

非線形性と量子効果を示すナノ金属錯体の科学

Nano-Science of Advanced Metal Complexes Based on Nonlinearity and Quantum Effect



山下正廣氏は40年以上前から金属錯体を用いたナノサイエンスに取り組み、磁性・伝導性・光物性などが相乗的に作用する高次機能性ナノ金属錯体の研究を世界に先駆けて行ってきた。ナノ金属錯体研究で特に重要なキーワードとして、「有機・無機複合電子系」、「ナノサイズ、ナノ空間」、「自己集合、ボトムアップ」、「非線形性、量子効果」等を挙げることができるが、山下氏はとりわけ「非線形性」と「量子効果」に基づく多くの研究成果を挙げてきた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 強相関電子系 Pd(III) モット絶縁体の合成

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体, M=Pt, Pd, Ni) は金属イオンが Pt や Pd のときは d 軌道が大きく、電子・格子相互作用が強いために M(II)-M(IV) 混合原子価状態を取るが、Ni 錯体は d 軌道が小さいために強相関電子系の Ni(III) モット絶縁体となる。この Ni(III) 錯体は世界最高の三次非線形光学効果を示す。同氏はこれまでに報告例のない Pd(III) モット絶縁体を合成すれば、Ni(III) 錯体を超える世界最高の三次非線形光学効果が期待されると考え、Pd(III) モット絶縁体を以下の方法で、世界で初めて合成することに成功した。合成戦略として一次元鎖方向の Pd 間の距離を短くすれば架橋ハロゲンが Pd 間の中央に移動して Pd(III) モット絶縁体が達成できると考えた。そこで、(1) カウンターイオンに長鎖アルキルスルホン酸イオンを用いて化学的プレッシャーを使う (ファスナー効果)、(2) 配位子場の弱いシクロペンタンジアミン配位子を使う、(3) 多重水素結合を使う、ことにより三種の Pd(III) モット絶縁体の合成に成功した。

2. 非線形素励起スピンソリトンの走査型トンネル顕微鏡 (STM) による直接観測

トランスポリアセチレンと同様に M(II)-M(IV) 混合原子価錯体は基底状態が二重縮退しているために、ソリトンやポーラロンなどの非線形素励起が存在することが理論的に予測されていた。同氏は単結晶上で STM を用いることにより、室温でスピンソリトンの観測に成功し、さらそのダイナミクスを直接観測することに世界で初めて成功した。

3. 走査型トンネル顕微鏡 (STM) と走査型トンネルスペクトロスコピー (STS) を用いた単分子量子磁石の「近藤共鳴」の観測とメモリー動作

電荷とスピンの自由度に基づくスピントロニクスは 21 世紀の基幹技術として大きな貢献をしている。しかし、古典磁石を用いるスピントロニクスは「ムーアの限界」に直面している。同氏は「ムーアの限界」を超越するために、ナノサイズの分子磁石である単分子量子磁石に注目した。単分子量子磁石は 1 個の分子が 1 個の磁石であり、1 個

の磁気メモリーとして働く。ダブルデッカー型ビスフタロシアニン Tb(III) 単分子量子磁石 (TbPc₂) を高温・超高真空中で Au(111) 上に蒸着させた。STM と STS を用いて明るい部分の TbPc₂ の中央から末端までトンネル伝導 (dI/dV) を測定すると、フタロシアニン配位子上の π ラジカルに起因する「近藤共鳴」を観測することに世界で初めて成功した。

TbPc₂ の STM 像において明るい部分は上下のフタロシアニン配位子がお互いに 45° ズれているのに対して、暗い部分はそのズレが 30° である。45° ズれた明るい部分にパルス電流を注入すると、30° ズれた暗い色へと変化した。この変化は可逆的に起きた。明るいときには「近藤共鳴」は観測されるが、暗いときには「近藤共鳴」が観測されない。つまり、「近藤共鳴」を 1 個のメモリーとみなすと、メモリー動作に成功したことになる。

4. 単層カーボンナノチューブへの金属内包フラーレン単分子量子磁石の内包

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は金属的挙動と半導体的挙動するものの混合物である。同氏はこの中に単分子量子磁石 DySc₂N@C₆₀ を高温高真空中で内包することに成功した。単分子磁石由来の磁気ヒステリシスは内包前に比べて約 10 倍となり、内包により単分子磁石間に双極子-双極子相互作用による Exchange Bias が効果的に働いていることを明らかにした。

5. 有機-金属格子体 (MOF) を用いた室温スピンキュービットの観測

同氏は量子コンピューターにとって重要なスピンキュービットと室温下でコヒーレンスの観測に成功した。この研究では、スピン-スピン緩和時間 (T₂) とスピン-格子緩和時間 (T₁) をいかに長くするか、いかに室温でスピンキュービットを観測するかが重要である。コヒーレンスを壊す要因としては分子歪や格子振動や核スピンなどが考えられる。MOF の格子が 3 次元的で非常に強固であり、分子振動や格子振動を抑制することを利用して、MOF の構成分子に V(IV) ポルフィリン錯体を用いて、室温でのスピンキュービットと Rabi Nutation (コヒーレンス) の観測に成功した。

以上のように山下氏は独創的な発想により、ナノ金属錯体を用いて非線形性や量子効果に基づく新規な多重機能性物質の開発と興味深い物性発現の研究を行い、世界をリードしてきた。その成果は世界的に高い評価を受けている。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。