

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750119

研究課題名(和文) 導電性単分子量子磁石の磁気抵抗効果の発現

研究課題名(英文) Magnetoresistance effect of conducting single-molecule magnet

研究代表者

加藤 恵一 (KATO, Keiichi)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80374742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：導電性単分子磁石(単分子磁石=SMM)の磁気抵抗効果を目指し研究を行った。良質で各種物性測定に十分耐えうる導電性SMM化合物[TbPc2]Ixを合成した(テルビウム=Tb, フタロシアニン=Pc)。TbPc2の安定な電気化学的酸化還元特性に注目し、電解法を用いてヨウ素ドーブしながら結晶を作成した。

結晶構造に対応したc軸方向に一軸磁気異方性の強い系であり、磁気ヒステリシスは18 Kまで観測され電子構造を反映した半導体挙動を示した。また遅い磁化緩和現象を確認しSMMであることを明らかにした。スピン依存伝導は磁気ヒステリシスの温度依存性に対応しており、導電性SMMの磁気抵抗効果の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the details of the magnetoresistance effects of conducting single-molecule magnets (SMM), [TbPc2]Ix (Terbium = Tb, Phthalocyanine = Pc, Iodine = I), which is robust to various physical property measurements, was studied. We produced a crystal of TbPc2, which has stable redox properties, by using an electrolytic oxidation crystallization method in the presence of iodine.

[TbPc2]Ix has uniaxial magnetic anisotropy along the c-axis in the crystal structure, and magnetic hysteresis was observed at 18 K. The semiconductor behavior reflects the observed electronic structure. In addition, it behaves as an SMM, which undergo slow relaxation of the magnetization. Spin-dependent conductivity correlated to the temperature dependence of the magnetic hysteresis. In other words, using [TbPc2]Ix, the magnetoresistance effect of conducting SMMs was observed for the first time.

研究分野：分子磁性

キーワード：単分子磁石 磁気抵抗効果 分子磁性体 分子性導体 希土類 フタロシアニン

### 1. 研究開始当初の背景

1993年に最初の単分子磁石 (Single-Molecule Magnet; SMM) が報告され、その特異な磁気緩和挙動の解明に向け勢力的に研究は続いている。一方で、SMMに機能性を付加する試みが発見当初から行なわれてきたが、とりわけSMMと伝導性のハイブリット化合物に最も関心が集まっている。これまでに磁性と伝導性のハイブリット化合物には、常磁性超伝導体、反強磁性超伝導体、強磁性金属などが合成され、 $d-d$ 相互作用に基づく磁気抵抗効果や磁場誘起超伝導といった分子性化合物が合成されている。しかしながら、伝導性SMM化合物に関しては、世界中で多くの研究者が取り組んできたものの例外なく失敗してきた。ところが、当研究室ではカチオン性SMMとアニオン性分子性導体を静電的に集積化させるという全く新しいアプローチによって、世界初の導電性SMM化合物の合成に成功した(引用文献)。この化合物は10 K以下でSMM挙動を示し、室温の伝導度( $\sigma$ )が $2.7 \text{ S cm}^{-1}$ で半導体的挙動を示す。しかし、SMM挙動の現れる低温領域では絶縁体になってしまう問題点があった。そこで申請者はこの問題点を克服するために、SMMと伝導電子の相関を持たせるための新たな分子設計を提案し、導電性SMMの合成法を確立し、単一分子内におけるSMMと伝導電子間で起こる世界初の磁気抵抗効果の観測を目指す。この研究は、SMMをもちいた分子スピントロニクスという分野にとって重要な課題である(図1)。

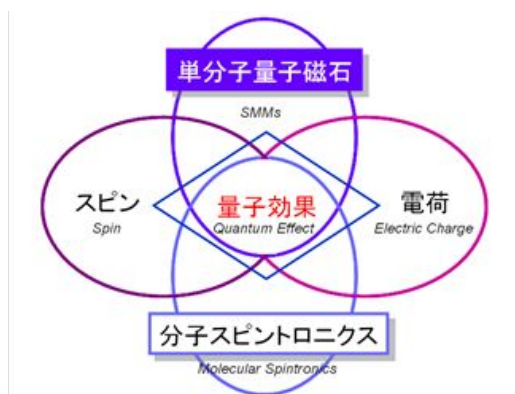


図1. 単分子磁石を用いた分子スピントロニクス

### 2. 研究の目的

導電性部位とSMM部位の分離積層型導電性SMMの構築にあたっての難点は、それぞれのユニット分子のサイズおよび軌道の混成を考慮しなければならない点や格子欠陥などにある。そこで伝導性SMMハイブリット化合物を合成するにあたり、申請者が提案する分子設計は当研究室で確立した分離積層型構造とは全く異なるものである。まず、ユニットに用いる分子は一種類とし、SMM挙動が比較的高温で起こるテルビウム(III)-

ダブルデッカー型フタロシアニン錯体( $\text{TbPc}_2$ )を用いる。この $\text{TbPc}_2$ は、中性錯体のみならず一価のアニオン錯体( $\text{TbPc}_2^-$ )や一価のカチオン錯体( $\text{TbPc}_2^+$ )もSMM挙動が50 K付近から現れることが知られている(引用文献)。また、フタロシアニン( $\text{Pc}$ )が、ハロゲンで部分酸化されることで高伝導性を示すことは以前から知られており、金属的挙動を示すものも報告されている。さらに、希土類ダブルデッカー型フタロシアニン錯体( $\text{PrPc}_2$ )も、ハロゲンによる部分酸化で半導体的挙動を示すことが報告されている(引用文献)。そこで申請者は $\text{TbPc}_2$ の安定な電気化学的酸化還元特性に注目し、電解酸化結晶法を用いて、ハロゲンをドーブしながら単結晶作成することにした。この手法を用いることでSMM挙動を示す $\text{TbPc}_2$ 錯体の部分酸化が可能となり、伝導性を付加できると考えた。一種類の分子でSMMと伝導性を発現させる試みはこれまで成功した例はなく、本研究課題において、世界初のSMMと電気伝導性が相関して起こる磁気抵抗効果を観測することで、導電性SMMを利用したスピントロニクスという新たな研究領域を開拓できる可能性がある。また、SMM間に働く磁気相互作用と分子配列の相関から高性能なSMMの創製を目指した。本研究課題の成果が分子性導体と分子磁性双方の研究領域に与えるインパクトは計り知れない。

### 3. 研究の方法

$\text{TbPc}_2$ 錯体に電解酸化結晶法を用いることで単結晶を作成する。単結晶X線構造解析装置を用い分子配列に関する情報を得る。また、各種分光測定を行い、電子構造に関する知見を得る。MPMS (Magnetic Property Measurement System)を用いて磁気測定を行い、SMM特性について知見を得る。また、PPMS (Physical Property Measurement System)を用いて、電気伝導特性や磁気抵抗効果に関する知見を得る。その他、各種分光法を用いて、SMMの磁気特性(相互作用、異方性)についての知見を得る。

### 4. 研究成果

(1) 24年度は研究目標である導電性単分子磁石 $[\text{TbPc}_2]\text{Cl}_x$ の磁気抵抗効果を目指し研究を行った。申請者が初めに合成した導電性SMM化合物 $[\text{TbPc}_2]\text{Cl}_x$ は良質な単結晶を得るのが難しく、単結晶の質にばらつきがあることがわかった。そこで新たに、良質で各種物性測定に十分耐えうる導電性SMM化合物 $[\text{TbPc}_2]\text{I}_x$ の合成を実施した。申請者は $\text{TbPc}_2$ の安定な電気化学的酸化還元特性に注目し、電解酸化結晶法を用いて、ヨウ素(I)をドーブしながら結晶化を行なった。この手法を用いることでSMM挙動を示す $\text{TbPc}_2$ 錯体の部分酸化が可能となり、伝導性を付加できた。X線単結晶構造解析の結果は、 $\text{TbPc}_2$ がフタロシアニン面を平行にc軸方向に一次的に

配列し、ヨウ素も一次元的に並んでいることがわかった。単結晶をもちいた顕微ラマン測定の結果、その特徴的なスペクトルからヨウ素は  $I_3$  であることがわかった。従って、結晶構造解析や元素分析の結果を踏まえると  $[TbPc_2]I_{3(2/3)}$  となることから、 $TbPc_2$  の酸化数は  $+2/3$  で部分酸化状態であることが示唆される。電気伝導度測定の結果は、電子構造を反映した半導体挙動を示した。静磁化率測定の結果、結晶構造に対応した  $c$  軸方向に一軸異方性の強い系であり、磁気ヒステリシスは 18 K まで観測されたことから、比較的高温でスピンの凍結されていることを観測した。また交流磁化率測定の結果、遅い磁化緩和現象を確認し SMM であることを明らかにし、導電性単分子磁石  $[TbPc_2]I_x$  の合成に成功した。さらに、中心希土類金属を Y に変えることで、同じ結晶構造・酸化状態の一次元化合物  $[YPc_2]I_x$  の合成も実施した。

(2) 24 年度は  $TbNcPc$  ( $Nc =$  ナフトロシアニン) について、蒸着膜形成時の磁氣的挙動を調べた。分子は真空中では自由に回転できるが、表面に吸着した場合に、反転する自由度が失われるため、 $Nc$  配位子を上に乗った分子 ( $Nc$ -up 分子)、 $Pc$  配位子を上に乗った分子 ( $Pc$ -up 分子) は表面キラル状態を形成し、二つの分子は異なった物性を持つ。それらは構造と電子・スピン構造の両方に影響し、膜においては均一な分布が破れ、一方の分子のみが凝縮することも予想される。孤立した  $Nc$ -up 分子と  $Pc$ -up 分子の STM 像を示すが、異なる配位子の形状からこれらを識別することは容易である。また  $TbPc_2$  分子と同じく不對電子が作る近藤状態が出現し、スペクトルには上に凸のピークとして観測された。被覆率が上昇すると、 $Nc$ -up 分子だけで構成される 1 次元鎖が出現する。その場所では近藤ピークが凹の dip として観察された。これはスピン間の相互作用である RKKY 相互作用によって形成されたと考える。さらに被覆率を上昇させ、単層膜を形成した場合、スピンは消滅する。このように、分子の設計により、スピンに多様性を持たせた膜の形成が可能であることを示した (発表論文)。

(3) 25 年度は導電性単分子磁石  $[TbPc_2]I_x$  と  $[YPc_2]I_x$  の電気伝導特性について詳細に研究を行った。それぞれの単結晶を用い四端子法 (交流法) で分子積層方向 ( $c$  軸) と垂直方向 ( $a$  軸) について電気伝導率の異方性を測定した結果、室温での値はそれぞれ 100 S/cm と 1 S/cm 程度の差が観測された。この結果を踏まえ、室温で単結晶光学反射スペクトル測定を行った。 $c$  軸方向については 0.8 eV で反射率の急激な立ち上がりが見られたのに対して、 $a$  軸では反射率の立ち上がりは観測されず反射スペクトルには異方性が存在する。 $a$  軸方向での反射率を Drude モデルで解析し、プラズマ振動数 ( $\omega_p$ ) および光学的

緩和速度 ( $\tau$ ) から電気伝導率を求めたところ 30 S/cm 程度であった。 $[YPc_2]I_x$  でも同様の結果を得ることができた。電気伝導度測定の結果を踏まえると、 $c$  軸方向に対して良導体であることがわかった。磁気測定と電気伝導度測定の結果から導電性単分子磁石  $[TbPc_2]I_x$  は  $c$  軸方向に一軸異方性の強い系であることがわかった。

(4) 25 年度は  $TbPc_2$  の片方を拡張した SMM 錯体  $TbNcPc$  の電解酸化法による単結晶作成と磁気特性を詳細に調べた。電解法によって得られた  $[TbNcPc]PF_6$  は、 $c$  軸方向に一次元的に積層している。単結晶を用いた磁気測定の結果、 $c$  軸方向に一軸異方性の強い系であり、25 K 程度でも磁気ヒステリシスが観測された。また、 $c$  軸方向に一次元的に積層している中性錯体  $TbNcPc$  の磁気特性も同様の挙動を示した。一方、分子間相互作用の影響を取り除いた孤立分子では磁気ヒステリシスは 2 K 程度しか観測されないこと、および結晶構造との比較から磁気特性の向上には、分子を一次元に配列させることが重要であると考えられる。 $Tb^{III}$  間に働く磁気相互作用によってトンネル磁化緩和が強く阻害されることが交流磁気測定から明らかになった。また、各種分光測定から中性錯体  $TbNcPc$  は電子構造上配位子に非局在化したラジカルが存在するが、 $[TbNcPc]PF_6$  はラジカルが存在しないことを踏まえると、これら SMM 特性に対するラジカルの寄与は小さいと考えられる。

(5) 25 年度はランタノイドイオン ( $Ln^{III}$ ) 間相互作用が SMM 特性に与える影響について詳細に研究を行った。SMM 特性は中心  $Ln^{III}$  の配位環境に依存することが知られている。 $Ln^{III}$  間に働く磁気双極子相互作用が磁化緩和時間に与える影響を調べる目的で、同じ配位環境にある、 $Dy^{III}$  二核錯体 (1) と  $Dy^{III}$  単核錯体 (2) を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、1 と 2 は等構造であり、それぞれの  $Dy^{III}$  は同じ配位環境下にあることがわかる。磁気測定の結果、1 では二つの  $Dy^{III}$  間に強磁性的相互作用が働いているが、2 は単核錯体であり分子間距離が十分離れていることから、分子内・分子間の磁気相互作用は無視できる。磁化緩和挙動を調べたところ、どちらの錯体も単緩和挙動を示し、10 K 以下で温度に依存しないトンネル磁化緩和挙動を示した。磁化緩和時間を比較すると、1 は 2 に対して一桁遅くなっていることがわかった。これは、単純に分子内磁気相互作用の有無が、磁化緩和時間に影響していると考えられる。つまり、 $Ln^{III}$  間の磁気相互作用を利用することは、磁化緩和時間を制御することにつながり、結果 SMM 特性の設計上重要であると考えられる (発表論文)。

(6) 25 年度は溶液中の SMM 分子の構造解

析を行った。最近では、NMR 分光法を用いて、溶液中におけるたんぱく質などの巨大な生体分子の構造を解析できるようになってきている。その原理は、 $\text{Ln}^{\text{III}}$  を分子に導入することによって、常磁性種に特有の長い NMR 緩和時間を利用し、擬コンタクトシフト (Pseudo Contact Shift; PCS) や残余双極子相互作用 (Residual Dipolar Coupling; RDC) を発現させることにある。PCS は、NMR 観測核と不対電子のスピンの磁気双極子相互作用が起源であり、このパラメータによって分子の磁気異方性を決定することができる。一方で RDC は、分子間における核スピンの磁気双極子相互作用によるもので、溶液中では平均化されてしまうが、磁気異方性を持つような分子では平均化されず、溶液中で分子が部分的に磁場に沿って配向する。これらの現象を詳細に解析することによって、溶液中の分子の構造を推定することができる。申請者らが研究してきた SMM  $\text{Tb}_2(\text{obPc})_3$  は、Pc 環に対して垂直に強い磁気異方性を持つ分子で、SMM 挙動を示す。これは前述の条件にまさに当てはまる。 $\text{Tb}^{\text{III}}$  による長い NMR 緩和時間と強い磁気異方性によって大きな PCS と RDC が発現し、生体分子と同様にこれらを詳しく解析することによって溶液中での SMM の構造を解析することに成功した (発表論文 )。

(7)25 年度は  $\text{Ln}^{\text{III}}$  間に働く磁気相互作用の影響を調べる目的で、 $\text{Tb}^{\text{III}}$  四核錯体  $[\text{Tb}_4]$  を合成した。この分子は、二つの Pc がベンゼン環を共有している Fused-Pc 配位子を用いているため配位サイトを二つ持っており、単結晶構造解析の結果、SMM  $\text{Tb}_2(\text{obPc})_3$  が二量化した構造となっている。分子内の  $\text{Tb}^{\text{III}}$  間の磁気双極子相互作用には、4 ユニットに由来する強い相互作用 ( $\text{Tb}^{\text{III}}$  間距離 = 0.352 nm) と、Fused-Pc 部分を介した弱い相互作用 (1.16 nm) が存在する。直流磁化率からは、四つの  $\text{Tb}^{\text{III}}$  全てが強磁性的に相互作用していることが明らかとなった。一方で、交流磁化率から求められた磁化緩和時間や、磁化緩和過程の分裂が、 $\text{Tb}_2(\text{obPc})_3$  のものと非常に良く似ていた。即ち、 $[\text{Tb}_4]$  は、強磁性的に弱くカップルした SMM  $\text{Tb}_2(\text{obPc})_3$  の二量体である。Fused-Pc 部分の相互作用を詳しく解明するために、Fused-Pc を用いた二核錯体も合成し、その磁気特性を調査している (発表論文 )。

(8)26 年度は  $\text{Ln}^{\text{III}}$  間相互作用の強弱によりスピン反転の過程 (磁化緩和過程) の制御について研究を行った。この問題は、SMM の応用と基礎の両面において興味深く、さらに高性能な SMM の分子設計を行うための指針にもなりうる。この目的に見合う系として Pc 多重積層型  $\text{Tb}^{\text{III}}$  二核錯体に注目した。この錯体は、二つの 2 層積層型錯体 ( $\text{TbPc}_2$ ) が非磁性の  $\text{Cd}^{\text{II}}$  イオンや Pc により連結した  $\text{Tb}^{\text{III}}$

二核錯体であり、3 層、4 層、5 層と積層枚数が増加するごとに分子内  $\text{Tb}^{\text{III}}$  間距離が増加する (引用文献 )。これらすべて単結晶を作成し構造解析を行った。磁気双極子相互作用は  $\text{Tb}^{\text{III}}$  間距離の 3 乗に反比例することから、高積層型錯体において  $\text{Tb}^{\text{III}}$  間距離を制御することは  $\text{Tb}^{\text{III}}$  間磁気相互作用を制御することに等しく、 $\text{Tb}^{\text{III}}$  間に働く磁気相互作用が強ければ強いほどトンネル磁化緩和を阻害することができるが、弱い相互作用はトンネル磁化緩和を促進してしまうことを明らかにした。このように Pc 積層型 SMM 錯体においても、分子間相互作用を上手く取り入れることで SMM 特性を制御できることを明らかにした (発表論文 )。

(9)26 年度は導電性単分子磁石  $[\text{TbPc}_2]\text{I}_x$  の磁気抵抗効果に関する研究を行った。 $[\text{TbPc}_2]\text{I}_x$  の単結晶を用い、四端子法 (交流法) で分子積層方向 ( $c$  軸) に対するスピン依存伝導を測定した結果、2 K において明確なヒステリシスを観測した。これは同じく単結晶を用いた磁化曲線 ( $M-H$  曲線) の磁気ヒステリシスの温度依存性に対応していることから、導電性単分子磁石  $[\text{TbPc}_2]\text{I}_x$  の磁気抵抗効果の観測に成功したと言える。一方、等構造の  $[\text{YPc}_2]\text{I}_x$  ではスピン依存伝導は観測されないことから ( $\text{Y}^{\text{III}}$  は  $S=0$ )  $[\text{TbPc}_2]\text{I}_x$  で観測された磁気抵抗効果は中心金属  $\text{Tb}^{\text{III}}$  に依存していることが明確となった。本研究課題の目的である単一成分 SMM と電気伝導性が相関して起こる磁気抵抗効果を観測したことで、導電性単分子磁石を利用したスピントロニクスという研究領域をさらに開拓できる可能性がでてきた。本研究課題で得られた成果が分子磁性と分子導体双方に研究領域に与えるインパクトは計り知れない。

#### < 引用文献 >

- H. Hiraga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwara, S. Takaishi, Y. Oshima, H. Nojiri, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 46, 2007, 9661–9665.  
N. Ishikawa, N. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.*, 243, 2004, 5498–5500.  
G. Ostendorp, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 622, 1996, 235–244.  
T. Fukuda, T. Biyajima, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2010, 6278–6279.

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 5 件)

- Y. Horii, K. Katoh, N. Yasuda, Brian K. Breedlove and M. Yamashita, Effects of f-f Interactions on the Single-Molecule

Magnet Properties of Terbi-um(III)-Phthalocyaninato Quintuple-Decker Complexes, *Inorg. Chem.*, 54, 2015, 3297–3305. (DOI: 10.1021/ic502951t) 査読有  
K. Katoh, R. Asano, A. Miura, Y. Horii, T. Morita, B. K. Breedlove, M. Yamashita, Effect of f–f interactions on quantum tunneling of the magnetization: mono- and dinuclear Dy(III) phthalocyaninato triple-decker single-molecule magnets with the same octacoordination environment, *Dalton Transactions*, 43, 2014, 7716–7725. (DOI: 10.1039/c4dt00042k) 査読有  
T. Morita, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, Controlling the Dipole–Dipole Interactions between Terbi-um(III) Phthalocyaninato Triple-Decker Moieties through Spatial Control Using a Fused Phthalocyaninato Ligand, *Inorg. Chem.*, 52, 2013, 13555–13561. (DOI: 10.1021/ic4020459) 査読有  
M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, and M. Enders, Combined NMR Analysis of Huge residual Dipolar Couplings and Pseudocontact Shifts in Terbi-um(III)-Phthalocyaninato Single-Molecule Magnets, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2013, 14349–14358. (DOI: 10.1021/ja4069485) 査読有  
T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. K. Breedlove, M. Yamashita, Variation of Kondo Peak Observed in the Assembly of Heteroleptic 2,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Tb(III) Double-Decker Complex on Au(111), *ACS Nano*, 7, 2013, 1092–1099. (DOI: 10.1021/nn304035h) 査読有

〔学会発表〕(計 4 件)

加藤 恵一、分子配列を利用した単分子磁石挙動の制御、第一回東北大学リーディング大学院研究会プログラム 金属錯体の個体物性最前線-金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして、東北大学(宮城県仙台市) 2014 年 2 月 21 日  
加藤 恵一、鈴木基寛、中村哲也、北河康隆、一色弘成、Liu Jie、安田紘平、小林知広、猪狩佳幸、米田忠弘、山下正廣、Tb(III)単分子磁石の軟 X 線磁気円二色性をもちいた磁気特性解析、第 63 回錯体化学討論会、琉球大学(沖縄県中頭郡西原町) 2013 年 11 月 2 日  
加藤 恵一、伝導性単分子量子磁石：擬一次元多層フタロシアニン錯体の磁気抵抗

効果、第 5 回東北大学 G-COE 研究会 金属錯体の固体物性科学最前線-錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携 新領域創成をめざして、東北大学 G-COE「分子系高次構造体化学国際教育研究拠点」、東北大学(宮城県仙台市) 2012 年 12 月 3 日  
加藤 恵一、山下正廣、ランタノイド(III)-フタロシアニン単分子磁石の構造と磁気特性、錯体化学会第 62 回討論会、富山大学(富山県富山市) 2012 年 9 月 22 日

〔図書〕(計 5 件)

山下正廣、加藤 恵一、CSJ カレントレビュー第 16 号、分子磁性の最前線-日本発の科学が新たな可能性を拓く 20 章 単分子スピントロニクス、化学同人、172–178、2014 年  
堀井洋司、加藤 恵一、山下正廣、進化を続ける次世代型ナノ分子磁石-高温動作する単分子磁石を目指して!!、月刊化学、化学同人、2014 年 1 月号、45–50、2014 年  
山下正廣、加藤 恵一、ダブルデッカー型フタロシアニン Ln(III)単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの最前線、まぐね(Magnetics Japan) 8、133–139、6 月、2013 年  
山下正廣、加藤 恵一、「単分子量子磁石」を用いた「量子分子スピントロニクス」の実現を目指して(下) ラジカルで近藤共鳴を制御する、現代化学、東京化学同人、No.503、48–52、2 月号、2013 年  
山下正廣、加藤 恵一、「単分子量子磁石」を用いた「量子分子スピントロニクス」の実現を目指して(上) 近藤共鳴との遭遇と単分子メモリー動作実現、現代化学、東京化学同人、No.500、38–42、11 月号、2012 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 恵一 (KATOH, Keiichi)  
東北大学大学院理学研究科 助教  
研究者番号：80374742