

Keywords!



ナノテクノロジー



現在最も活発な
科学技術研究分野のひとつ

純有機磁性体

金属を使わずに磁性体の開発
透明な磁石や曲がる磁石!?

単分子、単鎖磁石

1分子で1磁石
究極のダウンサイジング

磁気イオンセンサー

金属を磁性の変化で
検出する物質の開発

夢の新素材の開発

複雑なスピンをもつ 物質の解析

実験による計算値と理論値の
比較から構造と磁性を導く

電気通信大学
先進理工学科
石田研究室

スピントロニクス 錯体

熱・光・圧力で0と1をスイッチ!
複合機能性材料へ

「有機磁性体とは？」

有機物主体の磁性体のこと (⇔無機磁性体)

一般的な有機化合物

絶縁体
反磁性

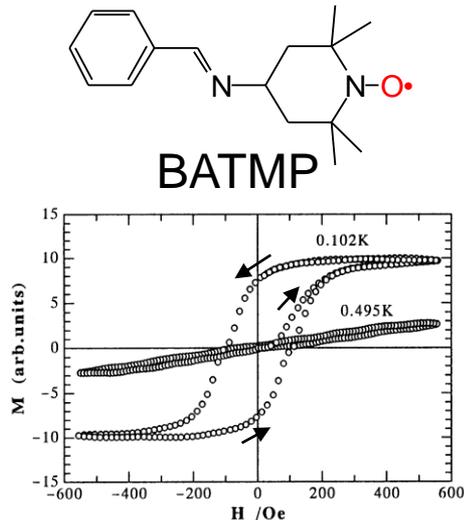
分子や結晶設計によって

伝導性
磁石性能

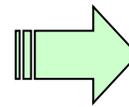
利点

- 構造（骨格）の多様性
- 組み合わせが豊富
- 外部刺激による制御がしやすい

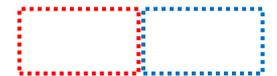
etc...



従来の磁石



曲がる磁石！？



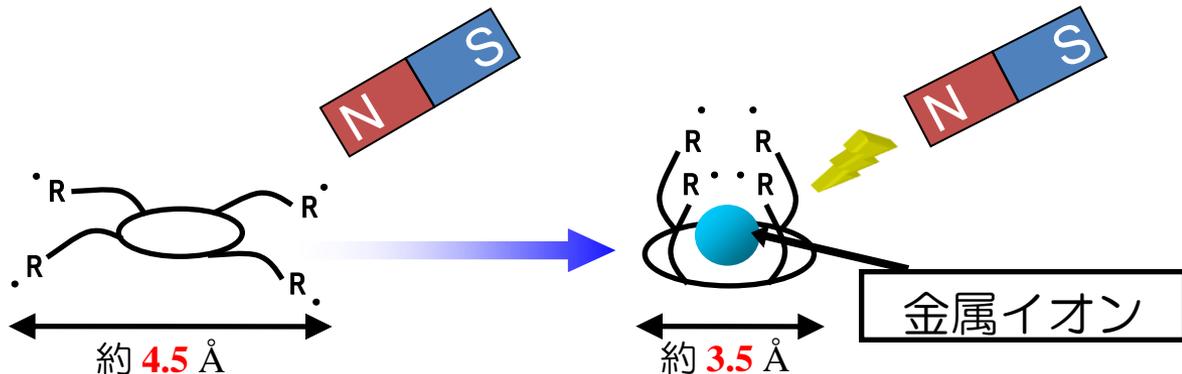
透明な磁石！？

世界で3番目の有機強磁性体

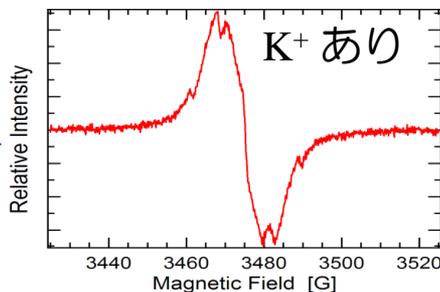
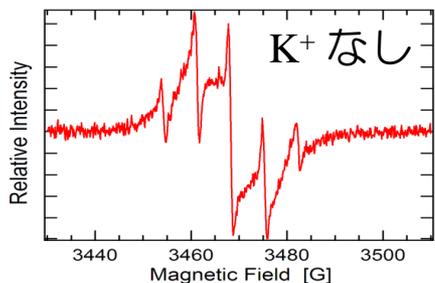
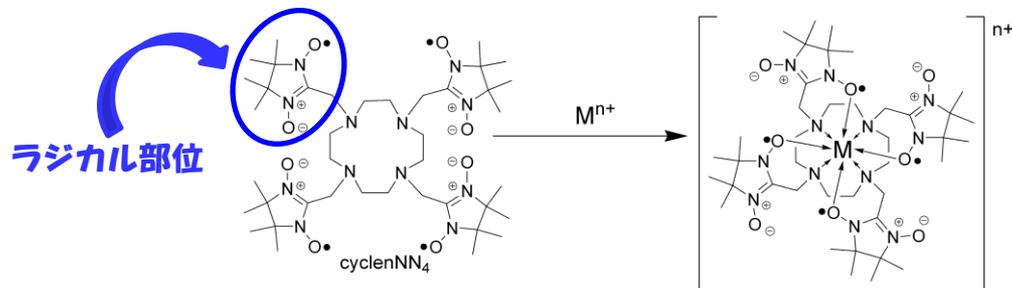
「磁気イオンセンサー」

～特定の金属イオンを磁気で捕らえよう～

磁気イオンセンサーのイメージ図



特定の金属イオン
(Na^+ , K^+ etc...)
を取り込むと
ラジカルが密集して、
磁性が変化する！



金属イオンの存在を
磁性の変化として
検出します。

「スピントロクロスオーバー錯体って??」

遷移金属錯体のうち、

中心金属のd電子数が4個から7個のものは、

「低スピン状態」と「高スピン状態」

の二つのスピン状態が基底状態として競合します。

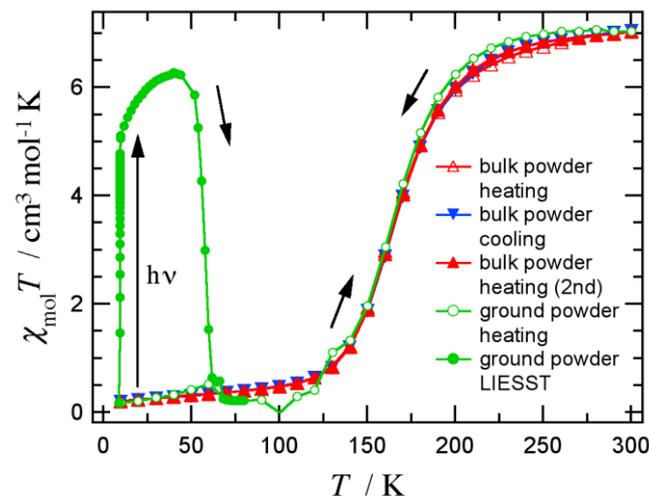
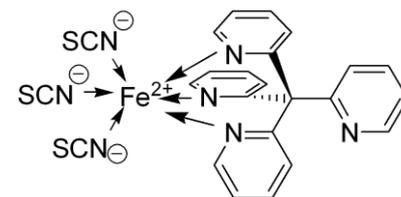
これらのスピン状態間のエネルギー差が十分小さい場合は、

外部からの光や熱などの刺激

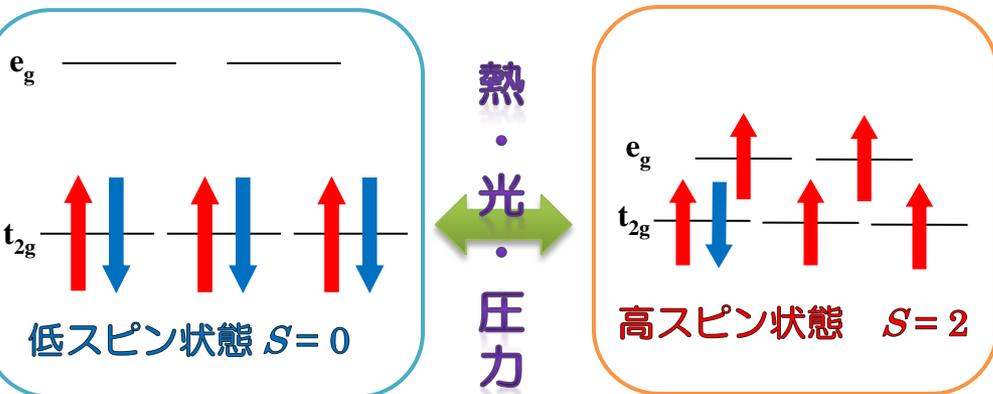
によって一方から他方へ**転移**する可能性があり、

このような錯体を

スピントロクロスオーバー錯体といいます。



光を照射して、高スピン状態を導くことができるものもあります。



「超分子的に分子磁石をチューニング？」

4PMNN とCuX₂ (但しX = Cl, Br)の錯体

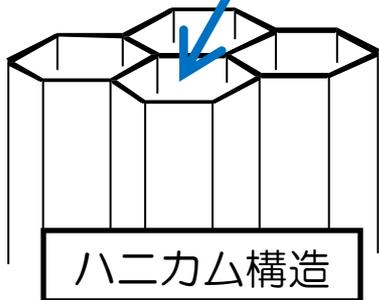
正六角形の6量体を形成し重なりあい、直径11 Å程度の一次元の空洞をもった構造を示します。



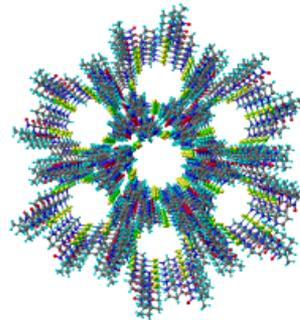
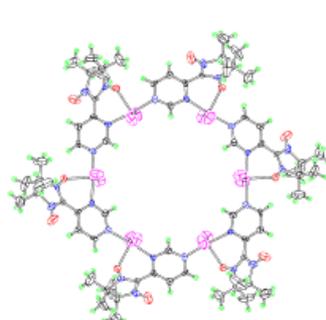
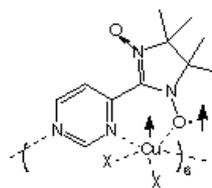
この空洞に水やハロゲン化アルカリを導入すると

磁性の変化

H₂O



空洞方向のCu(II)とNNスピンは同一方向をむくような、強磁性的相互作用が働きます。

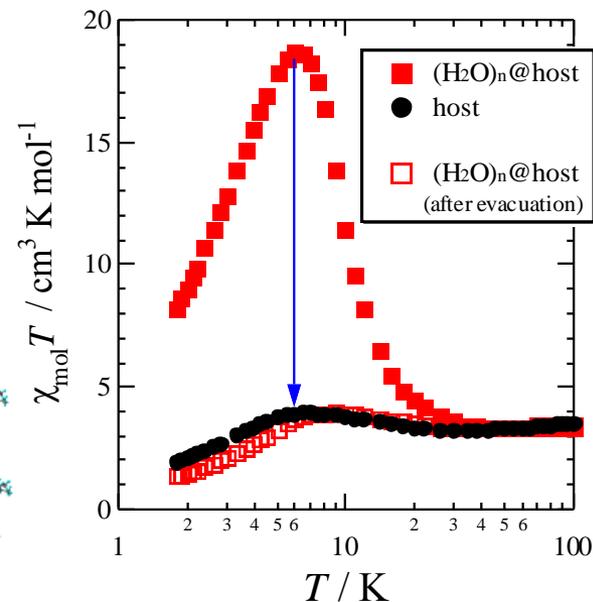


新聞報道あり

(日刊工業新聞

平成14年8月1日)

この系は、分子包接による磁性の制御に成功した、たいへん珍しい例です。



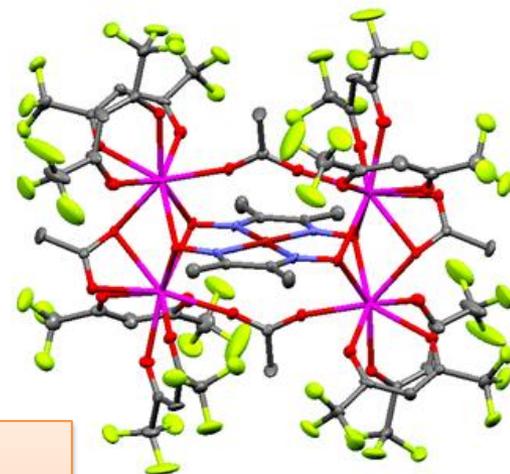
*ピリミジンの4位に安定ラジカルである、ニトロニルニトロキンドを結合させた4PMNN は電子スピンを有する有機配位子です。

「基底28重項（超高スピン）分子と単分子磁石」

近年、「**単分子磁石**」(Single-Molecule Magnet) という分野が各方面から注目を集めています。

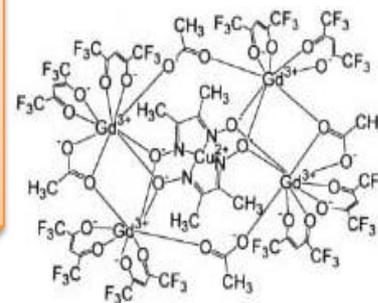
これは、文字どおり、

1つの分子が磁石の性質を示す物質です。



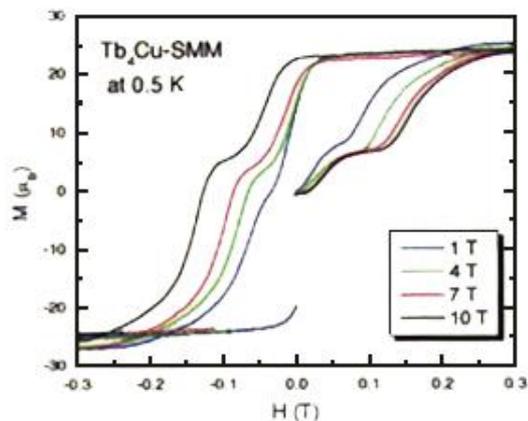
Gd₄Cu₁錯体を合成しました。

この錯体において、
4個のGdスピンは平行 ($S = 4 \times 7/2 = 14$)
GdスピンとCuスピン ($S = 1/2$)は反平行
であることがわかりました。
従ってこの分子のトータルスピンは
 $14 - 1/2 = 27/2$ (28重項分子!)
と超高スピンになります。



単分子磁石(SMM)合成のポイントは:

- 1 大きな磁気モーメントをもつ分子であること
- 2 磁気異方性が大きいこと
- 3 分子間磁氣的相互作用が極めて小さいこと(これは必要条件ではありません)

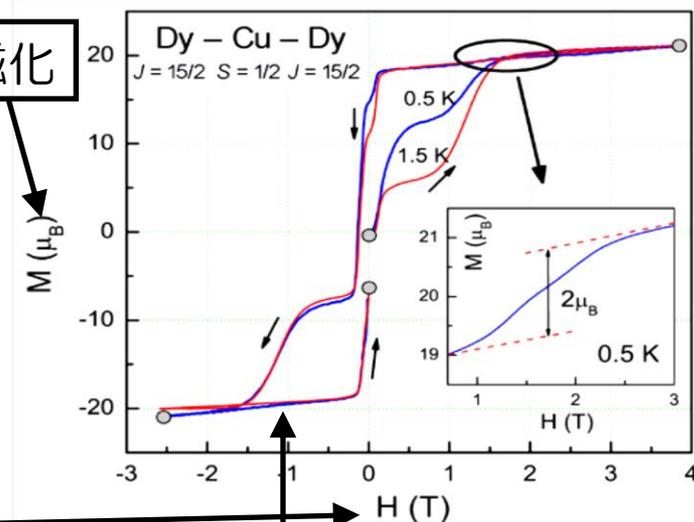


結晶同型の Dy₄Cu, Tb₄Cu 錯体は、分子間で磁氣的相互作用がほとんどありません。それにも拘わらず、0.5 Kで磁化曲線を測定すると、上図のようなヒステリシスを示します。このことは、SMMであることを示しています。

単分子磁石②

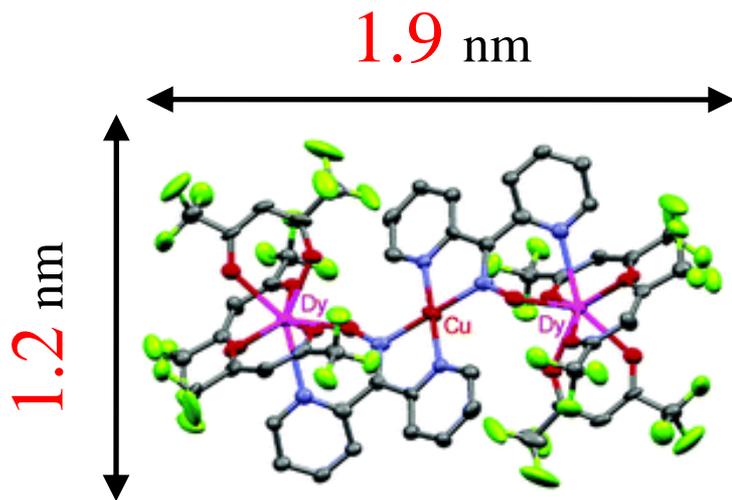
単分子磁石の特徴

- 分子間で磁氣的相互作用がほとんどない
- 分子1つが磁石のように振る舞う
- 磁化曲線を測るとヒステリシスを示す

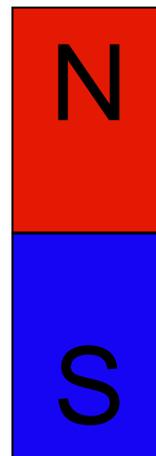


外部磁場

磁気ヒステリシスループ
磁石の性能を決める



Dy_2Cu 錯体



ただし
転移温度*向上が
今後の課題

*単分子磁石の場合磁気転移
ではないので、正確にはブ
ロッキング温度 T_B という

単分子磁石からのスピノフ課題ですが。。。

希土類の物理化学はまだ十分に理解されてはいません。

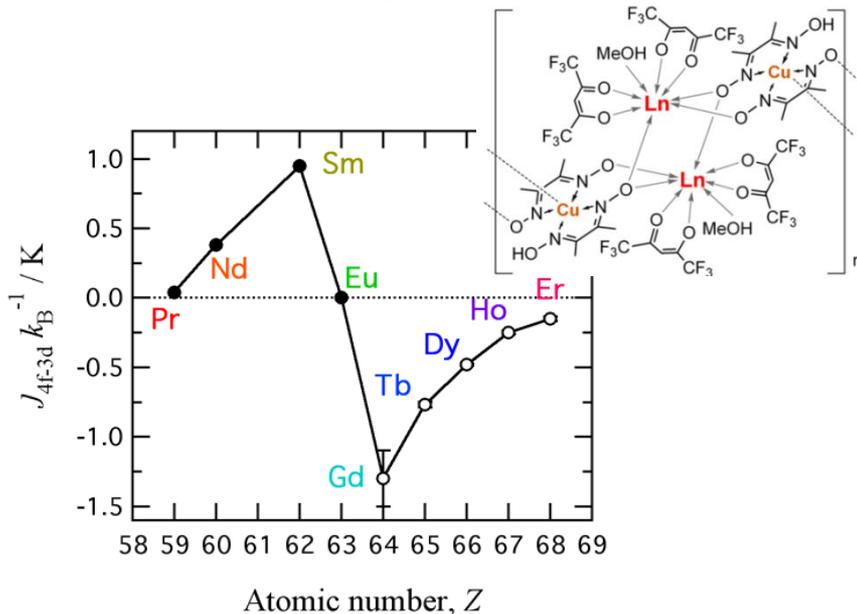
我々は希土類イオンの周期表における系統的性質を明らかにしました

希土類と遷移金属イオン、または希土類と有機ラジカルとの間の磁気結合定数 J^* は (*電子スピンを平行にさせる, 反平行にさせるという相互作用の定数のこと)

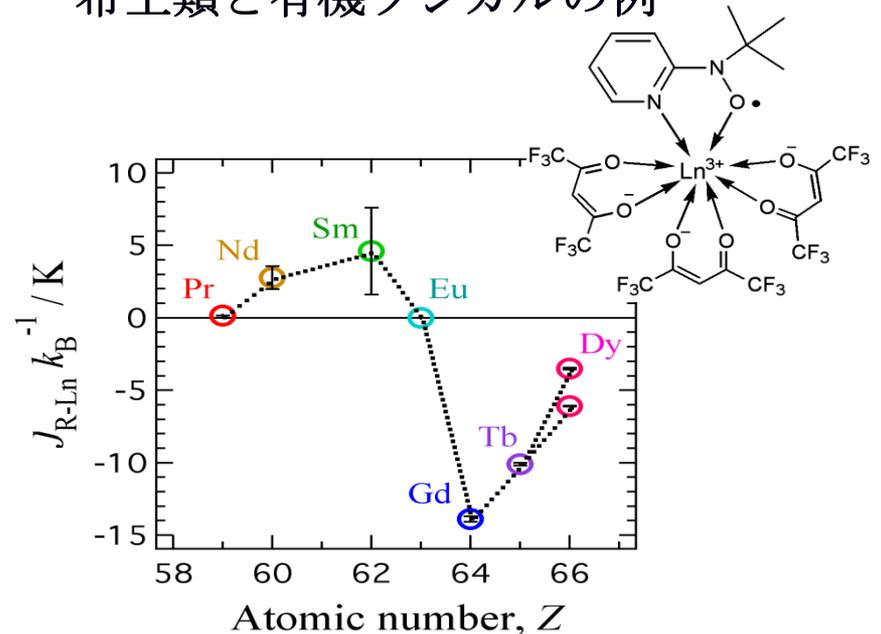
(1) Gd を最大にして、離れるにしたがって小さくなる

(2) Gd (Eu) を境にして、符号が逆である

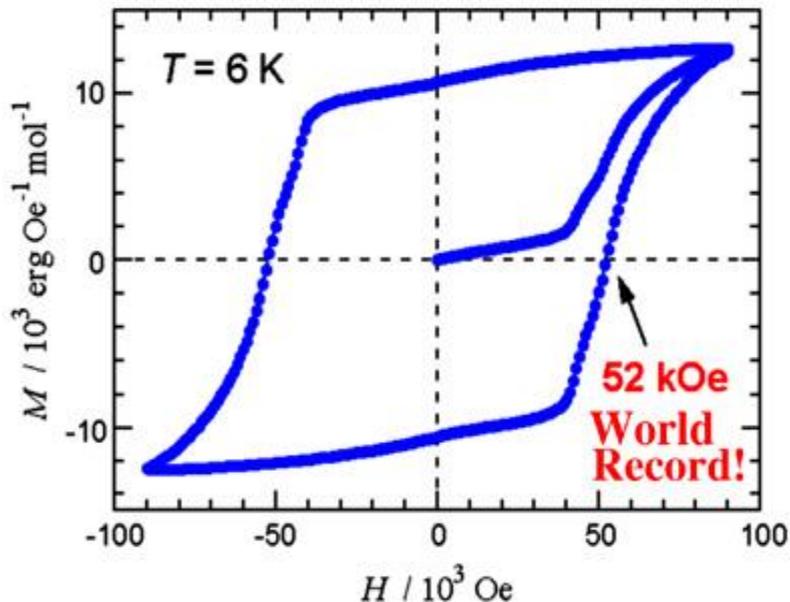
希土類と遷移金属イオンの例



希土類と有機ラジカルの例



「保磁力の世界記録保持者！」

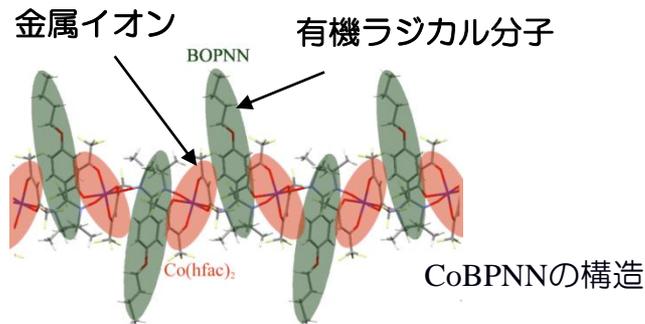


当研究室で合成したCoBPNNという
有機物と金属のハイブリッド化合物は、
世界最大の保磁力を持ちます。
(52 kOe (キロオーステッド))

参考 ネオジウム磁石 (Nd₂Fe₁₄B) 19 kOe
 サマリウム磁石 (SmCo₅) 44 kOe
 (※測定温度は違います。)

磁石の性能を決めるものは、磁気ヒステリシスループ
と言われる四角形の大きさです。

縦軸切片は自発磁化、横軸切片は保磁力と呼ばれています。
(物理量として磁場であるが慣例で力と名付けられています。)



強調したいのは、本物質は合金のような無機材料でなくて、
有機ラジカル金属ハイブリッド物質である点です。
分子性材料の将来性をうかがい知ることができます。

測定装置について

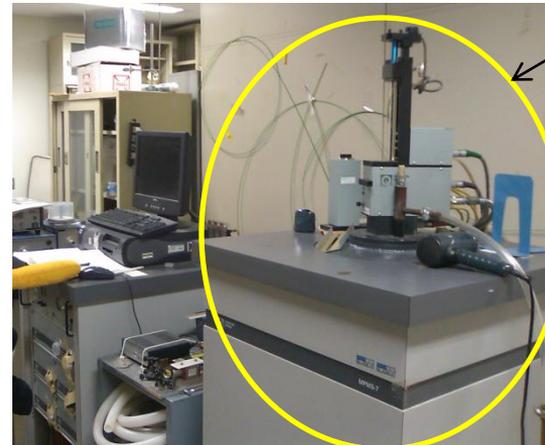
物性測定系

- 超伝導量子干渉型磁束計(SQUID)
—高精度磁気測定—
- 物性測定システム(PPMS)
—各種物性（交流磁化率、比熱、電気伝導度etc...）測定—
- 電子常磁性共鳴装置(ESR)
—ラジカル等の電子スピン状態の測定—
- 単結晶X線構造解析装置
—結晶構造—

分析系

- 核磁気共鳴装置(NMR)
- 赤外分光装置(IR)
- 質量分析計(EI-MS,ESI-MS)
- 元素分析
- 粉末X線、蛍光X線解析

いろいろな装置を使っています！



本体

SQUIDの写真