

フォーカス 26 <第 1 4 回> : 成果事例クローズアップ (ナノテク融合技術支援センターによるイノベーション創出支援事業)

## 希土類ナノ磁石の交換相互作用評価

電気通信大学 石田尚行

東北大学金属材料研究所 野尻浩之, 吉居俊輔, 田中豪



上左: 図 1 (a) 錯体合成の専門家 電気通信大学 石田尚行  
上右: 図 1 (b) 電子スピン共鳴担当 東北大学 野尻浩之

### 1. はじめに

今年度のノーベル賞は有機合成のカップリング反応に与えられたが, 新規材料の創成で有機化学とならぶ重要な分野が錯体化学である。錯体とは金属イオンと有機物のハイブリッドであり, 金属イオンのもつ磁性, 光応答, 触媒などの機能性と, 有機物による柔軟で多様な骨格構造を併せ持つことから, 機能性ナノ物質の宝庫となっている。しかし, 計算機の発達した現在でも, 金属イオンを含む物質の磁気特性の予測は不可能と言ってよい状態にある。こんな中, 化学の立場から, バナジウムや銅などの 3d 遷移金属とガドリニウムやテルビウムなどの希土類を含む 2 種金属ナノ分子を系統的に合成し, 金属イオン間の磁気相互作用の大きさが原子番号とともにどの様に変わるのかを調べようとしていたのが電気通信大学の石田らのグループである。しかし, 研究開始の当初は, 物質は合成出来ても, その評価法が確立していなかった。

石田らは, 丁度立ち上がりかけていたナノネットの門をたたき, 東北大学の野尻グループが開発していた世界最先端の電子スピン共鳴装置: TESRA-P の利用を試みた。その結果, これまで測定が難しかった希土類の信号が明瞭に捉えられて, 評価実験が一挙に進んだ。しかし, 当初は, データは取れたものの, 従来用いられていた複雑

で決定精度の悪いモデルでは解析が進まなかった。相談を受けた野尻グループは, フォローアップとして, 新しい単純で精度の良いモデルを石田らに提案した。石田らが解析してみると, このモデルがとても使いやすく, 精度も高いことがわかった。そして, 新モデルを利用して, これまで知られていなかった金属イオン間の磁気結合の大きさを系統的に評価することに成功した。その結果, 投稿した論文は反響をよび, 高被引用論文として注目されることとなった。

このようにして, ナノ・ネットの上で, 物質合成を専門とする化学屋と計測のプロである物理屋が出会い, 協力することで, これまで明らかでなかったナノサイズの分子における磁気特性が最先端の機器により計測され, さらに, その結果が定量的に理解できるようになった。さらに, これまでない新しいコンセプトの新モデルが生まれ, その成果が世界に発信された。本稿では, この Chemists meet Physicists による Happy な事例を, ご紹介したい。

### 2. ナノ磁性体の開発の動向

#### 2.1 磁気之源 - 原子磁石

磁石と言えば, 鉄を思い出す方も多いだろう。通常, 磁石の磁気之源は原子の磁石である。その機構は, 原子にある電子のもつスピンという磁石と, 電子が原子の周りを回ることによって生じる環電流(軌道)による磁石の 2 つである。周期律表のなかで強い磁気を示す原子の代表は, 4 列目にある鉄などの 3d 遷移金属元素と, 原子番号 57

\*問い合わせ:

ナノテク融合技術支援センターによるイノベーション創出支援事業  
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1  
東北大学 産学連携推進本部棟 3 階  
電話: 022-217-6037  
E-mail: cintsoffice@rpiip.tohoku.ac.jp

番の La から始まるランタノイド、別名、希土類である。これらの原子では、電子の軌道に多数の電子がぎゅうぎゅうに詰まっていて、その結果として、スピンや軌道の磁石が 1 つ 1 つの原子の中で打ち消さずに残っている。単体の元素だけであれば、磁石の種類はかなり限られてしまう上に、原子の磁石はサイズがミクロン程度を越えると、小さな磁区という領域に分かれてお互いに反対を向いて、折角の原子の磁石の磁力を閉じ込めてしまう。そこで、昔から、強い磁石を作るためには、磁性を示す原子を混ぜ合わせて合金としたり、化合物を作ったりして、出来るだけ原子のもつ磁石を揃えること、また出来るだけ大きな原子の磁石をもつ物質を用いる事を目指してきた。実は、3d 遷移金属では、電子の磁石を上手く並べても 5 つが限界で、環電流（軌道）による磁石は通常消えてしまうことが知られている。これに対して、希土類では、最大 7 個の電子磁石を並べられるうえに、軌道の磁石が生きていて大きな磁気を出してくれる。今日ハイブリッドカーの強力モーターで使われているネオジウム磁石が世界最強なもの、この希土類の性質を上手く使っているためなのである。

## 2.2 超強力ナノ磁石は 21 世紀のキーテクノロジー

それでは、そもそも、紀元前から知られている磁石の開発が 21 世紀になぜそんなに大事なのだろうか。それは、21 世紀が電気エネルギーと情報の世紀であるのが理由だ。まず、第一のエネルギーに関しては、電気を作る一電気でものを動かすのに使われる発電機とモーターは、磁気と電気の相互作用を使って電気エネルギーと運動エネルギーを変換している。その効率は、強い磁石を使えば使うほど高くなる。また強い磁石なら、同じ能力でより小型に出来るので、例えば自動車のモーターが軽くなり、省エネになる。すなわち、強く軽い磁石を作れば、21 世紀の産業をリードできることになる。次に第二の情報に関してだが、ハードディスクなどの磁気メモリは、高速でかつ電気を切っても情報が消えないので、高度情報処理に欠かせない。この場合、出来るだけ小さな磁石にすれば記憶密度が上がり、消費エネルギーが下がるので、ナノスケールの磁石を作る競争が世界的に繰り広げられている。あるいはナノスケールの磁石を使って、現在のスーパーコンピュータより画期的に早い量子計算機を作ろうとしている人たちもいる。このように、ナノスケールの磁石開発は、21 世紀の情報処理の鍵を握っている。

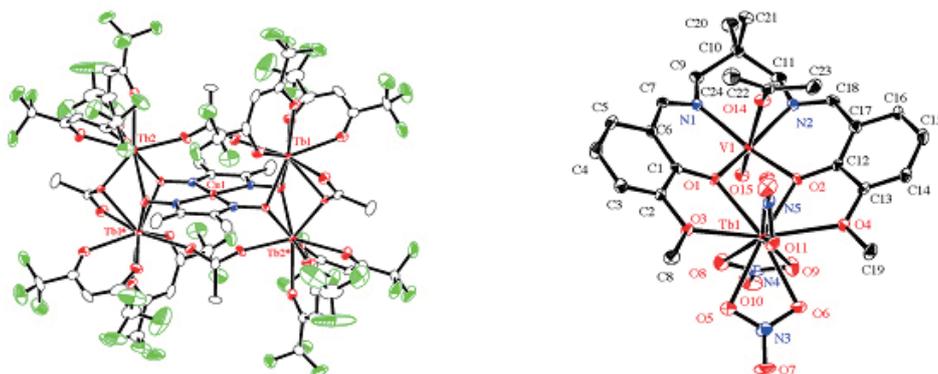
## 2.3 多様性に富む金属錯体磁石

金属錯体は金属イオンと有機物のハイブリッド物質である。金属イオンは、磁気の源だけでなく、化学反応の触媒や光吸収・発光など、多様な物質の機能を担ってい

る。こうした機能を担う金属イオンを多様な形で配位して作る錯体は、多様な機能性ナノ物質を得るために最も有用でかつバラエティに富んだ系である。錯体化学では配位子という接着剤として働く分子を使って金属イオンをくっつける（配位する）のだが、その結合の強さやその結果として生じる磁気的な結合の強さを、計算量子化学などによって予測することは、現在でも困難である。これは、有機物質と錯体の異なるところで、その原因は、金属イオンには多数の電子がぎちぎちと詰まってお互いに強く相互作用しているので、その電子構造や性質の理解が難しいというところにある。特に、希土類原子は、複雑な電子配置をしており、アインシュタインで有名な相対性理論を考慮した電子構造の理論が必要なため、計算化学においては未開の領域である。その一方で、これらの希土類は、磁気材料や触媒などとして有用な性質を有しており、その特性の統一的な理解が、重要な研究課題となっている。将来的に、分子設計と機能予測が可能な理論を構築するためにも、まずは、希土類を含むナノ分子の磁性を系統的に研究し、原子番号によって、その性質がどう変わるか—これを化学的傾向と呼ぶ—を実験的に明らかにすることが大事である。このために、現在化学者によって、様々なナノ分子が作成され、評価と分類の世界的競争が行われているのである。

## 3. ヘテロ（2 種）金属錯体の開発

電気通信大の石田は、強い磁性をもつナノ磁石を作るために、希土類と 3d 遷移金属を含むヘテロ型金属錯体を合成しようとしていた。従来、希土類を含むナノ磁石としては、希土類のみを集積したものが主に試みられていたが、希土類同士の磁気結合はあまり強くならないことが経験的に明らかになってきたからである。ヘテロ型では、3d 遷移金属と配位子の軌道との強い混ざり合いを通して、希土類との磁気結合を大きく出来る可能性があると考えたのである。その反面、ヘテロ型では、1 つの骨格構造において、希土類と 3d 遷移金属の組み合わせが 140 種類もあり、異なった形状の分子磁石を合成し、実験により比較するとすると、膨大な作業となる。したがって、どのような組みあわせの場合磁気結合がどうなるか、系統的に調査し、そこから望ましい分子設計の指針を得ることが必要と考えられた。石田は、このような研究方針により、(1) 同じ構造の分子で希土類を周期律表で変えたらどのように磁気結合が変わるか—磁気結合の化学的傾向性、(2) 異なる 3d 遷移金属イオンにおいて、(1) の化学的傾向性がどのように変わるか、の 2 点をまず調べる事にした。図 2 には、代表的な分子構造を示す。R<sub>4</sub>X 型では磁気結合は窒素と酸素を媒介としており、一方で直線型構造の RX では、3d 遷移金属と希土類を酸素が結合しており、構造が単純で、磁気結合の考察が容易となっている [1][2][3]。石田らはこのような幾つかの構造を作



(上左) 図 2 (a) 有中心長方形構造  $R_4X$ , R は希土類サイト, X は 3d 遷移金属. R, X の間が窒素と酸素を介した結合で架橋されている.  
 (上右) 図 2 (b) 直線型構造  $RX$ . R, X の間は酸素を介した 2 種類の結合で架橋されている.

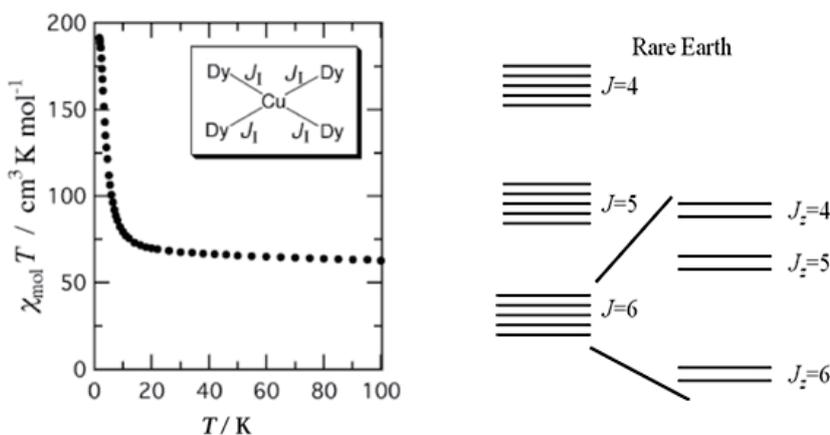
成し, 原子を様々な種類のものに変えてみた. 系統性を研究するためには, 作りやすいものだけではなく合成が困難な物質も, もれなく合成しなければならない. ミッシングリンカー欠けた環では, 研究の価値が著しく減じてしまう. 様々な合成条件を試み, 漸く系統的な物質合成が可能になると, 次は評価が必要となった.

#### 4. 磁気特性の評価と問題点

図 3 には通常ナノ磁石の磁気結合の評価に用いる帯磁率と温度の積の温度変化を示す. ナノ磁石の帯磁率は温度が高い領域ではキュリーの法則というものに従い, 温度に反比例することが知られている. この比例係数が帯磁率と温度の積  $\chi T$  であり, 磁気モーメントの長さを表している. 今, 低温で分子内の磁気結合により磁気モーメントがそろってその大きさが大きくなると,  $\chi T$  が増加する. このような温度変化を解析することで相互作用の大きさを評価するというのが通常の評価のレシピである.

しかし, 希土類では, この単純なレシピは適用できな

い理由がある. それは多重項分裂と呼ばれるものである. 希土類イオンの原子磁石の大きさは磁気量子数  $J$  という量で表される. これは原子内の電子スピンの磁石と軌道による磁石が結合したものである. この  $J$  は, いわば原子磁石の長さを表す指標であり, Tb イオンの場合, 最大  $J=6$  となるのが, わかっているが, これは最大値であって, 原子の周りの配位環境によって  $2J+1$  の異なった値を取り得る. 例えば,  $J=5$  なら  $J=5, 4, 3, \dots, -5$  のように実に 11 種類の可能性がある. さらに複雑なのは, 1 つの  $J$  の状態が希土類イオンの持つ強い磁気異方性により, 磁気モーメントの向きを表す磁気量子数  $J_z$  によりさらに分裂することである. 例えば,  $J=5$  の状態では,  $J_z = 5, 4, 3, \dots, -5$  まで  $2J+1$  の異なった向きを取り得る. すなわち, 希土類の原子磁石の特性を定めるには, 磁気モーメントの長さと同じ向きを指定する多くのパラメータを決めてやる必要がある. これを行おうとすれば, 多数の状態のエネルギーの相互関係—これを多重項分裂と呼ぶ—を指定する変数を, 帯磁率の温度変化と合わせて, 求めることになる. もし, 考慮する準位の数が少ないければ, この作業



(上左) 図 3 (a)  $Dy_4Cu$  の帯磁率と温度の積の温度変化. 温度低下による増加は強磁性的結合を, 減少は反強磁性的結合を示すが, この物質では低温で増加が観測されている.

(上右) 図 3 (b) 希土類イオンのエネルギー構造. ここで  $J$  は希土類イオンの磁気モーメントの大きさを,  $J_z$  はそれぞれの  $J$  多重項における磁気モーメントの向きを表す.

は容易であり、一意的にパラメータが定まるが、希土類のように複雑な場合、これは現実的には不可能とによってよい。通常は分光やNMR、比熱など様々な手段を駆使して、多重項分裂を決めるのだが、膨大な作業となり、多数の試料の系統性を調べるのは無理である。今回の場合、1つの希土類イオンの多重項分裂を決めた上で、さらに遷移金属イオンとの磁気結合を取り入れる必要がある。物質合成は可能になったものの、石田らはこの評価の部分で困難に直面していた。

## 5. TESRA-P による磁気状態の解析

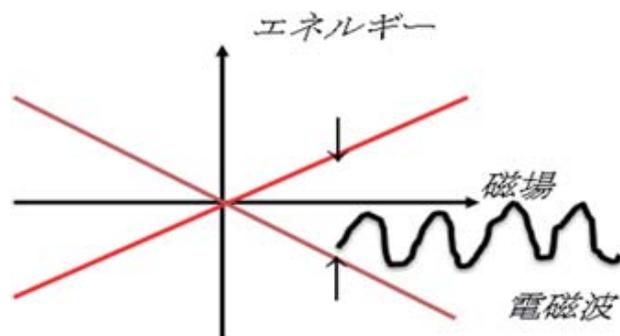
研究が一種の膠着状態に陥っていたときに、石田は電子スピンスイエンズ学会という物理-化学-生物の研究者が磁気共鳴という手法で集う学会に出席した。その時、テラヘルツ ESR という測定手段を紹介していたのが、東北大の野尻である。電子スピン共鳴 = ESR とは、磁気イオンに強い磁場を加えたときに生じるゼーマン分裂に関する分光である (図 4a)。ESR は多重項間の分裂を直接に観測する手法なので、複雑な多重項をもつ物質の解析に威力を発揮する。通常は、磁場発生には電磁石を、光源にはマイクロ波を用いる。野尻は、この磁石を地磁気の 100 万倍近い 40 テスラの磁場が発生できるパルス磁石に置き換え、さらに光源としてテラヘルツ波を発振できるレーザーや後進行波管を用いる事で、画期的な高周波での迅速な測定を可能にしていた (図 4b)。そのオリジナル装置の名前は、TESRA-P. Terahertz electron spin resonance apparatus-pulse, そのキャッチフレーズは、「見えなかったものを見る」。磁気共鳴では、周波数を高くすればするほど、緩和の速い物質や異方性の強い物質など、通常の ESR 装置では観測の困難な物質が見えるようになる。希土類イオンでは、異方性が高いために、多重項の分裂が大きく通常の ESR 装置では信号が観測できないが、テラヘルツ ESR なら可能になる。そう考えた石田は、早速学会で野尻を捕まえ、希土類磁石の評価が可能か聞いて

てみた。その答えは、「結果は保証できませんが、とりあえずやってみましょう」。実は TESRA-P の特徴は、高周波だけでなく迅速測定にあった。通常の装置では強磁場発生に超電導磁石を用いるが、これだと 15 テスラ程度の磁場掃引でも 3 時間程度必要だ。それに対してパルス磁石を使う TESRA-P では、10 分に一回の測定が可能である。単純比較でも 24 倍の迅速な測定が可能なのである。それゆえ、いろいろ可能性を考えている時間に、測定をして結果をだすことが可能なのである。

石田に相談を受けたときに、野尻らはちょうどナノ・ネットの立ち上げを準備していた。ナノ・ネットでは、極限強磁場環境が新しい分野として加えられる。強磁場分野のナノテクへの有用性を示すためには、分野融合による新しい成果を出すのがわかりやすい。このように考えた野尻は、石田らの求める多量の試料の迅速解析こそ、これまでの共同研究型の研究では対応不可能な、新しい形の共同研究の前例になると直感した。既に、野尻らの実験室の冷蔵庫には世界中から依頼された測定試料が何百とストックされていた。海外との共同研究では、メールなど電子的な情報交換、国際宅急便による試料の送付など、ネットワークとフットワークを生かした共同実験が確立していて、共同研究の依頼は 24 時間、地球の反対側からやって来ていた。ノレッジファクトリという言葉が相応しいその活動の国内版の整備、これこそがナノ・ネットの事業に参画した理由だったのである。

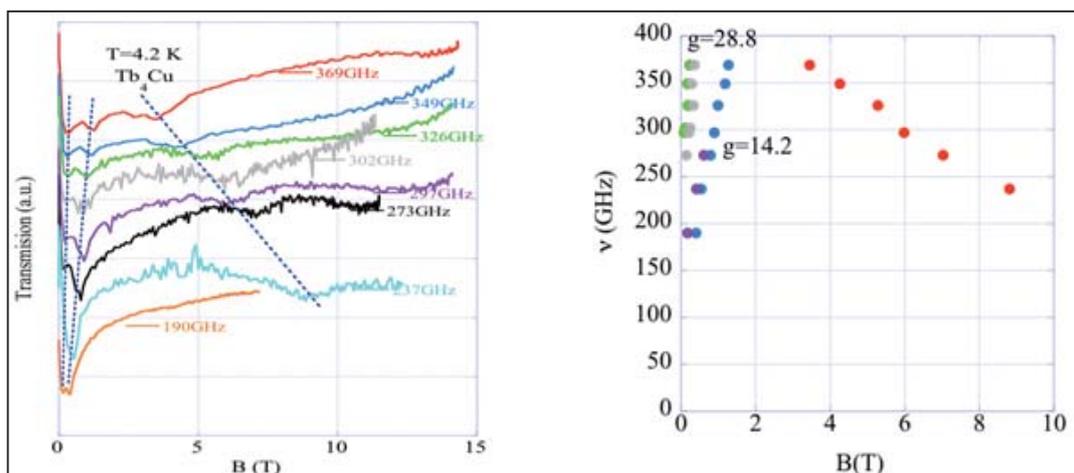
## 6. 実験結果の一例

図 5 (a) は、 $Tb_4Cu$  における ESR スペクトルと周波数-磁場ダイアグラムの例を示す。ここでは 230-370GHz 帯の高周波を用いている。通常の市販の装置では、周波数は 10GHz であり、ここで観測している共鳴モードを観測することは不可能である。例えば低磁場で現れる傾きの大きなモードは、ゼロ磁場の外挿で 150GHz 付近から始まっており、これ以下の周波数では見ることが出来な



(左上) 図 4 (a) 電子スピン共鳴の原理。磁場を加えたときに生じるゼーマン分裂に相当する電磁波を加えると、スピンの電磁波を吸収して反転する。

(右上) 図 4 (b) 電子スピン共鳴装置の写真。磁場発生に超強力なパルス磁石を、光源にレーザーや後進行波管を用いる事で、テラヘルツ領域での動作を可能にしている。



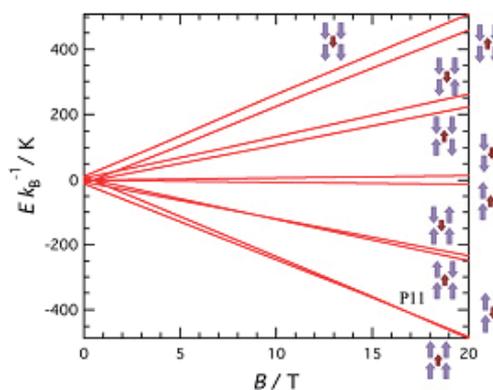
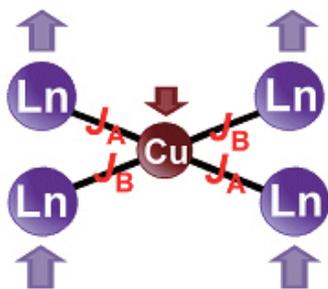
(上左) 図5 (a)  $Tb_4Cu$  の ESR スペクトル. 高周波を用いる事で線幅が数テラの幅広い吸収が明瞭に捉えられている.  
 (上右) 図5 (b) スペクトルから求めた共鳴磁場と周波数の関係.

い. 同様に, 負の傾きをもつ高磁場側のモードも高周波-高磁場領域で観測されているため, 通常のマイクロ波では到達出来ない. これは, 希土類イオンが強い異方性を持ち, また Tb と Cu の間に磁気結合が働いて, 大きなゼロ磁場の周波数 (ゼロ磁場分裂と呼ぶ) があるためと考えられる. このように, TESRA-P を用いる事で, 「見えない希土類イオンの ESR 信号が見えた」わけである.

このスペクトルを見た野尻は, 磁気結合の大きさがこの結果から精度良く決定できることにすぐ気づいた. 磁気結合とは, 簡単に言えばある磁気イオンに他のイオンから加えられた分子レベルの磁場である. 例えば, 磁気結合があれば, 外から加えられる磁場がゼロであっても, 既に原子の磁石は磁場を感じていることになり, ゼーマンエネルギーが有限となる. ゼーマンエネルギーがあれば, 電磁波の共鳴吸収が起こり ESR 信号が出現する. これがゼロ磁場分裂の機構である. 従って, ゼロ磁場分裂の大きさから, 原子の磁石の感じる磁場-すなわち磁気結合の大きさを定量的に評価することが出来る. さらに共鳴モードの磁場変化を測定すると, 磁気結合の符号も

わかる. もし, 磁気結合が正であれば, 外部磁場を加えると磁気モーメントが揃った状態がますます安定化され, 共鳴周波数は磁場と共に増加する. その反対に, 磁気結合の符号が負であれば, 外部磁場と分子内の磁場が相殺し, 共鳴周波数が磁場と共に減少する. 図5 (b) の赤丸で示すモードは, 磁場と共に共鳴磁場が減少しており, これは原子磁石の磁場が負であることを示す. 負の磁気結合であれば, 図6 (a) のように Tb と Cu の向きは反対でフェリ磁性と呼ばれる状態にある. このとき, Tb イオンの向きは揃うので分子全体として大きな磁気モーメントが実現する.

さらに, この周波数依存性から磁気結合の大きさを決定できる. 赤丸で示すモードの周波数がゼロになる状態は, 磁気結合による磁場と外部磁場が相殺して, 原子磁石の磁場がゼロとなる点である. この磁場では, 図6 (b) のように, フェリ磁性体的な配置と, 全ての磁気モーメントが揃った強磁性的配置のエネルギー準位が交差し, 逆転する. この2つの状態のエネルギー差が, ESR で観測された赤丸のモードである. 今回の物質で, 外部場が



(上左) 図6 (a) ESR 測定から決められた  $Tb_4Cu$  分子内の磁気モーメントのフェリ磁性体的な配置.  $J_A$ ,  $J_B$  は2種類の磁気結合を表す.  
 (上右) 図6 (b) ESR 測定から求めた  $Tb_4Cu$  のエネルギー準位. P11 の2つの準位が17テラ付近で交差する.

17 テスラ付近で周波数がゼロとなることがわかり、そこから磁気結合の大きさが正確に求められた。17 テスラという大型の超電導磁石でしか出せないような強い磁気結合が、希土類と3d 遷移金属の間に働いていることがわかったのである。石田らの予想通り、希土類と3d 遷移金属を含むヘテロ型のナノ磁石では、希土類だけのホモ型のナノ磁石より強い磁気結合が得られるということが示されたのである。

## 7. 新しいモデルの創成へ

電子メールで送られた実験結果をみた石田は、その測定の迅速さと、測定が困難だと考えられていた希土類ナノ磁石の ESR がいとも簡単に見られるナノ・ネットの装置の力を痛感した。早速、論文に取り纏めて発表を行おうとしたが、そこで次の問題につきあつた。今回得られた結果は新しいために、解析の参考になる教科書や論文等がなかったのである。合成を技とする化学者にとって、解析は専門分野ではない。標準的なデータであれば、前例にあてはめて、解析が出来るのだが、そのようなこれまでのやり方が通用しなかったのである。実験結果には、説明がついてはいたものの、4 択問題のはずが、いきなり記述式になったのも同様で、理解が困難である。そこで、石田は解析のためのフォローアップを依頼した。

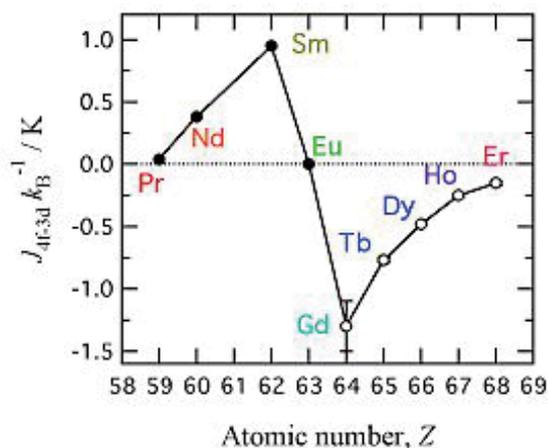
連絡を受けた野尻は、この問題をあらためて考えてみた。先に述べたように希土類では多数の多重項が存在する。例えば1つの希土類で約20の状態があるとすれば、4つの希土類では204、すなわち10万以上の状態があることになる。これらの全ての状態を取り入れて解析するのは不可能ではなくても効率的ではない。そこで野尻は、ESRで観測し、相互作用決定に利用しているのは、一番エネルギーの低い基底状態の準位だけであることに注目した。例えば希土類イオンの異方性が軸対称で、非常に強いと、磁気モーメントは上向きか下向きの2つの状態

しかとらない。傾いた状態もあるが、それらは温度を上げてそれらの状態に分布するようにならないと効いて来ないので、低温では関係ない。そこで低温では、希土類の状態は上か下かの2状態しか取らないと近似する。このような状態を Ising 模型と呼ぶ。この模型を用いると、元々10万以上あつた状態が10程度になり、計算や解析が格段とやりやすくなる。このような手法を有効ハミルトニアンといい、物理ではよく用いられるが、ヘテロ分子ナノ磁石への応用は初めてであった。このモデルを伝えるために、野尻は石田らに仙台に来て貰い、その考え方を説明した。当初は、首を傾げていた石田だが、若者の方が新しいもの好きである。一緒に来ていた学生が、早速エクセルシートを用いてエネルギー準位を描きはじめた。難解なプログラム無しで解析が出来る様子を見て、石田も、ようやくこの模型の威力を実感した。その場で、解析をすませると、早速論文を準備。新しい物質、新しい実験、そして定量的な理解が可能な新しいモデル、3拍子揃った論文は早速受理され、大きな反響を呼ぶことになった。

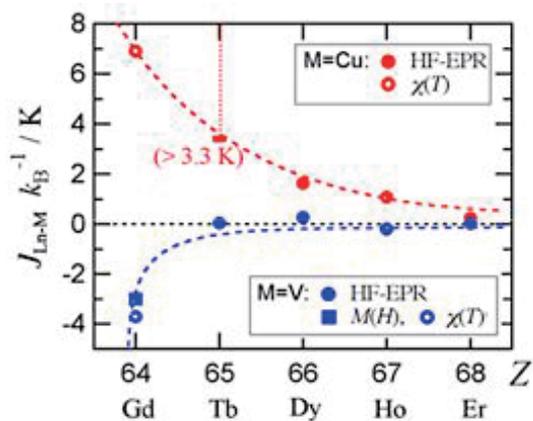
## 8. 化学的傾向の系統的探究

この新しいモデルは、その後の研究に大きな威力を発揮した。これまで、複雑な解析と様々な実験の組み合わせが必要なため、多数の物質の系等的な研究が不可能であつたのだが、迅速な TESRA-P の測定と新モデルによるパラメータ決定を組み合わせると、系統的で多量の研究が可能になったのである。

図7に2つのタイプの希土類ヘテロナノ磁石の磁気相互作用の化学的傾向を示す。R<sub>2</sub>X<sub>2</sub>型の1次元ポリマーでは、Gdイオンを境に軽希土類側と重希土類側で相互作用の符号が反転する結果が得られ、一方RX型では、重希土類側で相互作用が単調に減少する結果が得られている [4] [5][6][7][8]。また遷移金属イオンに対する依存性も明らかになった。このような結果から、希土類と3d 遷移金属



(上左) 図7 (a) R<sub>2</sub>X<sub>2</sub>型1次元ポリマー磁気相互作用の化学的傾向



(上右) 図7 (b) RX系の磁気相互作用の化学的傾向

の軌道のうち結合に効いているのは d 軌道の成分であること、3d 軌道と配位子の重なりが重要であることなどがわかってきた。これらの情報は、強い磁気結合をもつ分子の設計に重要な指針を与えるものである。このような化学的傾向の系統的な研究は、これまで行われてこなかったが、それを世界に先駆けて示した今回の結果は、内外で注目されている。

## 9. まとめ

今回紹介した事例では、化学屋と物理屋がナノ・ネットの力を利用することで、配位子が異なった磁性イオンを結びつけて新しい分子ナノ磁石を形作るように、ナノ金属錯体の分野で新しい研究が芽生え、その分野に影響を与える重要な結果を生み出した。はじめにでも述べたように、金属イオンとの結合やその結果として表れる磁性、誘電性、光学応答などを、予測・設計することは現状では不可能である。しかしながら、今回の結果は、系統的な化学的傾向の研究により、磁気特性を予測するための大きなステップとなった。生物学が最初に現象論的な観測に基づく博物学から始まり、分子レベルの理解へと進んでいるように、ナノ分子磁石の研究も、系統的な分類から、物性の制御と予測が可能な段階に進んでゆくとすれば、今回の研究はその先駆けである。我々が、磁性の源である金属イオンの振る舞いを完全に理解できれば、磁気と電気が主役となる 21 世紀の物質科学をリードする基盤となるだろう。ナノ・ネットは、そのような研究にとって、反応を進めるフラスコとして、今後も研究者に使われてゆくことが期待されている。

## 謝辞

本研究は、東北大学ナノテク融合技術支援センターにおいて文部科学省の「先端研究施設共用イノベーション創出事業」の 1 つとして行われたものであり、その継続的な支援に感謝するとともに、研究に協力頂いた多くの共同研究者の方々にあらためて感謝を表したい。

## 参考文献

[1] "Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex

Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation," F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1440-1441 (2006).

[2] "Tetranuclear Heterometallic Cycle  $Dy_2Cu_2$  and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, *Polyhedron*, 26, 1970-1976 (2007).

[3] "Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin  $[Dy_4Cu]$  Single-Molecule Magnet," S. Ueki, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *Chem. Phys. Lett.*, 440, 263-267 (2007).

[4] "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain  $[Dy_2Cu_2]_n$  Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Mater.*, 20, 3110-3119 (2008).

[5] "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets  $[Dy_2Ni]$  and  $[Dy_2Cu]$ ," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, 47, 9763-9765 (2008). Correction: A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, 48, 3292 (2009).

[6] "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic  $[Ln_2Cu_2]_n$  Compounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, *Polyhedron*, 28, 1808-1813 (2009).

[7] "Ferromagnetic Gd-Cu, Tb-Cu, and Ho-Cu Couplings in Isomorphous  $[Ln_2Cu]$  Complexes," A. Okazawa, R. Watanabe, M. Nezu, T. Shimada, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Lett.*, 39, 1331 (2010).

[8] "Chemical Trend of 4f-3d Exchange Couplings in Heterometallic Coordination Compounds with  $Ln = Gd, Td, Dy, Ho, Er$  and  $M = Cu, V$ ," R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Commun.*, in press.

(東北大学 金属材料研究所 野尻浩之)