様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　元 年　 ６ 月 １３ 日現在

機関番号：１０１０３
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2016～2018
課題番号：１６Ｋ０５９５０

研究課題名（和文）分子をベースとしたソフトな磁気光学マテリアルの研究

研究課題名（英文）Study on soft magneto-optical materials based on molecules

研究代表者
飯森　俊文（Iimori, Toshifumi）

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：６０３６０９４７

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、さまざまな金属錯体イオンで構成される磁性イオン液体について、それらの磁気光学効果を解明することを目的としている。具体的には、磁性イオン液体を合成するとともに、磁気光学効果の一つであるファラデー効果に焦点をあて、ファラデー回転スペクトルなどの測定を行った。本研究により、イオン液体が、新しい磁気光学材料として優れた特性を有することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義
液体は形状を自在に変えることができることから、磁性イオン液体は、非常にフレキシブルな磁気光学材料としてユニークである。磁性イオン液体の磁気光学効果は、理解がきわめて不足しており、本研究課題は国内外を問わず学術的な独自性が高い。また新しい磁気光学デバイスへの応用の可能性を見出すことができた点において社会的に意義を有する。

研究成果の概要（英文）：We studied magneto-optical effects for magnetic ionic liquids containing a variety of metal complex ions. We focus on the Faraday effect which is known as one of the magneto-optical effects. Magnetic ionic liquids were synthesized, and their Faraday rotation spectra were measured. We showed that magnetic ionic liquids were potential magneto-optical materials having good performance.

研究分野：光物理化学

キーワード：分子磁性　イオン液体

１．研究開始当初の背景

イオン液体は、電荷をもったイオンのみから構成される液体であり、高密度なイオンで構成される流体とみなすことができる。このイオン液体の構造的な特徴は、通常の有機溶媒や水溶液では実現できないイオン液体ならではの物性や機能が発現するうえで重要であると考えられている。イオン液体を構成するイオンには、多種多様なものを用いることができ、このイオンの組合せやイオンそのもののデザインにおける自由度の高さもイオン液体の特徴である。たとえば磁性をもつイオンでイオン液体（磁性イオン液体）をつくると、磁性イオンが高密度で凝集した流体が得られることになる。

磁性体の光学的な性質として、磁気光学効果が知られている。高密度の磁性イオンで構成され、磁場に大きく応答する磁性イオン液体は、大きな磁気光学効果も期待できる。イオン液体の磁気光学効果を観測した研究例として、レーザー光を用いて[C_4mim][$FeCl_4$]の逆ファラデー効果を観測した報告はあるものの、基礎物性としての磁気光学効果の研究には全く手がつけられていない。我々は 2013-2014 年度採択の科研費により磁気光学スペクトル測定システムを独自に開発し、イオン液体[C_4mim][$FeCl_4$]（Fig. 1）のファラデー効果の研究を行い、優れたファラデー効果を示すことを明らかにした[文献①]。

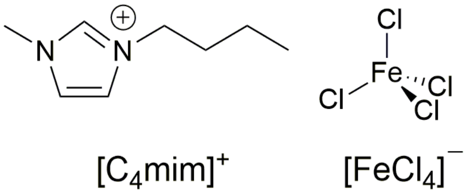

Fig. 1. [C_4mim][$FeCl_4$]の構造.

２．研究の目的

本研究では、分子をベースとした新しい磁気光学液体材料の開発、および磁気光学効果の分子レベルでの理解を目指して、磁性イオン液体の磁気光学効果の研究に取り組んだ。本研究の具体的な研究テーマとして次に示す２つを取り上げた。(１）様々な金属錯体イオンから構成されるイオン液体を合成し、そのファラデー効果および磁気物性を解明する。(２）イオン液体の分子構造とファラデー効果の相関を理解する。

３．研究の方法

（１）様々な金属錯体イオンから構成されるイオン液体

本研究では、様々なランタノイド錯体イオンを用いてイオン液体を合成し、ファラデー効果を測定した。元素分析などの各種分析法により、目的とするイオン液体が得られたことを確認した。合成したイオン液体の吸収スペクトルおよびファラデー回転スペクトルの測定を行った。ファラデー回転角の磁場依存性を測定することにより、以下の式を用いて物質固有のパラメーターであるベルデ定数を決定した。

$$\theta_F(\lambda) = VHL$$

ここで、$\theta_F(\lambda)$は、波長λ、磁場 Hにおいて観測されるファラデー回転角であり、L は試料の光路長である。さらに合成した各イオン液体の磁気物性を測定し、モル磁化率を求めて有効磁気モーメントの大きさを見積もった。

（２）鉄(III) (Fe^{3+})錯体から構成されるイオン液体のファラデー効果

イオン液体の分子構造とファラデー効果との相関を理解するために、鉄(III) (Fe^{3+})錯体のイオン液体に着目して陽イオンの分子構造を変えたイオン液体を合成し、ファラデー効果を測定した。本研究では、イミダゾリウムの側鎖アルキル基の炭素数(n)を変えてイオン液体を合成し、ファラデー効果を比較した。また顕微ラマン分光装置を利用し、波長 532 nm のレーザー光で励起することにより、合成した試料のラマンスペクトルを室温で測定した。

４．研究成果

（１）様々な金属錯体イオンから構成されるイオン液体

合成した試料の一例として、ジスプロシウム錯体イオンから構成されるイオン液体の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。吸収バンドの位置がイオンの f-f 遷移に帰属できることが確認され、試料が合成できていることを確認した。さらに磁気物性の測定により、ジスプロシウム錯体イオンの有効磁気モーメントを見積もった。様々なランタノイド錯体イオンを含むイオン液体についても同様の実験を行ったところ、全般的な特徴として、f-f 遷移の吸収バンドに対応したエネルギーにおいてファラデー回転スペクトルに構造がみられた。

（２）鉄(III) (Fe^{3+})錯体から構成されるイオン液体のファラデー効果

ラマンスペクトルを測定したところ、イオン液体を構成する錯体やイオンに帰属できるバンドが観測された。したがって[$C_n$mim][$FeCl_4$]が合成できていることを確認した。炭素数によってファラデー効果とベルデ定数が変化し、分子構造と磁気光学効果との相関が明らかになった。

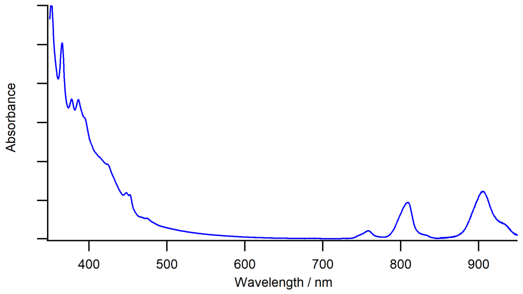

Fig. 2. 吸収スペクトル.

本研究により、イオン液体が、新しい磁気光学材料として優れた特性を有することを明らかにすることができた。国内外を問わず類似の研究は我々の知る限りにおいて行われておらず、学術的に独自性の高い成果が得られた。本研究の成果は、物理化学、材料化学、錯体化学、フォトニクスなどの各分野に広くインパクトを有すると考えられる。今後の展望として、イオン液体の特徴である分子デザインの自由度の高さを最大限に活かすことにより、磁気光学機能を高度化することが期待される。

＜引用文献＞

①T. Iimori, Y. Abe, *Chem. Lett.* Vol. 45, 2016, pp. 347-349.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 10 件）

①Chaki, N.; Muramatsu, S.; Iida, Y.; Kenjo, S.; Inokuchi, Y.; Iimori, T.; Ebata, T., Laser Spectroscopy and Lifetime Measurements of the S_1 State of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) in a Cold Gas-Phase Free-Jet, *ChemPhysChem*, 査読有, Vol. 20, No. 8, 2019, pp. 996-1000.
DOI: 10.1002/cphc.201900214.

②Iimori, T.; Kamlesh, A.; Chiou, C-S.; Diau, E. W-G.; Ohta, N., Fluorescence Enhancement Induced by Quadratic Electric-Field Effects on Singlet Exciton Dynamics in Poly(3-Hexylthiophene) Dispersed in Poly(Methyl Methacrylate), *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, Vol. 21, No. 10, 2018, pp. 5695-5704.
DOI: 10.1039/C8CP07801G.

③飯森俊文、磁気光学機能材料としてのイオン液体、ファインケミカル、査読無、Vol. 47、No. 9、2018、pp. 19-25.
https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=5480

④Iimori, T.; Awasthi, K.; Chiou, C-S.; Diau, E. W-G.; Ohta, N., Influence of External Electric Fields on Photoluminescence and Charge Carrier Dynamics of π-Conjugated Polymer P3HT in Multilayer Films with Heterojunctions to TiO_2 and Sb_2S_3, *ACS Applied Energy Materials*, 査読有, Vol. 1, No. 11, 2018, pp. 6136-6151.
DOI: 10.1021/acsaem.8b01171.

⑤Tamaya, H.; Nakano, H.; Iimori, T., 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Emits Visible Photoluminescence in Solution, *Journal of Luminescence*, 査読有, Vol. 192, 2017, pp. 203-207.
DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.06.051.

⑥Iimori, T.; Ito, R.; Ohta, N., Stark Spectroscopy of Rubrene. II. Stark Fluorescence Spectroscopy and Fluorescence Quenching Induced by an External Electric Field, *The Journal of Physical Chemistry A*, 査読有, Vol. 120, No. 28, 2016, pp. 5497-5503.
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02627.

⑦Iimori, T.; Ito, R.; Ohta, N.; Nakano, H., Stark Spectroscopy of Rubrene. I. Electroabsorption Spectroscopy and Molecular Parameters, *The Journal of Physical Chemistry A*, 査読有, Vol. 120, No. 25, 2016, pp. 4307-4313.
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02625.

〔学会発表〕（計 52 件）

①打田敦也・飯森俊文、希土類磁性イオン液体の磁気光学特性、化学系学協会北海道支部 2019 年冬季研究発表会、2019.

②打田敦也・飯森俊文、ランタノイド元素を含む磁性イオン液体のファラデー効果、第 12 回分子科学討論会、2018.

③浅川聖也・飯森俊文、ヘキサニトラトランタニド錯体をベースとしたイオン液体のファラデー効果、2018 年光化学討論会、2018.

④飯森俊文、変調分光法による有機半導体・伝導体・磁性体の研究、平成 30 年度 日本分光学会年次講演会・分光イノベーション研究会・分光夢シンポジウム、2018.
⑤今本裕也・本田桂太・飯森俊文、液中レーザー蒸発法を用いたニッケル由来ナノ粒子の作成とその磁気物性および構造の研究、第 11 回分子科学討論会、2017.
⑥打田敦也・飯森俊文、ランタノイドイオン錯体からなる磁性イオン液体の合成とファラデー効果、第 11 回分子科学討論会、2017.
⑦南部工・飯森俊文、磁性イオン液体[$C_n$mim][$FeCl_4$](n = 4,6,8)のファラデー回転スペクトル、化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会、2017.
⑧今本裕也・飯森俊文、磁性イオンゲル[C_4mim][$FeCl_4$]/PMMA 複合材料の磁気光学特性、化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会、2017.
⑨南部工・今本裕也・飯森俊文、[$FeCl_4$]$^-$錯体からなる磁性イオン液体を含む固体膜のファラデー回転スペクトル、第 35 回固体・表面光化学討論会、2016.
⑩飯森俊文・阿部佑哉、磁気光学機能性材料としてのイオン液体、第 7 回イオン液体討論会、2016.
⑪阿部佑哉・飯森俊文、磁性イオン液体の磁気光学スペクトル、第 10 回分子科学討論会、2016.
⑫南部工・飯森俊文、磁性イオン液体[C_6mim][$FeCl_4$]のファラデー回転スペクトル、日本化学会北海道支部 2016 年夏季研究発表会、2016.

〔産業財産権〕
○出願状況（計１件）

名称：ファラデー回転子、磁気光学デバイス及び光アイソレータ
発明者：飯森俊文
権利者：室蘭工業大学
種類：特許
番号：特願 2016-165627
出願年：2016
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
http://www.muroran-it.ac.jp/crd/seeds/iimori/