

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究 (S)

研究期間：2008 年～2012 年

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、電界トランジスター、DNA 量子コンピューター

## 1. 研究計画の概要

ナノサイズ磁石と量子スピン格子における磁石現象と量子現象の”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”を進める。具体的には以下の通りである。

(1) 超常磁性の磁石機能の操作のための分子設計は、①スピントスオーバーおよび光誘起相転移錯体と Mn(III) 一軸異方性錯体との一次元鎖の設計、②高伝導性単分子磁石の開発、を進める。

(2) 単分子磁石における量子トンネル効果の操作のための分子設計は、③光感応分子で架橋された単分子ネットワークの開発、を進める。

(3) 量子スピン一次元格子のスピン状態の操作のための分子設計は、④量子スピン系三角格子の合理的設計、⑤量子スピン二量体と単量体の交互一次元鎖の設計、⑥ Mn(III)-Ni(II) 古典スピン系フェリ磁性鎖の設計、を進める。

これらの合成で得られた化合物群については、in-situ における光照射磁気測定、直流・交流電気伝導性測定、ホール効果測定、I-V 特性評価、パルス磁場によるスピン状態変化の確認を行い、“機能操作”の評価を行い、研究を進める。

## 2. 研究の進捗状況

本研究の究極の目的は、超常磁性化合物 (単分子量子磁石や単次元鎖量子磁石) を用いて、外場 (光、電場、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である。具体

的には、単分子メモリー、量子巨大磁気抵抗 (QGM)、量子電界トランジスター素子 (QFET)、光スイッチング機能量子磁石、量子スピンフラストレーション系磁石、近藤効果の発現などである。

まず、単分子メモリー素子の実現のために、単分子量子磁石  $\text{Pc2Tb}$  を金基盤上に真空蒸着して、STM で 1 分子観測に成功した。今後はブロッキング温度以下で、スピン偏極 STM を用いて上向きスピンと下向きスピンを書き込み、更に読み出すことが必要である。また、STS により近藤ピークを初めて観測することに成功した。近藤効果とは金属に微量の磁性不純物がある時に、温度を下げると金属電流と磁性不純物がカップリングして一重項を作って半導体になる現象である。今回の近藤ピークでは、金属電流は STS のトンネル電流であり、磁性不純物は配位子上のカチオン  $\pi$  ラジカルであることが明らかになった。

単分子量子磁石  $\text{Pc2Tb}$  と  $\text{Pc2Dy}$  の電界トランジスターを作成した。前者が p 型であり、後者がアンバイポーラー (p 型と n 型) であった。Tb(III) イオンでは基底状態と第一励起状態間が  $400\text{cm}^{-1}$  離れているのに対して、Dy(III) イオンでは  $20\text{cm}^{-1}$  しか離れていない。そのために Tb ではホールしか注入できないために p 型であり、Dy ではギャップが小さいためにホールも電子も入れることができるので、アンバイポーラーであったと考えられる。このように電子状態の違いによりうまく説明できた。

## 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 超常磁性化合物 (単分子量子磁石と

単一次元鎖量子磁石)の外場応答制御に関して、電場による電界トランジスターの動作に成功した。また、単分子メモリー素子の基礎概念の確立をめざして、パルス電流注入による可逆的な近藤ピークの出現と消去にも成功した。このように、いろいろな世界で初めての現象を見だし、予想以上の研究の展開がある。

#### 4. 今後の研究の推進方策

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。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。

#### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 87 件)

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), 査読あり

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), 査読あり

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), 査読あり

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. Takaiishi, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, Chem. Eur. J., 17, 117-122(2011), 査読あり

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), 査読あり

[学会発表] (計 95 件)

1) M. Yamashita, Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, Annual

Meeting of Indian Society of Chemistry, 2010年12月22日, Raipur (India)

2) M. Yamashita, Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, PACIFICHEM, 2010年12月18日, Hawaii (USA)

3) M. Yamashita, Spintronics based on Single-Molecule Magnets, Frontier Material Meeting, 2010年12月9日, Albi (France)

4) M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 2010年10月10日, ICMM, Beijing (China)

5) M. Yamashita, Spintronics Based on Single-Molecule Magnets, 2010年10月6日, Dead Sea (Jordan)

[図書] (計 1 件)

1) 山下正廣、小島憲道、三共出版社、金属錯体の現代物性化学、2008年、340ページ

[その他]

ホームページ

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