

平成24年9月17日



国立大学法人 筑波大学

報道関係者 各位

## 熱と光で電気伝導性・磁性が変わる画期的な一次元鎖型金属錯体の開発 —スイッチング機能をもつ夢の分子ワイヤー実現の期待—

### 本研究成果のポイント

- ・1分子で磁性・電気伝導性を自由に切り替えられる初の物質を開発
- ・究極の集積型電子回路とされる「分子回路」の開発に向けて前進
- ・室温付近で反磁性と常磁性<sup>注1)</sup>、絶縁体と半導体<sup>注2)</sup>の切り替えが可能
- ・光照射により、反磁性と一次元量子磁石<sup>注3)</sup>の変換が可能

国立大学法人筑波大学【学長 山田信博】（以下「筑波大学」という）数理物質系【系長 三明康郎】大塩寛紀教授らのグループは、誘電率の変化を伴う絶縁体・半導体の熱によるスイッチと反磁性・量子磁石の光スイッチを共に示す、これまでに例のない一次元鎖型金属錯体<sup>注5)</sup>の開発に成功しました。このように1分子で磁性・電気伝導性を自由に切り替えられる物質は、一次元鎖型化合物としては初めてです。今後、スイッチング機能をもつ分子ワイヤー<sup>注4)</sup>として、次世代分子回路<sup>注6)</sup>への応用が期待されます。

次世代電子デバイスの実現には、ある外部刺激で色や磁性・電気伝導性を同時に変えられる物質が欠かせない材料です。特に、1分子レベルでこのような性質を示す材料は、夢の分子回路を実現させるために必要な分子素子<sup>注7)</sup>の材料として非常に重要です。そのような例としては、金属イオンと有機物が無限につながった三次元化合物や、ばらばらの有機分子が集まった物質では報告されていました。しかし、一次元鎖型化合物ではこれまで全く報告例がありませんでした。一次元鎖構造をもち、しかも電気を流す分子（電気伝導性分子）があれば、分子回路において分子素子どうしをつなぐ分子ワイヤーとしてきわめて有望です。これまでに開発されてきた分子ワイヤーは、電気を流す性能（電気伝導性）しかないものばかりでした。今回開発に成功した一次元鎖型分子は、これまでに例のないスイッチング機能をもつ分子ワイヤーとなり得る新しい材料であり、前例のない構成をもつ分子回路の実現が期待されます。

本成果は、ロンドン時間2012年9月16日18時（日本時間17日2時）に、英国科学雑誌「Nature Chemistry（ネイチャー・ケミストリー）」オンライン速報版で公開されました。

## 1. 研究の背景

省エネルギーかつ大容量の情報処理技術を開発するためには、集積型電子回路の微細化が最重要課題です。半導体の高密度集積化の推移は「ムーアの法則」と呼ばれる一定のパターンに従い、3年間に4倍という急速な発展を遂げてきました。しかしながら、微細加工の限界や物理的な諸問題によって、近い将来に限界に達することが予想されています。こうした現状の中で、究極の集積型電子回路として期待されているのが、「分子回路」です。分子回路を構成する最も重要な要素の1つが、分子素子をつなぎ合わせる配線の役割を果たす「分子ワイヤー」です。分子ワイヤーの候補としては、一次元鎖型構造をもつ電気伝導性分子が、これまで数多く開発されてきました。しかしながら、分子ワイヤーそのものがスイッチング機能をもつ「素子」として機能する「機能性分子ワイヤー」の開発は、これまで全く例がありませんでした。

## 2. 研究の内容と成果

今回本研究グループは、外部刺激で電気伝導性と磁性が同時に切り替わる、全く新しい分子ワイヤーの開発に成功しました。これは、異なる酸化数をもつ2種類の金属イオンを有機分子でつないだ一次元鎖型分子を合成することで達成されたものです。

適切な有機分子でつながれた2種類の金属イオンが異なる酸化数（例えば、 $M^{2+}$ と $M^{3+}$ ）をもつ場合、金属イオンの種類が同じであれば、2つの金属イオンの間を電子が自由に動きます。一方、金属イオンの種類が異なる場合（今回は、コバルトと鉄）は、通常ならば電子は動きません。これまで本研究グループは、金属イオンを取り囲む有機分子の性質と電子の動き方の関係を詳細に調べてきました。その結果、最適な有機分子を使えば、外部刺激を加えることで電子の場所をコバルトから鉄、もしくは、鉄からコバルトへと自由に動かせることを見つけました。本研究では、この手法を一次元型錯体に適応することにより、分子中の電子の場所を熱や光で自由に動かすことが可能となります。

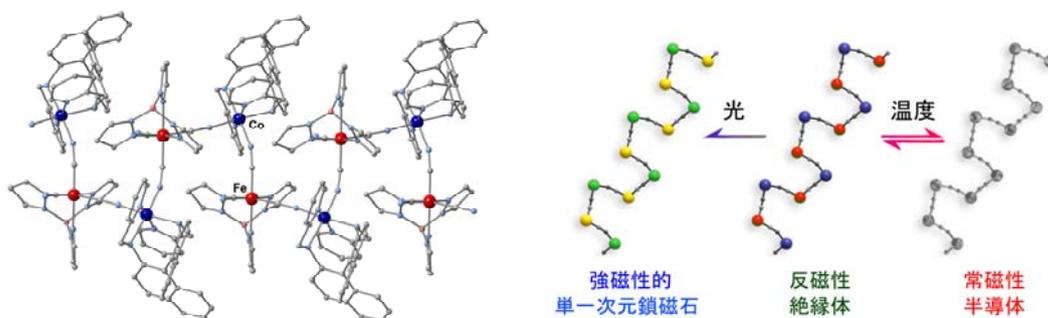
さらには、電子がコバルトにある場合（高温相）と鉄にある場合（低温相）とでは、一次元鎖分子の性質が大きく異なることも判明しました。電子が鉄にある低温相では、一次元鎖分子は反磁性を示し、電気を全く流さない絶縁体でした。ところが、コバルトに電子が移動した高温相は室温付近で常磁性を示すだけでなく、電気を比較的良好に流す半導体になることが分かりました。この、高温相における半導体挙動は、交流電場を用いた測定から検討した結果、コバルトイオンと鉄イオン間の電子移動が、一次元鎖構造中を伝搬するメカニズムで説明できることが分かりました。高温相と低温相は、温度を変えることで自由にスイッチの切り替えが出来ます。つまり、この一次元鎖型分子は、温度を変えることで磁性・電気伝導性・誘電性のスイッチ切り替えが出来るのです。さらに、極低温でこの分子に光を照射すると、鉄からコバルトに向かって選択的に電子が動くことを発見しました。その結果、光で生成する高温相では、分子中のスピンの全てが同じ方向にそろった状態となり、スピンの反転が凍結された磁石のような状態になることが明らかとなりました。通常の磁石は、全てのスピンの全てがそろった状態を極めて安定に保っており、スピンの反転す

ることはありません。しかし、この一次元鎖型錯体の構造は一本の鎖状の形状をしているため、外部刺激に反応して量子磁石になります。

### 3. 今後の予定

今回開発した一次元鎖型錯体の電気伝導性はまだ低く、分子ワイヤーとして応用するにはより高い電気伝導性を得る必要があります。この一次元鎖型錯体の最大の特徴の1つは、金属イオンと有機分子の組み合わせを自在に変えることで、電子の動きやすさを調節できる点にあります。今後、より適切な有機分子を用いることで高電気伝導度を達成することにより、温度・光・磁場・電場による高いスイッチング機能を持つ革新的分子ワイヤーの開発が期待されます。

#### <参考図>



シアン化物イオンで架橋された一次元鎖型錯体と外場による状態変化

### 4. 用語説明

#### 注1) 反磁性と常磁性

反磁性とは、不対電子（スピン）をもたない物質が示す性質で、磁場に対して応答を示さない。一方、常磁性はスピンをもつ物質が示し、磁場を加えることでスピンの向きが揃い応答を示すが、磁場を取り去るとスピンの向きがばらばらになる性質。

#### 注2) 絶縁体と半導体

絶縁体とは、電圧をかけても電気（電子）を流さない物質。半導体は、電圧を加えることである程度電気を流すが、そのためにはある一定のエネルギーが必要な物質。

#### 注3) 量子磁石

通常の磁石が、磁場によりスピンをそろえた状態をゼロ磁場でも安定に保つのに対して、量子磁石は、外場に対して特異なスピンドイナミクスを示すせいで操作性が高く、量子コンピューターなどへの応用が期待されている。

#### 注4) 分子ワイヤー

分子回路(注6参)において、分子素子(注7参)どうしをつなげる配線の役割を果たす物質。高い電気伝導性と一次元鎖型構造をもつ分子が有望。

#### 注5) 金属錯体

金属イオンと有機化合物からなる分子。

#### 注6) 分子回路

集積型電子回路が、半導体や金属からなるトランジスター、金属配線、ダイオードなどの素子を集積化することで構成されているのに対して、分子回路とは、分子一つ一つを素子とし、それらをつなぎ合わせて1つの集積回路とするもの。その概念は、1974年にアビラムとラトナーが提唱した「分子整流器」を起源とし、その後カーターらにより「分子回路」の概念が確立した。当時は夢物語のように思われた分子回路だが、近年の測定技術の目覚ましい発展と多様な機能性分子の開発により、急速に現実味を帯びてきている。

#### 注7) 分子素子

スイッチング機能やメモリー機能、整流作用をもつ分子を、集積型電子回路の素子と対比して呼称したもの。

### 5. 掲載論文

“Three-way switching in a cyanide-bridged [CoFe] chain”

Norihisa Hoshino, Fumichika Iijima, Graham N. Newton, Norifumi Yoshida, Takuya Shiga, Hiroyuki Nojiri, Akiko Nakao, Reiji Kumai, Youichi Murakami, and Hiroki Oshio  
Nature Chemistry

平成24年9月16日 web 掲載.

<発表者>

国立大学法人筑波大学

数理物質系 化学域

教授 大塩寛紀