

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23655014

研究課題名（和文） 配位子励起状態をプローブとした希土類単分子磁石自己組織化単分子膜の磁気分光測定

研究課題名（英文） Magneto-optical measurement of self-organized single-molecule membrane of lanthanide single-molecule magnets using ligand-centered excited states as a probe

研究代表者 石川 直人 (ISHIKAWA NAOTO)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：20251605

研究成果の概要（和文）：ポルフィリン二層型希土類単分子磁石がガラス基板上で自己組織的に単分子膜を形成する現象を見出した。これにより磁気円二色性分光法(MCD 法)を用いた単分子膜の磁気研究を可能にした。また、磁氣的に孤立した単分子の光磁気特性を研究するのに必要なポリマードーブ試料作製条件の検討を行った。これらの試料を用いた測定により、単分子磁石中の配位子(π, π^*)励起状態と Tb^{3+} イオンの 4f 電子の間に強磁性的相互作用が存在していることを初めて見出した。

研究成果の概要（英文）：A self-organization on glass substrate has been observed for a porphyrin-double-decker single-molecule magnet (SMM), which enabled us to study single-molecule membrane of SMM by magnetic circular dichroism spectroscopy. We also discovered presence of ferro-magnetic interaction between ligand-centered (π, π^*) excited state and 4f-centered magnetic moment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

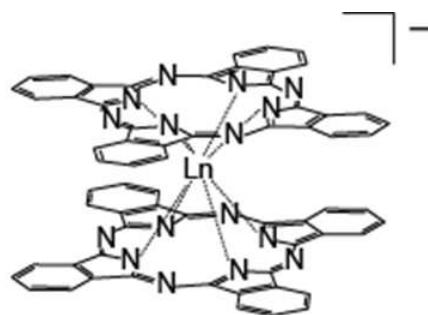
科研費の分科・細目：基礎化学 物理化学

キーワード：電子状態

1. 研究開始当初の背景

代表者はこれまで一貫して、配位子場下における開殻 f 電子系の電子構造の詳細な議論があらたな研究領域の開拓につながると考え、希土類錯体の電子構造を解析する方法の研究を行ってきた。その成果として、多次元最適化法を用いた希土類錯体群の基底多重項副準位の分裂構造を決定する新しい手法を提唱した (J.Phys.Chem.A 2002, 106, 9543-9550)。この方法によって、希土類錯体の電子構造と磁性の系統的な研究を可能にし、複核錯体中の f-f 相互作用の正確な評価や (J.Am.Chem.Soc. 2002, 124, 11440-11447)、初めての希土類単分子磁石の発見に成功した (J. Phys. Chem. B 2004,

108, 11265-11271)。現在、希土類単分子磁石は新しい磁性物質のカテゴリーとして盛



希土類単分子磁石 Ln=Tb, Dy

んに研究がなされるようになっていく。配位子場の形状、電荷分布を操作することにより磁気異方性をさらに増大させ、単分子磁石の機能発現温度 (1000Hz 交流磁場に対するブロッキング温度) を 52K (2010 年 10 月現在、世界最高温度) に向上させることに成功した。(Inorg. Chem. 2007, 46, 7250-7252.)

2. 研究の目的

上記の希土類単分子磁石は Double-Decker 型積層平面型構造をもち分子面に垂直な 4 回回転軸に磁化容易軸を有する。その磁気異方性は単一の分子としては例外的に大きい。本研究ではこの積層平面型希土類単分子磁石の希釈条件および薄膜条件における磁気測定の新しい手法を検討する。本研究で用いる手法は、磁性希土類イオンと磁気的に結合した配位子の (π, π^*) 励起状態をプローブとした単分子磁石の磁化応答の検出法を検証する。この方法は、従来の磁性イオンの磁化を直接測定する方法とは異なり、磁気的に結合した配位子の (π, π^*) 励起状態をプローブとして磁化応答を検出する点が学術的に新しい。また、従来の磁化測定では取り扱うことが困難な磁性分子の希薄溶液や薄膜を、磁気分光法を用いて研究する点に特色がある。すなわち本研究は分子性磁気薄膜の新しい研究手法の検証としての意義がある。

3. 研究の方法

(1) 透明基板上への希土類単分子磁石の自己組織化単分子膜形成を検討した。異なる配位子構成、電荷の単分子磁石に対して系統的に溶液浸漬法を適用した。(2) 磁気的に孤立した単分子の光磁気特性を研究するのに必要なポリマードーパ試料作製条件の検討を行った。単分子磁石の異なる種類、電荷に最適な形成条件を検討した。①, (3) 上記 2 項目で得られた試料について、磁気円二色性分光法による測定を行った。

4. 研究成果

(1) テトラピロール配位子としてポルフィリンまたはフタロシアニンを持つ二層型錯体を系統的に検討したところ、テトラフェニルポルフィリンを配位子としてもつ単分子磁石は、ある特定の対イオン (ジアザビスクロウンデセンのプロトン付加体) を持つ場合に限りガラス基板に THF 溶液を短時間浸すだけで再現性のある一定の吸光度 (Soret 帯領域で $A=0.06$) を持つ膜が形成することが分かった。この吸光度から単位面積当たりの分子の個数を見積もったところ、分子面が基板面に平行に付着した単分子膜を形成していることが示唆された。一方、タロシアニン二層型テルビウム錯体、クラウン修飾フタロシアニン二層型錯体、オクタブトキシフタロシアニ

ン二層型錯体のそれぞれ中性型、アニオン型ではこのような膜形成現象は見られなかった。ガラス基板上で自己組織的に単分子膜を形成する現象を見出したことにより磁気円二色性分光法 (MCD 法) を用いた単分子磁石の単分子膜の磁気研究を可能にした。また、MCD 法を用いる際に Soret 帯において十分な吸光度が得られることから、(π, π^*) 励起状態をプローブとして磁化応答を検出が十分可能であることが示された。

(2) ポリマーマトリクスと単分子磁石の組み合わせを探索し、フタロシアニン型単分子磁石における最適な条件を見出した。特にアニオン型フタロシアニン二層型単分子磁石のポリマードーパに困難が伴ったが、成膜条件を最適化することにより単分子磁石の酸化が防げることが分かった。本方法では、まずスライドガラスにスーパーフリップ (離型剤) を噴射し、ホットプレート (100°C) の上で時間以上乾燥させ、アセトンに染み込ませたキムワイプでスライドガラス表面を拭く。次にそのスライドガラス上に PMMA をドロップキャスト法によりフィルムを作成する。[Pc2Ln]-TBA+ (Ln=三価希土類イオン) をアセトンに溶かし、この溶液を PMMA の入った容器に入れ、加温して PMMA を溶かす。スーパーフリップ処理したスライドガラスをアセトンで洗い、この上に溶液をパスツールピペットで滴下した。その後ホットプレートで 30°C に温め薄膜が固まっているのを確認後、60°C で一晩加熱乾燥した。表面が平滑性の良い部分を特注の石英板 (直径 15mm, 厚さ 1mm の円板) に挟み測定した。

(3) 希土類単分子磁石の配位子 (π, π^*) 励起状態で観測される MCD スペクトルの温度依存性 (100K~1.5K) および磁場依存性を測定した。[Pc2Tb]TBA の吸収スペクトル及び MCD スペクトルの温度依存性を PMMA 薄膜中で測定した。[Pc2Tb]TBA の吸収スペクトルの形状は f 電子をもたない反磁性の [Pc2Y]TBA のものとほぼ同じで、温度が下がるにつれ吸収が鋭くなり、強度が上昇している点も同じである。しかし、MCD スペクトルの方は明らかに Y 錯体とは異なった挙動を示した。どの磁場においても B 帯、QH 帯、QL 帯全てについて、20 K 以下で強度が急激に上昇した。この現象は低磁場ほど顕著であり、H=1T のときは 10K でのスペクトルと 4K でのスペクトルが大きく離れている。

[Pc2Tb]TBA /PMMA の MCD スペクトルは、100 K では 1~7 T の磁場で測定したスペクトル強度が磁場にほぼ比例していることがわかる。しかし、50 K になると B 帯で磁場によるずれが見え始め、1.5K では明らかにスペクトル強度が磁場に比例しないような挙動を見せた。MCD 強度は 1T のものが最も大きく、磁場が上昇するにつれて減衰していく。

これらの挙動は[Pc2Y]TBA の場合とは大きく異なっており、 π 電子系のみでは起こり得ないものと考えられる。このことから、[Pc2Tb]TBA では、励起状態において f- π 間に磁気的な相互作用がはたらいっていることが強く示唆される。 (π, π^*) 励起状態の磁気モーメントと 4f 電子系の基底状態($J_z = \pm 6$)の間に相互作用が存在するとしたモデルを用い実測とのフィッティングを行った。その結果 QL 帯、QH 帯、B 帯の相互作用エネルギーをそれぞれ $\alpha_{QL} = 0.27 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha_{QH} = 0.62 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha_B = 9.7 \text{ cm}^{-1}$ とおいたときに実測の再現に成功した。

また、1.5K において MCD 強度-磁場プロットにヒステリシスが観測された。これにより、単分子磁石の磁気ヒステリシスが (π, π^*) 励起状態をプローブとして観測することができることが示された。

以上のように、希土類単分子磁石中の配位子 (π, π^*) 励起状態と Tb^{3+} イオンの 4f 電子の間に強磁性的相互作用が存在していることを世界で初めて示した。これは「光」と「単分子磁石」が関与する概念的に新しい現象で、理学的に極めて興味深い。現段階では、この相互作用の本質的理解には至っていないが、新しい研究分野を開拓するための重要な指針が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) "Observation of long-range f-f interactions between two f-electronic systems in quadruple-decker phthalocyanines", Takamitsu Fukuda, Wakako Kuroda and Naoto Ishikawa, Chem. Commun., 2011, 47, 11686-11688. DOI: 10.1039/C1CC14657B
- (2) "Dinuclear single-molecule magnets with porphyrin-phthalocyanine mixed triple-decker ligand systems giving SAP and SP coordination polyhedral", Shohei Sakaue, Akira Fuyuhiko, Takamitsu Fukuda and Naoto Ishikawa, Chem. Commun., 2012, 48, 5337-5339, DOI: 10.1039/C2CC31125A
- (3) Observation of Exceptionally Low-Lying π - π^* Excited States in Oxidized Forms of Quadruple-Decker Phthalocyanine Complexes, Takamitsu Fukuda, Kentaro Hata, Naoto Ishikawa, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (36), pp 14698-14701, DOI: 10.1021/ja3064606
- (4) Proton-induced switching of the single molecule magnetic properties of a

porphyrin based Tb^{III} double-decker complex, Daisuke Tanaka, Tomoko Inose, Hirofumi Tanaka, Sunri Lee, Naoto Ishikawa, Takuji Ogawa, Chem. Commun., 2012, 48, 7796-7798, DOI: 10.1039/C2CC00086E

[学会発表] (計 14 件)

- (1) 福田 貴光・秦 健太郎・冬広 明・石川 直人, 積層 4 層型フタロシアニン錯体を用いた赤外領域における光吸収帯の観測と電子構造, 錯体化学討論会, 2012 年 09 月 21 日~2012 年 09 月 23 日, 富山大学
- (2) 伊藤 琢也・福田 貴光・冬広 明・石川 直人, 二層型フタロシアニン錯体の多電子還元種生成とその電子構造, 錯体化学討論会, 2012 年 09 月 21 日~2012 年 09 月 23 日, 富山大学
- (3) 山本 和明・冬広 明・福田 貴光・石川 直人, 高積層型フタロシアニン錯体の合成とその酸化種における赤外領域での π - π^* 遷移の観測, 錯体化学討論会, 2012 年 09 月 21 日~2012 年 09 月 23 日, 富山大学
- (4) 福田 貴光・山本 和明・冬広 明・石川 直人, 多層型フタロシアニン酸化種を用いた赤外領域における光吸収帯の観測と電子構造, 日本化学会春季年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 立命館大学
- (5) 松村 和哉・冬広 明・福田 貴光・石川 直人, 四層型フタロシアニン錯体の動的磁性における f 電子間相互作用の影響, 日本化学会春季年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 立命館大学
- (6) 田鶴 葵・冬広 明・福田 貴光・石川 直人, フタロシアニン積層型 Gd 錯体におけるゼロ磁場分裂の配位子酸化状態と配位環境への依存性, 日本化学会春季年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 立命館大学
- (7) 重吉 奈都子・菊川 悠・冬広 明・福田 貴光・石川 直人, ハーフフタロシアニン骨格を有する新規錯体の合成と性質, 日本化学会春季年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 立命館大学
- (8) 中森 有沙・冬広 明・福田 貴光・石川 直人, π ピラジカル希土類二核フタロシアニン四層型錯体の電子構造, 日本化学会春季年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 立命館大学
- (9) 小松 寛幸・冬広 明・福田 貴光・石川 直人, チアジアゾール環を有するポルフィラジン誘導体と希土類の錯形成, 日本化学会春季年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 立命館大学
- (10) 土屋 聡・冬広 明・福田 貴光・石川 直人, 新規三層型テトラアザポル

- フィリン希土類錯体の合成と磁氣的挙動,
日本化学会春季年会, 2013年03月22日
～2013年03月25日, 立命館大学
- (11) 伊藤 琢也・福田 貴光・冬広
明・石川 直人, 二層型フタロシアニン
錯体の還元種生成とその電子構造, 日本
化学会春季年会, 2013年03月22日～
2013年03月25日, 立命館大学
- (12) 山本 和明・福田 貴光・冬広
明・石川 直人, 積層型フタロシアニン
六量体の合成とその酸化種の電子構造の
解明, 日本化学会春季年会, 2013年03
月22日～2013年03月25日, 立命館大
学
- (13) 田中 大輔・猪瀬 朋子・太田 雄
介・田中 啓文・石川 直人・小川 琢
治, ポルフィリン単分子磁石の磁性スイ
ッチング挙動, 日本化学会春季年会,
2013年03月22日～2013年03月25日,
立命館大学
- (14) 猪瀬 朋子・田中 大輔・田中 啓
文・Ivasenko, Oleksandr・永田 央・De
Feyter, Steven・石川 直人・小川 琢
治, オクタエチルポルフィリン-テルビ
ウムダブルデッカー型単分子磁石の磁性
評価とSTMによる自己集合単分子膜の構
造観察, 日本化学会春季年会, 2013年03
月22日～2013年03月25日, 立命館大
学
- (15)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川直人 (ISHIKAWA NAOTO)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 20251605

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし