

単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス創成

山下正廣¹, 加藤恵一¹, 米田忠弘²

東北大院理¹, 東北大多元研²

一般に有機ラジカルは不安定なものが多い上に、STM測定試料作成時の高温での超高真空状態に耐えるものは限られている。このような条件を満たす有機ラジカルとして、図1の三角形構造をした1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV)中性有機ラジカルに注目し、近藤効果を用いた表面吸着分子のspin検出と表面磁性についての研究を行った。近藤効果は金属中の希薄磁性原子がもつspinが伝導特性を変化させる現象として知られており、spinと伝導電子の相互作用がもたらす効果であることが近藤らによって理論的に明らかに

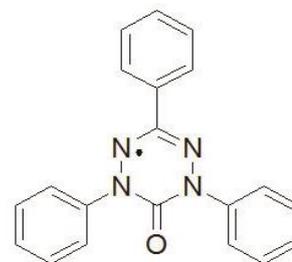


図1 TOVの構造式

されている。しかしながら分子についてその効果はあまり調べられておらず、有機分子磁性研究に応用できる可能性がある。本研究では、安定有機ラジカルであるTOVを金表面に蒸着させた系で近藤共鳴を調べた。図2の左パネルに示すように三角形の分子が、ダイマーやヘキサマーを形成しているのが観察できる。ダイマーを拡大すると、図2中央パネルにあるように二種類のTOV

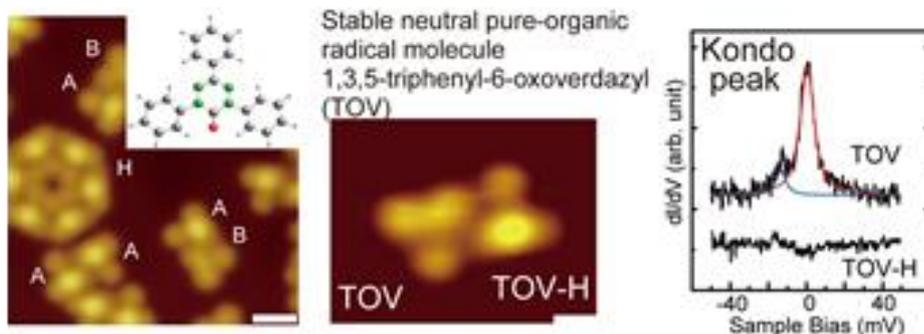


図2 安定有機ラジカル分子である1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV)の金表面への吸着状態と、近藤ピーク

分子が観察され、検討の結果これらはTOVとHが分子に吸着したTOV-Hであることが判明した。TOVとTOV-Hに対する近藤ピークを調べたのが右パネルであり、TOVでのみピークが観察されている。これはTOVのspinと

Hの吸着によるspinの消失とよく説明され、有機分子近藤効果がラジカルによる表面磁性観測に有効であることを示した[1]。

一方、分子の設計・合成により分子の磁気的な性質を制御する試みも平行して行っている。新しく合成したフタロシアニン (Pc) とナフタロシアニン (NPc) の2枚のヘテロな配位子がテルビウム原子を挟んだ、2,3-Naphthalocyaninato (NPc) Phthalocyaninato (Pc) Tb(III) (TbNPcPcと表記) を合成し、SMM (単分子磁石) 特性について研究を行った。さらに配位子場の違いによるSMM特性への影響を調べる目的で、TbNPc₂も新たに新規合成した(図3)。3種類のダブルデッカー型テルビウム錯体TbPc₂、TbNPcPc、TbNPc₂それぞれについて分子配列と孤立分子におけるSMM特性を比較した結果、配位子場の効果に比して分子間磁気的相互作用がSMM特性に大きな影響を及ぼすことが分かった。今後、分子配列とSMM特性の関係を詳細に調べる予定である。

また、フタロシアニン積層型ダブルデッカー型ランタノイド錯体は、空气中自動酸化されπラ

ジカルが非局在化して存在している。さらに熱に安定で金基板上へ真空蒸着が可能であり、STM

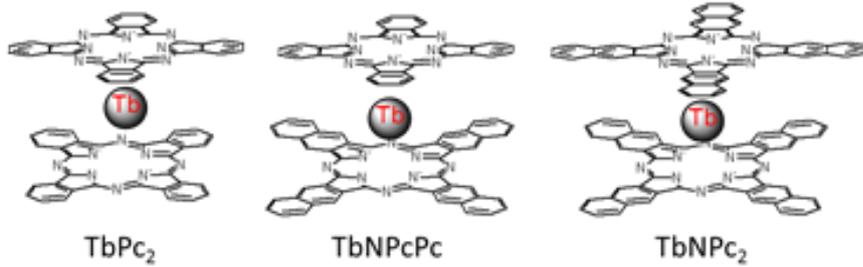


図3 配位子の異なる3種類の double-decker 型 SMM 錯体の模式図

やSTS測定で π ラジカルの近藤共鳴に関する研究を行ってきた。[3]

ここでは、新しく合成したフタロシアニンとナフタロシアニンの2枚のヘテロな配位子がテルビウム原子を挟んだ、

TbNPcPcについて、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、NPc配位子を上に乗った分子(NPc-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、二つの分子は異なる物性を持つ。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。図4では孤立したNPc-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TbPc₂分子と同じく不對 π 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、NPc-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[2]。

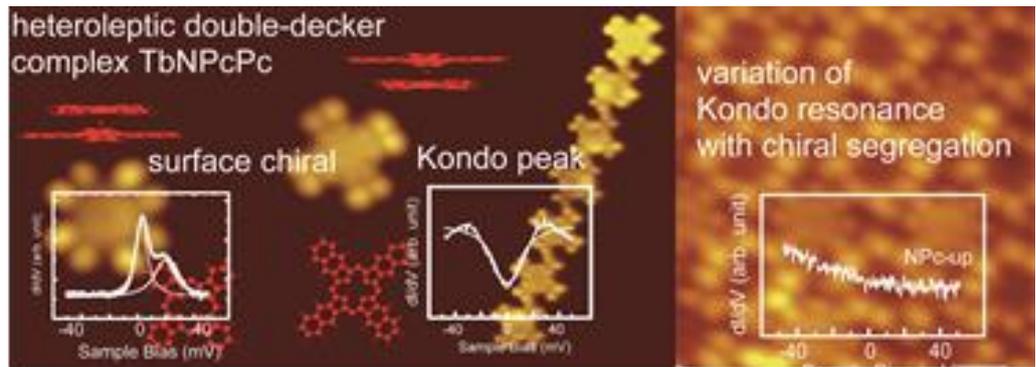


図4 2,3-Naphthalocyaninato (NPc) Phthalocyaninato ヘテロダブルデッカー錯体のSTM像と近藤共鳴ピーク

また、TbPc₂の近藤共鳴に関する成果とTbNPcPcで得られた結果を考慮すると、 π 電子過剰になると近藤温度(T_K)は上昇する傾向にある。[2,3] そこで電子構造と近藤温度の関係を調べる目的で π 電子拡張分子TbNPc₂に関して近藤共鳴の研究を進める予定である。

【参考文献】

[1] J. Liu, H. Isshiki, K. Katoh, T. Morita, B. K. Breedlove, M. Yamashita, T. Komeda, *J. Am. Chem. Soc.* 135 pp. 651-658 (2013). [2] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *ACS Nano* 7 pp. 1092-1099 (2013). [3] T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, *Coordination Chemistry Reviews* (in press).