

東北大学グループ  
(グループリーダー：山下 正廣)

# 単分子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの創成

山下正廣

東北大学大学院理学研究科

単分子量子磁石 (SMM) は上向き・下向きスピンの保持と操作が可能な新奇分子であり、1 分子を 1 メモリとして捉えることが可能なため次世代メモリ等への応用が強く期待されている。我々は SMM の機能向上、安定性の獲得、およびデバイス等への応用的研究展開を目指し、フラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) といったナノカーボン物質の内部空間に SMM を内包し閉じ込めた系の創出と解析を行っている。ナノカーボン物質と SMM を融合させた例はまだ少ないが、何れも高い SMM 特性や量子分子スピントロニクスへの応用が期待できる結果が報告されており<sup>1,2</sup>、非常に興味深い。以下に、我々が現在着目しているナノカーボン-SMM 複合系として、 $\text{DySc}_2\text{N}$  内包フラーレンおよび Dy-アセチルアセトン $[\text{Dy}(\text{acac})_3]$ 錯体内包 CNT について紹介する。

$\text{DySc}_2\text{N}$  内包フラーレンは、フラーレンの 0 次元内部空間に SMM 特性を発現する  $\text{DySc}_2\text{N}$  を取り込んだ新奇分子である。特に  $\text{C}_{80}$  ケージフラーレンに内包させたもの ( $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}$ ) について合成と単離、および SMM 特性の部分的解析が既に報告されており、高い SMM 特性を示すことが示唆されている<sup>3</sup>。しかし、その詳細な解析が不十分である点と、量子分子スピントロニクスへの応用展開を目指す観点から、 $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}$  の多量合成と物性測定を現在行っている。合成は、名古屋大学の篠原久典教授の協力の元、アーク放電法により試みた。従来の一般的な金属内包フラーレンの合成法は、金属含有炭素棒を用い低圧下 He フロー中で行うものであり、ここに微量の  $\text{N}_2$  を混入させることで金属窒化物  $\text{M}_3\text{N}$  の内包フラーレンを得ることができる。しかしこの手法では空のフラーレンも多量に生成するため、分離が煩雑となる。そこで我々は新たに密閉系で合成が可能な小型のアーク放電装置 (図 2) を組み立て、窒素源としてアンモニアガスを導入してアーク放電を行った<sup>4</sup>。その結果、 $\text{M}_3\text{N}$  内包フラーレンの収率向上を達成する

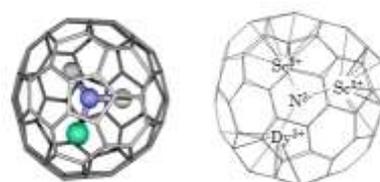


図 1.  $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}$  の構造モデル

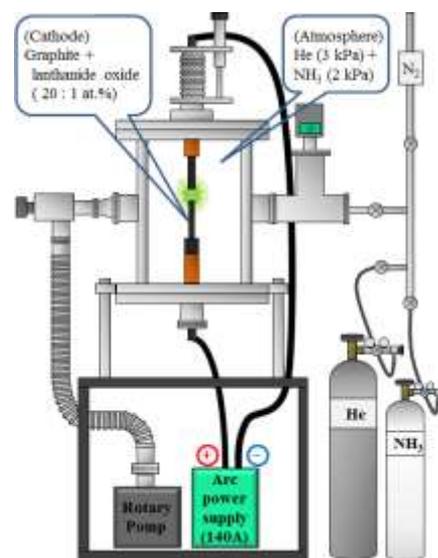


図 2. 構築した小型アーク放電装置

ことに成功した (図 3)。現在までに目的とする  $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}$  を数 mg 程度得ることができており、磁化測定から SMM 特性の一つである特異なヒステリシスの観察に成功している。今後は合成条件の検討をしつつ  $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}$  を多量に合成し、その詳細な SMM 特性の評価を行うと共に、量子分子スピントロニクスへの応用展開を目指す。

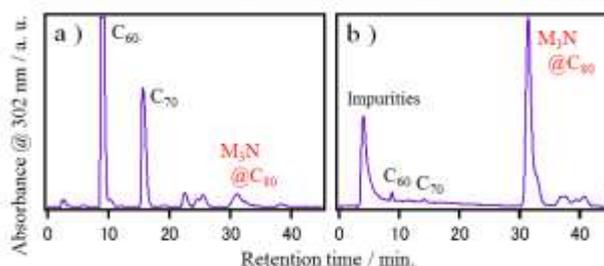


図 3. 窒素源として (a) 窒素、および (b) アンモニアガスを用いてアーク放電法により合成した  $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  を含むサンプルの高速液体クロマトグラフィー分析結果

Dy(acac)<sub>3</sub> 錯体内包 CNT は、SMM 特性を示すことが知られている Dy(acac)<sub>3</sub> 錯体<sup>5</sup> を CNT の一次元内部ナノ空間に内包させた新奇物質である。CNT の内部空間に内包させるメリットとして、SMM 特性の向上、および CNT の高い電気伝導性等を活かした量子分子スピントロニクスへの応用展開が期待できる点が挙げられる。我々はまず、市販品であり入手が容易な Dy(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> を用い CNT 内部への導入を試みた (図 4)。CNT としては多層および単層のものを用い、それぞれ溶液法および昇華法による内包操作を行った。図 5 に透過型電子顕微鏡観察および磁化測定による測定結果を示す。透過型電子顕微鏡像から CNT 表面に不純物が無く、また内部に錯体由来と思われるコントラストを確認することができた。エネルギー分散形 X 線分光分析から Dy の存在を確認することもできたため、Dy(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の内包に成功したと言える。また、図に示した磁化測定結果は交流磁化率測定により得られたものであり、周波数依存性を確認することに成功している。これは SMM に特有な現象の一つであり、CNT 内部においても SMM 特性を保持していることを示唆する結果である。しかし、残念ながら測定結果からは緩和時間に相当するピークトップを観察することは出来なかった。そこで、拡張デバイモデルによるフィッティングから各温度における緩和時間を求め、アレニウスプロットから活性化障壁  $\Delta E$  および頻度因子  $\tau$  を求めた。その結果、多層 CNT に内包したサンプルは  $\Delta E = 12.1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\tau = 1.65 \times 10^{-6} \text{ s}$ 、また単層 CNT に内包したサンプルは  $\Delta E = 5.17 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\tau = 2.42 \times 10^{-6} \text{ s}$  と求められた。CNT 内包前の状態では  $\Delta E = 22.6 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\tau = 1.38 \times 10^{-4} \text{ s}$  であるため、期待とは逆に SMM 特性の低下が確認された。これは、CNT 内包時において Dy(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 中の配位水が脱離した、あるいは配位構造が変化した可能性が考えられる。そこで現在、配位水をより安定な二座配位子である 1,10-フェナントロリン (phen) に置換した Dy(acac)<sub>3</sub>phen を用いて評価を行っている。すでに単層 CNT への内包操作を行い、孤立した 1 本の内包 CNT について観察を行うことで、より明確な内包確認に成功している。今後は、Dy(acac)<sub>3</sub>phen について磁化測定・評価を行い、Dy(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> と比較検討する。そして、量子分子スピントロニクスへの応用展開を目指す。さらに、DySc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub> を単層 CNT へ内包するなど、さらなる新奇な系の構築を試みる。

#### 【参考文献】

[1] M. Urdampilleta *et al.*, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502. [2] M. C. G.-López *et al.*, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 407. [3] R. Westerström *et al.*, *J. Am Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9840. [4] L. Dunsch *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 309. [5] S.-D. Jiang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7448.

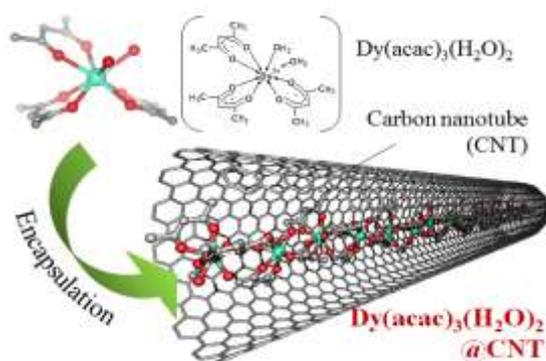


図 4. Dy(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 及びその内包 CNT の構造モデル

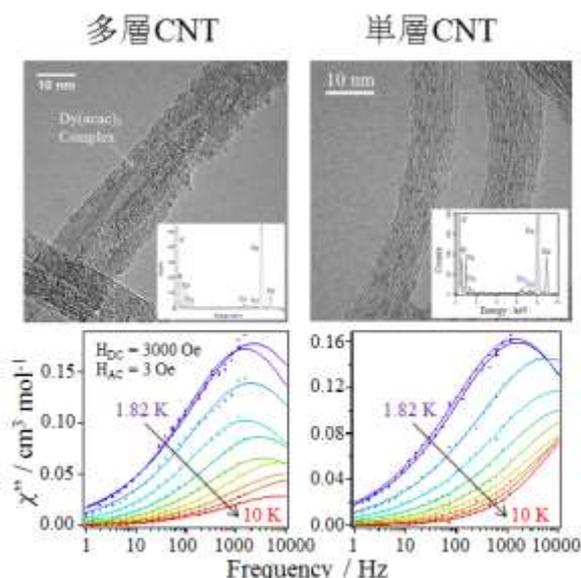


図 5. Dy(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> を内包した多層および単層 CNT の透過型電子顕微鏡観察、エネルギー分散形 X 線分光分析、および交流磁化率測定結果