

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655109

研究課題名(和文)テルビウムクラスターの協奏的ファラデー効果発現および光磁気機能解明

研究課題名(英文)Remarkable magneto-optical properties of Tb(III) clusters

## 研究代表者

長谷川 靖哉 (Hasegawa, Yasuchika)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80324797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：常磁性のテルビウムイオンを9つ含むテルビウムクラスターの光磁気特性が検討された。このテルビウムクラスターの幾何学構造はX線構造解析により明らかになった。テルビウムクラスターを含むPMMA薄膜の光磁気特性はファラデー効果により評価を行った。得られたファラデー効果は単核のテルビウム錯体よりも大きく、市販されているテルビウムガラスよりも150倍に相当することがわかった。本研究では、テルビウムクラスターの配位構造と光磁気特性との相関を初めて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The effective magneto-optical properties of novel nonanuclear Tb(III) clusters with paramagnetic Tb(III) ions were studied. The geometrical structures of these nonanuclear Tb(III) clusters were characterized using X-ray single-crystal analysis and shape-measure calculation. Optical Faraday rotation was observed in PMMA thin films containing nonanuclear Tb(III) clusters in the visible region. The Verdet constant per Tb(III) ion of the Tb clusters is 150 times larger than that of general Tb(III) oxide glass. To understand their large Faraday rotation, electron paramagnetic resonance measurements were carried out. In this study, the magneto-optical relation to the coordination geometry of Tb ions was demonstrated for the first time.

研究分野：光化学

キーワード：希土類 錯体 光磁気特性 発光特性

### 1. 研究開始当初の背景

希土類元素を用いた機能物質は幅広い科学や産業の基盤となっており、磁性体や発光体の研究が現在活発に進められている。この希土類と有機分子を組み合わせた希土類錯体が近年注目されている。Bünzli は希土類錯体のバイオセンサーを報告し、Gunnlaugsson は大きな円偏光発光を発表している。希土類錯体の分子センサー研究も進展している。申請者は希土類錯体の強発光のための配位子場研究を行ってきた。このように希土類錯体の光物性解明および機能化は世界的に進んでいるが、希土類のもう一つの特徴である磁性と光物性の関係は現在全く明らかにされていない。

### 2. 研究の目的

希土類イオンを一つ含む希土類錯体は一般に常磁性である。磁性と光物性の相関解明および機能化をめざすためには、希土類イオン同士の強磁性的相互作用を発現させる必要がある。ここで、複数の希土類イオンが酸素で架橋した希土類クラスターを研究対象とすることを考えた。

長谷川はこれまで複数の  $\text{Eu}^{2+}$  イオンと酸素が規則的に配列した  $\text{EuO}$  ナノ結晶等を合成し、その光磁気効果をファラデー効果測定（偏光回転測定）によって評価してきた。ファラデー測定は物質の電子遷移過程および希土類イオンの協奏的な磁気構造に強く依存するため、本研究の機能評価として最適と考える。

本研究では、ボーア磁子有効数の高いテルビウムイオン ( $\text{Tb}^{3+}$ ) から構成される「テルビウムクラスター」を合成し、 $\text{Tb}^{3+}$  イオン同士の協奏的な機能発現による光磁気特性評価（ファラデー効果測定）を行う。さらに、テルビウムクラスターの光機能制御を同時に検討し、新しい光磁気機能物質に関する設計指針を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

ミュオキシソ架橋のテルビウムクラスターを合成するため、フェノール誘導体を含むクラスター合成の検討を行った。具体的には、フェノールの2位にカルボン酸が導入されたサリチル酸を出発原料とし、エステル化により様々な置換基が導入された二座配位子を合成した。得られた配位子と硝酸テルビ

ウムとの錯化反応を行い、 $\text{Tb}^{3+}$  クラスターの合成を行った。

合成したテルビウムクラスターの磁気機能評価を行った。具体的には、SQUID を用いて M-T (磁化率の温度依存性) および M-H (磁化率の磁場依存性) 測定を行った。さらに、発光量子効率測定と発光寿命測定を行うことで、光機能評価を行った。また、光照射下における ESR 測定評価も行った。

光磁気機能の評価を行うため、テルビウムクラスターを THF 溶液に分散し、この分散溶液を用いてポリマー薄膜 (PMMA) を作製した。得られたテルビウムクラスター含有 PMMA 薄膜に 1.5T の磁場を印可し、薄膜を通過する偏光の回転角を計測して、クラスターの機能評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) テルビウムクラスターの合成および光磁気機能評価

合成の検討を行い、図1に示すテルビウムクラスターの合成に成功した。この幾何学構造は単結晶 X 線構造解析により解析され、9つのテルビウムイオンを含むクラスター構造を形成していることがわかった。

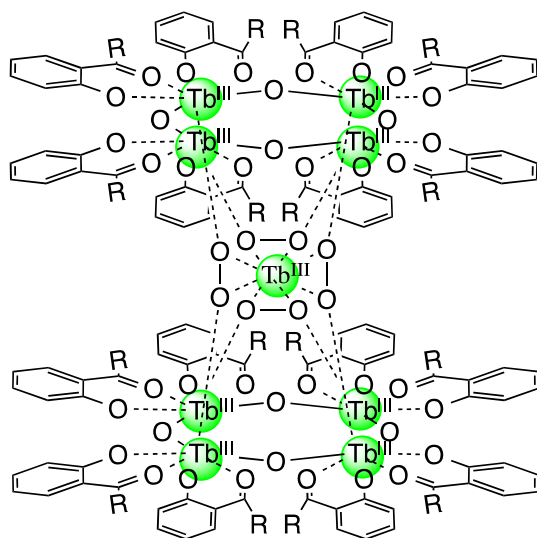


図1 合成されたテルビウムクラスター

SQUID 測定により、テルビウムイオン間の強磁性的な相互作用が働いていることが明らかになった。また、クラスターの幾何学構造と磁気特性は置換基 R の構造（アルキル基の長さ）によって変化し、テルビウムイオンの幾何学位置が磁気機能発現において重要

であることが明らかになった。

テルビウムクラスターを含む PMMA 薄膜のファラデー効果測定を行ったところ、大きなファラデー回転が観測された。この回転角（ベルデ定数）は単核テルビウム錯体に比べて極めて大きく、約 10 倍となることがわかった（図 2）。

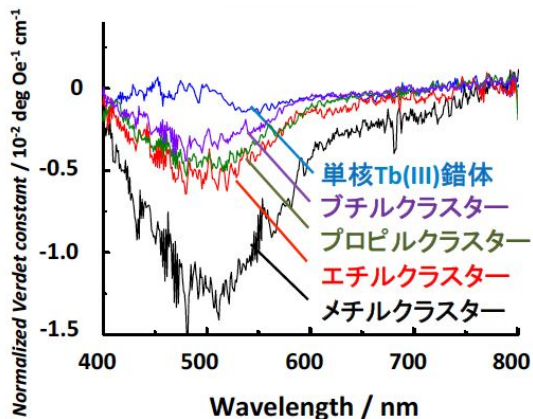


図 2 テルビウムクラスターを含む PMMA 薄膜のファラデー効果

このベルデ定数はテルビウムクラスターの置換基 R の構造に依存することから、テルビウムクラスターの集積構造が光磁気機能に影響を与えることが初めて明らかとなった。さらに、光照射下での ESR 測定では、テルビウムクラスターの特徴的な ESR シグナを与えることが明らかとなった。(Y. Hasegawa et al, *Inorg. Chem.* 2014 etc.)

### (2) テルビウムクラスターの光学活性機能評価

光磁気特性における光学活性部位の影響を検討するため、テルビウムクラスターを構成する有機配位子にキラル部位の導入を行った。

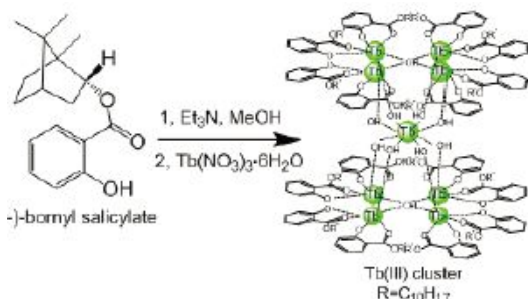


図 3 キラル型テルビウムクラスターの反応式

得られたキラル型テルビウムクラスターは配位子の R 体および S 体に対応した CD (円二色性) スペクトルを示し、さらにテルビウムからの CPL (円偏光発光) 特性の検出に成功した。このことから、テルビウムイオンはキラル環境となっていることが明らかとなった。

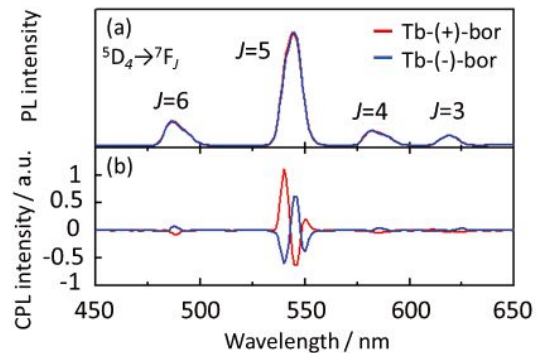


図 4 キラル型テルビウムクラスターの CPL スペクトル

このキラル型テルビウムクラスターを含む PMMA 薄膜を作成し、ファラデー効果も評価を行った。その結果、キラル構造に依存した特異なファラデー回転を示すことが明らかとなった。このことにより、ファラデー効果のキラル構造依存性を初めて明らかにした。(Y. Hasegawa et al, *e-J. Sur. Nanotech.* 2015 etc.)

### (3) テルビウムクラスターの光学活性機能評価

テルビウムクラスターの有機配位子の電子構造を変化させるため、芳香族にメチル基の導入を行った。(図 5 : L1、L2、L3)。

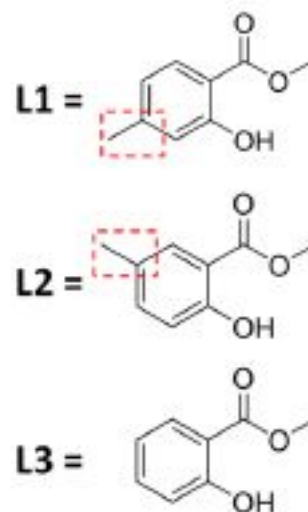


図 5 テルビウムクラスターの配位子の電子構造制御

得られたテルビウムクラスターの光機能の評価を行ったところ、配位子 L1 を含むテルビウムクラスターの発光量子効率 (2%) は L2 の者に比べて約 10 倍高くなる (31%) ことが明らかとなった。また、配位子 L1 からテルビウムへの光増感エネルギー移動効率は 57% と見積もられたのに対し、L2 からテルビウムイオンへの光増感エネルギー移動効率は 16% となった。このことから、配位子の電子構造変化はテルビウムクラスターの光機能特性に大きな影響を与える故知が明らかとなった。

この発光挙動の原因を解明するために量子化学計算 (DFT: B3LYP, 6-31G(d) basis set) をおこなったところ、励起状態のテルビウムイオンから L2 の三重項準位への逆エネルギー移動の可能性が提案された。

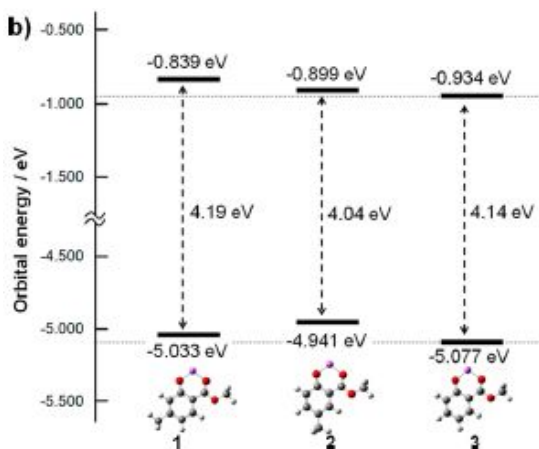


図6 配位子の量子化学計算結果

以上のことから、テルビウムクラスターの光機能において、逆エネルギー移動の影響が重要であることが明らかになった。(Y. Hasegawa et al, *J. Phys. Chem. A* 2015 etc.)

#### (4) まとめ

テルビウムクラスターの有機配位子の構造を変化させることによって、光磁気機能 (ファラデー回転) と光機能 (発光特性) を自在に制御できることがわかった。本研究は希土類を基盤とした新しい光磁気機能材料の設計指針を提案する重要な成果である。本研究から得られた学術成果を基盤とすることにより、新しい分子性の光学材料開発が今後可能になると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 23 件)

Y. Hasegawa, T. Nakanishi, Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications, *RSC Adv.* 5, 338–353 (2015). 査読有

S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Synthesis and Photoluminescence Properties of Nonanuclear Tb(III) Clusters with Long Alkyl Chain Group *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 13, 27-30 (2015). 査読有

S. Wada, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Chiroptical Properties of Nonanuclear Tb(III) Clusters with Chiral Champhor Derivative Ligands, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 13, 31-34 (2015). 査読有

S. Omagari, T. Nakanishi, T. Seki, Y. Kitagawa, Y. Takahata, K. Fushimi, H. Ito, Y. Hasegawa, Effective Photosensitized Energy Transfer of Nonanuclear Terbium Cluster using Methyl Salicylate Derivatives, *J. Phys. Chem. A*, 119, 1943-1947 (2015). 査読有

T. Nakanishi, Y. Suzuki, Y. Doi, T. Seki, H. Koizumi, K. Fushimi, K. Fujita, Y. Hinatsu, H. Ito, K. Tanaka, Y. Hasegawa, Enhancement of Optical Faraday Effect of Nona-nuclear Tb(III) Complexes, *Inorg. Chem.*, 53, 7635–7641 (2014). 査読有

Y. Hasegawa, Photo-functional Lanthanide Complexes, Coordination Polymers and Nanocrystals for Future Photonic Applications *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 87, 1029-1057 (2014). 査読有 など

〔学会発表〕(計 52 件)

和田智志, 中西貴之, 北川裕一, 森崎泰弘, 藤田晃司, 田中勝久, 中條善樹, 小西克明, 伏見公志, 長谷川靖哉, キラル配位子を導入した九核 Tb(III) クラスターの CPL およびファラデー回転特性, 2014 年光化学討論会 (北海道大学: 札幌), 1P090, 2014 年 10 月 11-13 日.

S. Wada, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Konishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Synthesis of nonanuclear Tb(III) clusters with chiral ligands, 15th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, (Citise institute of science and technology: Chitose), P-10, 2014年10月2日.

大曲駿, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉, テルビウムとガドリニウムで構成された九核ランタニドクラスターの発光メカニズム, 第26回配位化合物の光化学討論会(首都大学東京:東京), P30, 2014年8月7日.

中西貴之, 鈴木勇喜, 土井貴弘, 日夏幸雄, 伏見公志, 長谷川靖哉, Tb-O骨格を有する無機分子の磁気光学効果, 第31回希土類討論会(タワーホール船堀:東京), 2B-04. 2014年5月19日.

鈴木勇喜, 土井貴弘, 日夏幸雄, 関朋宏, 伊藤肇, 小泉均, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉, 九核 Tb(III)の合成と光磁気特性 クラスターの合成と光磁気特性, 化学系学協会北海道支部 2014年冬季研究発表会(北海道大:札幌), 1A09, 2014年1月28日.

鈴木勇喜, 土井貴弘, 日夏幸雄, 関朋宏, 伊藤肇, 小泉均, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉, 九核 Tb(III)クラスターの構造と光磁気機能の解明, 錯体化学会第63回討論会(琉球大学:沖縄), 2Fb-16, 2013年11月2-4日.

中西貴之, 鈴木勇喜, 伏見公志, 長谷川靖哉, Tb(III)とYb(III)を含む九核クラスターにおけるエネルギー移動と近赤外発光, 2013年光化学討論会(愛媛大学:愛媛), 1D01, 2013年9月11-13日.

鈴木勇喜, 土井貴弘, 日夏幸雄, 伊藤肇, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉, 九核 Tb(III)クラスターの合成および磁気光学特性, 2012年光化学討論会(東工大:東京) 2P079, 2012年9月12-14日.

など

〔図書〕(計4件)

金属および半導体ナノ粒子の化学: 15章ランタニド系半導体の光物性, 日本化

学会編・15章執筆: 長谷川靖哉, 河合 壯, 化学同人(2012) pp. 139-144.  
など

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/amc/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 靖哉 (HASEGAWA, Yasuchika)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 80324797