

分子およびナノスピンの非線形電子物性

Non-Linear Electronic Properties of Molecular Spins and Nanospins

物質科学国際研究センター 教授

阿波 邦夫

Kunio Awaga



あわがくにおプロフィール

1983年 東京大学理学部卒業
1988年 東京大学大学院理学系研究科 単位取得退学
1988年 東京大学 理学博士

研究経歴

1988年 分子科学研究所 助手
1992年 東京大学教養学部 助教授
2001年 名古屋大学大学院理学研究科 教授
2005年 名古屋大学物質科学国際研究センター 教授

研究分野

物性化学、機能物質科学、スピ化学、特に
1. 有機ラジカル結晶および薄膜の電子物性
2. 分子およびナノ磁性体の化学合成と量子効果

受賞歴、レクチャーシップなど

1993年 日本化学会進歩賞
2001年 分子科学研究奨励森野基金
2003年 日本IBM科学賞



特性を発見しました。そして最近、チアジラジカルの分子間化合物を合成することによって、分子間の電荷移動を伴う相転移や、室温・低電場というマイルドな条件で生じる非線形電気伝導 (図1) など、電子移動が関与する現象も見出しています。このような電子特性の発現には、固体を構成する各分子上の電荷量を制御することが重要です。本研究では新しい試みとして、チアジラジカルがもつ安定性や自己集積能を活用して電極上にラジカル薄膜を作成し、電気化学的な手法によって電荷を制御しながら、非線形伝導や金属・超伝導特性を引き出すことを試みます。さらに、多層膜や共蒸着膜を作ることによって、ダイオード特性などの高次機能を開拓したいと考えています。

(ii) 分子磁性体を利用した電池特性の開拓

ニトロキシルラジカルポリマーを利用した有機ラジカル電池は、超高速充電が可能な2次電池として関心を集めています。チアジラジカルの場合、ラジカル安定化のために保護基を必要とせず、より高速の電子移動が期待できます。そこでチアジラジカルを活性物質として電池を試作し、その特性を検討します。一方、蓄電容量を考えると、単位体積あたりに多くの電子を取り込める無機物はやはり魅力的です。単分子磁石と呼ばれる化学種には多段階の可逆酸化・還元過程が知られており、これを活性物質とした電池も大変興味深いと思っています。このような分子クラスター電池の研究は全く新しいもので、実現されれば大きなインパクトがあります。

(iii) 形状および電子不安定性をもつナノ磁性体の開発

分子磁性体は操作性や量子効果を示しますが、それらの強磁性転移温度は極低温に限られます。既存の無機磁性体は高い転移温度をもつものの、操作性に欠けます。分子磁性体とバルクの無機磁性体を結ぶ研究はいわば必然の流れで、我々はこのような観点から、サブミクロンスケールの中空球殻磁性体の合成 (図2) や、電子構造に不安定性をもつ磁性体の超微粒子化を試みしています。高い温度で、操作性に富む磁気特性を実現したいと考えています。

以上の研究プロジェクトは、電子スピンをもつ活性化学種の固体やナノ構造において、電子状態や構造・形状の不安定性に起因した非線形応答を見出そうというもので、新しい電子機能のソースを求める基礎研究です。高等研究院のプロジェクトのひとつとして、新しい機能性やその開拓手法を提案できるよう努力したいと思っています。

有機半導体や電荷移動錯体などの研究を礎とする我が国における分子物性科学は、白川英樹先生の伝導性プラスチックに代表される導電性有機物の研究例をみても明らかなように、国際的に見ても極めて高い水準にあります。この分野のもう一つの柱であり、また我が国の研究者が牽引してきたという意味でも共通しているのが、いわゆる「分子磁性」です。これは、1967年の伊藤公一先生による多重項カルベンの発見を契機として、磁性素材とは本来無縁のものと思われていた有機物質に強磁性の性質を付加しようとするものでした。伊藤公一、岩村秀先生らのグループによる合成高スピカルベンが世界的な注目を集める一方、古い話になりますが、私は1991年に恩師である木下實先生と世界初の有機強磁性体を発見しました。その後、多くの有機強磁性体が見出され、「有機物は磁石にならない」といった、以前は教科書でも見られたフレーズは完全に消え去りました。有機強磁性以後も、カゴメ格子反強磁性体や1次元磁石といった新規低次元磁性体、光によって磁化が生み出される光磁石、1分子が強磁性体のように振舞う単分子磁石のように、この分野は次々と研究トピックスを生み出しています。2003-2006年には科学研究費特定領域研究「分子スピン」が組織され、私は領域代表としてこの分野の発展をお世話できる幸運を得ました。これは、分子磁性とナノスピン、そしてバイオスピンの研究者が集結し、分野の壁を乗り越えて、電子スピンをもつ化学種についてその基礎から応用までを横断的に研究したもので、これまでの分子磁性の枠組みを大きく越えた成果が得られました。

有機ラジカルの固体物性に話を戻しますが、より強く多次的な分子間力が追及され、半ば必然的に局在と非局在の狭間に見られる特徴的な電子

特性が引き出されつつあり、分子磁性と伝導体研究の融合から「新有機半導体研究」とでも呼ぶべき研究ステージが生まれつつあります。高等研究院における本プロジェクトでは、電子スピンをもつ化学種を原材料として、電子がもつ「電荷」と「電子スピン」の2面性を相乗効果として利用し、電場や磁場、光といった外場刺激に対して非線形応答を示す分子システムを構築したいと考えています。有機ラジカルや常磁性イオンなどの開殻化学種がつくる固体やナノ構造中で生じる電子移動やエネルギー移動を物理化学的に研究し、薄膜作製や電極との接合、ナノ形状制御といった技術を高めながら、新規物性を開拓する計画です。

研究テーマのいくつかを具体的に紹介します。

(i) 有機ラジカルの非線形電気伝導とその制御

我々のグループは、強く多次的な分子間相互作用をもつチアジラジカルの研究を進めています。ここでは、室温における常磁性-反磁性双安定性や光誘起相転移など、局在スピンの主役を演じる

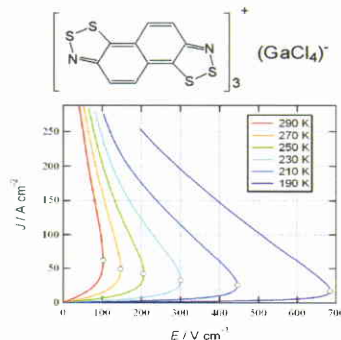


図1: チアジラジカルNT₃ (GaCl₄) の電流-電圧曲線。○印で示したしきい電場を越えると、曲線の傾きが負になる負性抵抗現象が室温でも観測された。

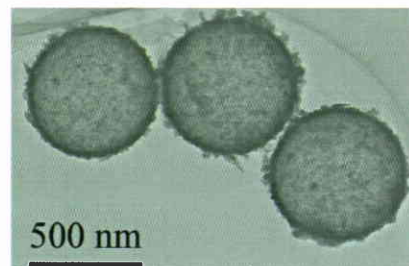


図2: マグネタイト中空球殻磁性体の電子顕微鏡写真 (TEM)。中空構造のため、内部が透けて見える。単磁区磁性体のような大きな保磁力が観測された。