が低温領域で発現することがわかった。これは、 $\text{Co}$  で切断されたオリゴマーの単分子磁石挙動である。

### (2) $J_1$ 及び $J_2$ で連結した un-regular 単次元鎖磁石の磁気挙動評価 (Q1への取り組み)

鎖内交換相互作用  $J_1$  と  $J_2$  ( $J_1 > J_2 > 0$ ) で磁

氣的に連結された一次元鎖、即ち二量化した一次元鎖は、単純な単一の  $J$  で連結された単一次元鎖磁石の Glauber ダイナミクスとはスピン反転様式が異なる可能性がある。もし、 $J_1 \gg J_2 \approx 0$  である場合には、ユニットの二量体としてのクラスター反転が予想され、また  $J_1 \gg J_2 \neq 0$  である場合には、 $J_2$  のみの相関で規定された二量体反転の単一次元鎖磁石が予想される。 $Mn^{III}_2Ni^{II}$  系  $S = 3$  の強磁性一次元鎖でそのような二つの交換相互作用で連結された単一次元鎖磁石を見出した。この化合物は有効有限鎖長がユニット 2 つ分程度しかなく、 $J_1$  で連結した二量体はごく弱い  $J_2$  の交換相互作用の摂動を受けている。HFEPN を測定したところ、単一次元鎖磁石に見られるピークのシフトが見られず、あたかも単分子磁石 ( $J_2 \approx 0$ ) のような様相であることがわかった。この結果は、有限鎖長から予想された二量体を支持している。また、Double-spin flip の可能性を示唆していた。一方、 $Mn^{III}_2Cu^{II}$   $S = 7/2$  の強磁性単一次元鎖磁石も合成することに成功した。この化合物が構造からも二つの交換相互作用が存在していることが明らかで、先の  $Mn^{III}_2Ni^{II}$  化合物とは異なり有限鎖長は十分に長い。磁化反転エネルギー障壁は double-spin flip で説明されることがわかった。

### (3) フェリ磁性型単一次元鎖磁石の合成と磁気挙動評価 (非磁性ドーピング) (Q2への取り組み)

$Mn^{III}_2Ni^{II}$  系と同様な合成法ながら、 $Mn^{III}$  salen 系錯体の置換基によっては選択的に  $Mn^{III}Ni^{II}$  1:1 型錯体が合成される。幾つかの組み合わせにより類似の化合物を 10 種以上を見出すことに成功した。その中には鎖間の弱い反強磁性的相互作用が存在する系もあり、それらは最近のトピックスになっている。そのうち、フェリ磁性単一次元鎖磁石に着目し、 $Mn^{III}Ni^{II}$  一次元鎖に低スピン  $Fe^{II}$   $S = 0$  をドーピングした化合物を合成した。 $Mn^{III}Ni^{II}$  フェリ磁性単一次元鎖磁石はその磁化緩和と挙動から有限鎖領域の磁化緩和であることがわかっている。これに  $Fe^{II}$  を  $x = 0, 0.092, 0.189, 0.333, 0.397, 0.525, 0.653, 0.768, 0.885, 1$  とドーピングしていくと、磁化強度は減少するが、有限鎖単一次元鎖磁石由来の磁化緩和は維持され、新たにオリゴマー単分子磁石の磁化緩和が発現し、ついには後者に完全に代わる連続的な挙動が見出された。この挙動は先の  $Mn^{III}Cr^{III}$  フェリ磁性鎖に類似するが、より鮮明な挙動を示していた。

### (4) 奇数個の単分子磁石からなる反強磁性オリゴマーの単一次元鎖磁石挙動の検証 (Q1への取り組み)

$Mn^{III}$  と低スピン  $Fe^{II}$   $S = 0$  の  $Mn^{III}_2Fe^{II}$  一次

元鎖を合成した。 $Fe^{II}$  は反磁性であるため、予想されるスキームは、 $Mn^{III}$  二量体の  $S = 4$  単分子磁石挙動である。ところが、 $Fe^{II}$  を介した弱い反強磁性相互作用が存在するため、低温で  $S = 4$  単分子磁石は反強磁性カップリングにより磁化が急激に減少する。それにもかかわらず、二種類の緩和の混合した磁化緩和と挙動が観測された。それらの磁化緩和を各温度で二つの Debye モデルでフィッティングすることにより分離すると、 $\Delta_{\tau 1} = 18$  K と  $\Delta_{\tau 2} = 34$  K というエネルギー障壁をもつ緩和である。これらは、 $\Delta_{\tau 2}$  は末端  $S = 4$  スピンの磁化反転緩和 (単一次元鎖磁石) であるが、 $\Delta_{\tau 1}$  の磁化緩和は①  $S = 4$  単分子磁石ユニットそのものの緩和、② 磁化伝搬に関する緩和のどちらかかはわからない。しかし、今までに磁化伝搬が見られた例は一例もなく、この系が特別であるとは思えないため、①の可能性が高いと思われる。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 35 件)

- Mixed Charge-Ordering State of MMX-Type Quasi-One-Dimensional Iodide-Bridged Platinum Complexes with Binary Counterions  
H. Iguchi, S. Takaishi, T. Kajiwaru, H. Miyasaka, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17668-17669. (査読有)
- Long-distance ferromagnetic coupling through spin polarization in a linear heterotrimeric iron(III)-copper(II)-iron(III) complex derived from 5-ferrocenyl-2-aminotropone  
Y. Miyake, S. Watanabe, S. Aono, T. Nishinaga, A. Miyazaki, T. Enoki, H. Miyasaka, H. Otani, M. Iyoda, *Chem. Commun.*, **2008**, 6167-6169. (査読有)
- Magnetic-Field-Induced Freezing of Spin Correlations in Networked System of  $[Mn_4]$  Single-Molecule Magnets  
S. Yamashita, T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, and H. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2008**, 77, 073708. (査読有)
- An Electron-Transfer Ferromagnet with  $T_c = 107$  K Based on a Three-Dimensional  $[Ru_2]_2/TCNQ$  System  
N. Motokawa, H. Miyasaka, M. Yamashita, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7760-7763. (査読有)
- Charge-Density-Wave to Mott-Hubbard Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Pd Compounds  
S. Takaishi, M. Takamura, T. Kajiwaru, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Iwata, H.

- Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, H. Nishikawa, H. Oshio, K. Kato, and M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12080-12084. (査読有)
6. Hybridized complexes of  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2]$  Single-Molecule Magnets and Ni dithiolate complexes  
H. Hiraga, H. Miyasaka, S. Takaishi, T. Kajiwara, M. Yamashita, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3863-3872. (査読有)
  7. A ladder based on paddlewheel diruthenium(II, II) rails connected by TCNQ rungs: a polymorph of the hexagonal 2-D network phase  
N. Motokawa, T. Oyama, S. Matsunaga, H. Miyasaka, K. Sugimoto, M. Yamashita, N. Lopez and K. R. Dunbar, *Dalton Trans.*, **2008**, 4099-4102. (査読有)
  8. Three-Dimensionally Ordered CDW State in Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Dinuclear Platinum Mixed-Valence Compounds,  $\text{A}_4[\text{Pt}_2\text{I}(\text{pop})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (A = Aromatic Ammonium Cations)  
S. Matsunaga, K. Takizawa, D. Kawakami, H. Iguchi, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, H. Matsuzaki, and H. Okamoto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3269-3273. (査読有)
  9. A  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}$  single-chain magnet separated by a thick isolating network of  $\text{BPh}_4^-$  anions  
H. Miyasaka, A. Saitoh, M. Yamashita, and R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 2422-2427. (査読有)
  10. One-dimensional coordination polymers of antiferromagnetically-coupled  $[\text{Mn}_4]$  single-molecule magnets  
L. Lecren, O. Roubeau, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon, and R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 755-766. (査読有)
  11. Two-Dimensional Coordination Networks of  $[\text{Mn}_4]$  Single-Molecule Magnets: Heat Capacity Measurements  
T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, L. Lecren, and H. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2007**, 76, 104602-1-5. (査読有)
  12. Effect of an applied magnetic field on the relaxation time of single-chain magnets  
C. Coulon, R. Clérac, W. Wernsdorfer, R. Colin, A. Saitoh, N. Motokawa, and H. Miyasaka, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 214422-1-15. (査読有)
  13. Hybrid Molecular Material Exhibiting Single-Molecule Magnet Behavior and Molecular Conductivity  
H. Hiraga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwara, S. Takaishi, Y. Oshima, H. Nojiri and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9661-9671. (査読有)
  14. Why Does the Disorder of *R*-pn and *rac*-pn Ligands in the Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged  $\text{Ni}^{\text{III}}$  Complexes,  $[\text{Ni}(\text{pan})_2\text{Br}]\text{Br}_2$  (pn = 1,2-diaminopropane) Afford Similar STM Patterns?  
H. Wu, D. Kawakami, M. Sasaki, J. Xie, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, H. Matsuzaki, and H. Okamoto, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7410-7413. (査読有)
  15. Metal-Insulator Transition of Charge-Transfer Salts Based on Unsymmetrical Donor DMET and Metal Halide Anions  $(\text{DMET})_4(\text{MCl}_4)(\text{TCE})_2$  (M = Mn, Co, Cu, Zn; TCE = 1,1,2,-trichloroethane)  
H. Ito, D. Suzuki, H. Watanabe, H. Tanaka, S. Kuroda, M. Umemiya, N. Kobayashi, M. Goto, K. Sugiura, H. Miyasaka, S. Takaishi, T. Kajiwara, M. Yamashita, E. Ohmichi, and T. Osada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8510-8518. (査読有)
  16. Single-Molecule Magnet Behavior in Heterometallic  $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}_2-\text{M}^{\text{II}}$  Tetramers ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) Containing  $\text{Mn}^{\text{III}}$  Salen-Type Dinuclear Core  
C. Kachi-Terajima, H. Miyasaka, A. Saitoh, N. Shirakawa, M. Yamashita, and R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5861-5872. (査読有)
  17. Pressure effects on  $\text{Mn}_4$  single-molecule magnet with two-dimensional correlation  
M. Ogawa, M. Mito, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, K. Nakata, M. Yamashita, and H. Miyasaka, *J. Mag. Mater.*, **2007**, 310, e489-e491. (査読有)
  18. Unusual regioselective mercuration of metalloporphyrins and its potential applications  
K. Sugiura, A. Kato, K. Iwasaki, H. Miyasaka, M. Yamashita, S. Hino and D. P. Arnold, *Chem. Commun.*, **2007**, 2046-2047. (査読有)
  19. Direct evidence of exchange interaction dependence of magnetization relaxation in a family of ferromagnetic-type single-chain magnets  
A. Saitoh, H. Miyasaka, M. Yamashita, and R. Clérac, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2002-2012 (Hot paper). (査読有)
  20. One-Dimensional Supramolecular Organization of Single-Molecule Magnets

- L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, and R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5045-5051. (査読有)
21. Tuning of Electronic Structures of Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Pd<sup>II</sup>-Pd<sup>IV</sup> Mixed-Valence Complexes by Substituting Counter Anions  
H. Arakawa, D. Kawakami, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, H. Kishida, and H. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 189-191. (査読有)
22. Magnetic Assemblies Based on Mn(III) Salen Analogues  
H. Miyasaka, A. Satoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2622-2664. (査読有)
23. A look at molecular nanosized magnets from the aspect of inter-molecular interaction  
H. Miyasaka and M. Yamashita, *Dalton Trans. (Frontiers)*, **2007**, 399-406. (査読有)
24. Giant Macrocycles Composed of Thiophene, Acetylene, and Ethylene Building Blocks  
K. Nakao, M. Nishimura, T. Tamachi, Y. Kuwatani, H. Miyasaka, T. Nishinaga, and M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16740-16747. (査読有)
25. Spin correlation and relaxational dynamics in molecular-based single-chain magnets  
J. Kishine, T. Watanabe, H. Deguchi, M. Mito, T. Sakai, T. Tajiri, M. Yamashita, and H. Miyasaka, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 224419-1-7. (査読有)
26. Single-Chain Magnet Behavior in an Alternated One-Dimensional Assembly of Mn<sup>III</sup> Schiff-Base Complex and TCNQ Radical  
H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, and R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7028-7040. (査読有)
27. 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,  
[ $\{\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3\}_2\text{[Pt}_2(\text{pop})_4\text{I]}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]  
M. Yamashita, K. Takamizawa, S. Matsunaga, D. Kawakami, H. Iguchi, S. Takaishi, T. Kajiwara, F. Iwahori, T. Ishii, H. Miyasaka, K. Sugiura, H. Matsuzaki, H. Kishida, and H. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79, 1404-1406. (査読有)
28. Long-Range Ordered Magnet of a Charge-Transfer Ru<sub>2</sub><sup>4+</sup>/TCNQ Two-Dimensional Network Compound  
H. Miyasaka, T. Izawa, N. Takahashi, M. Yamashita, and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11358-11359. (査読有)
29. Observation of the Collective Magnetic Excitation in the Single-Chain Magnet  
Y. Oshima, H. Nojiri, K. Asakura, T. Sakai, M. Yamashita, and H. Miyasaka, *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 214435-1-5. (査読有)
30. From S<sub>T</sub> = 3 Single-Molecule Magnet to Diamagnetic Ground State Depending on Molecular Packing of Mn<sup>III</sup> Salen-type Dimers Decorated by N,N'-Dicyano-1,4-naphthoquinonediiminate Radicals  
C. Kachi-Terajima, H. Miyasaka, K. Sugiura, R. Clérac, and H. Nojiri, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4381-4390. (査読有)
31. Dynamical Valence Fluctuation at the Charge-Density-Wave Phase Boundary in Iodide-Bridged Pt Compound [Pt(chxn)<sub>2</sub>I]I<sub>2</sub>  
S. Takaishi, D. Kawakami, M. Yamashita, M. Sasaki, T. Kajiwara, H. Miyasaka, K. Sugiura, Y. Wakabayashi, H. Sawa, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Watanabe, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, and S. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 6420-6425. (査読有)
32. Two-Dimensional Networks Based on Mn<sub>4</sub> Complex Linked by Dicyanamide Anion: From Single-Molecule Magnet to Classical Magnet Behavior  
H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, and R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3770-3783. (査読有)
33. Metal-Metal Bonded Diruthenium Unit Axial-Capped by Di-*tert*-butylphenolate: [Ru<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*t*-Busal-R'py)<sub>2</sub>]  
(*t*-Busal-R'py)<sup>2-</sup> = *N*-(R'-2-pyridyl)-2-oxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylamine; R' = H, 4-Me, 5-Me  
H. Miyasaka, T. Izawa, S. Takaishi, K. Sugimoto, K. Sugiura, and M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79, 612-620. (査読有)
34. New Charge-transfer Salts Based on Unsymmetrical Donor DMET and Metal Complex Anions:  
(DMET)<sub>3</sub>[Cr(isoq)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>] and (DMET)<sub>3</sub>[Cr(phen)(NCS)<sub>4</sub>]·CH<sub>3</sub>CN

- M. Umemiya, M. Goto, N. Kobayashi, S. Takaiishi, T. Kajiwara, M. Yamashita, H. Miyasaka, K. Sugiura, H. Watanabe, D. Suzuki, H. Ito, and S. Kuroda, *Chem. Lett.*, **2006**, 135, 368-369. (査読有)
35. "Single-Chain Magnets": Theoretical Approach and Experimental Systems  
C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Structure and Bonding*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**, 122, 163-206 (Review). (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

1. 2<sup>nd</sup> Japan-Russian Joint Symposium on Chiral Porous Coordination Polymers for Separation and Catalysis (Kyoto, Kyoto University) 2009年2月13-14日「The Design of Coordination Frameworks Undergoing a Charge-Transfer that Mediates a Spin Order and Electron Transport」(招待講演)
2. 第2回研究会「金属錯体の固体物性科学最前線—錯体化学と固体物性物理の連携新領域創成をめざして—」(仙台、東北大学) 2008年12月19-21日「電荷移動制御による導電性分子磁石の設計」(依頼講演)
3. 11<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets (Florence, Italy) 2008年9月21-24日「The control of charge-transfer in multi-dimensional networks toward high-temperature d-p interactions and magnetoresistance」(招待講演・Keynote lecture)
4. The 57<sup>th</sup> Fujiwara Seminar: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW PROSPECTS ON MOLECULAR MAGNETISM (Tomakomai, Hokkaido) 2008年7月28-31日「What Can We Do Using Molecules?: Rational Design for Functional Materials」(依頼講演)
5. 第1回学術創成研究シンポジウム(仙台、東北大学) 2008年3月14-16日「混合原子価電荷移動系の高次展開: 高相転移磁石と導電性の共存を目指して」(依頼講演)
6. 日本物理学会2007年秋季学会(札幌、北海道大学) 2007年9月21-24日「Mn(III)-Ni(II)フェリ磁性単次元鎖磁石の磁気挙動」
7. 分子科学討論会2007(仙台、東北大学) 2007年9月17-20日「単分子磁石と単次元鎖磁石における磁化ダイナミクスの鎖内交換相互作用依存性」
8. 理論から探る磁性科学の展望(東京、東京大学) 2007年8月1-3日

- 「Single-Molecule Magnetを一次元に繋げる: Single-Chain Magnet」(依頼講演)
9. 1<sup>st</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (Okazaki, Aichi, Japan) 2007年7月30日-8月2日「ANISOTROPIC ONE-DIMENSIONAL SYSTEMS: THEIR DYNAMICAL BEHAVIOR TUNED BY INTRA-CHAIN EXCHANGE COUPLINGS」
  10. Muon Sciences at the RIKEN-RAL Muon Facility 2007 (和光、理研) 2007年7月23-24日「mSR study on Single-Chain Magnets」(依頼講演)
  11. 日本化学会第87回年会(大阪、関西大学) 2007年3月25-28日「Paddlewheel型Ru二核錯体とTCNQからなる二次元層状化合物の電子移動制御と磁性制御」
  12. 日本物理学会2007年春季学会(鹿児島、鹿児島大) 2007年3月18-21日「二量化した $S = 3$ 及び $S = 7/2$ 強磁性一次元鎖の磁化緩和挙動」
  13. 第3回ナノ粒子研究会(仙台、東北大学国際センター) 2007年3月7日「単次元鎖磁石の設計と物性」(依頼講演)
  14. 第20回物性おじさま会(仙台、東北大多元研) 2007年2月17日「単次元鎖磁石の設計と物性」(依頼講演)
  15. 東北大学 大学院理学研究科化学専攻 第23回無機・分析化学コロキウム(仙台、川渡セミナーハウス) 2006年6月2-3日「金属錯体磁性鎖の新しい化学と物理 (New Chemistry and Physics in Magnetic Chains of Metal Complexes)」(依頼講演)

[図書] (計 2 件)

1. 「遷移金属錯体の固体物性化学」(山下正廣 小島憲道編著) 2章 遷移金属錯体の磁気的性質 2-4 単次元鎖磁石と単分子磁石ネットワーク  
宮坂 等  
三共出版, **2008**, 121-151.
  2. 化学フロンティア 16 チャンピオンレコードをもつ金属錯体最前線—新しい機能性錯体の構築に向けて(山下正廣・北川 進編) 一次元鎖の常識を破る: 単次元鎖磁石の開発とその理論解釈 (21章)  
宮坂 等  
化学同人, **2006**, 192-202.
6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
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