

東北大学グループ
(グループリーダー：山下 正廣)

単分子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの創成

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

我々はフォトクロミック分子やスピントロニクスで架橋された単分子磁石 (SMM) に可視光や紫外光を照射することにより、前者では開環⇌閉環、後者では高スピン⇌低スピン間の変化が起こり、単分子磁石間に磁気的な相互作用が可逆的にON⇌OFFすることを利用して、単分子磁石⇌古典磁石間の光スイッチング機能を持つ素子を開発することを目指している。今回我々は、Dyイオンを carboxylate 修飾したフォトクロミック分子 1,2-bis(5-carboxy-1-(2-methyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene) (dae²⁻) を用いて錯体を合成した[1]。この dae²⁻ は図 1a に示すように、光で可逆的に開環と閉環構造をとることが可能である。

得られた錯体は、 $[(Dy^{III})_2(dae)_3(DMSO)_3(MeOH)] \cdot 10MeOH$ (**1a**) の組成を持つ Dy 二核錯体であり、dae²⁻ が Dy³⁺ イオンに配位した二次元層構造となっていることが単結晶 X 線構造解析から明らかとなった (図 1b-c)。

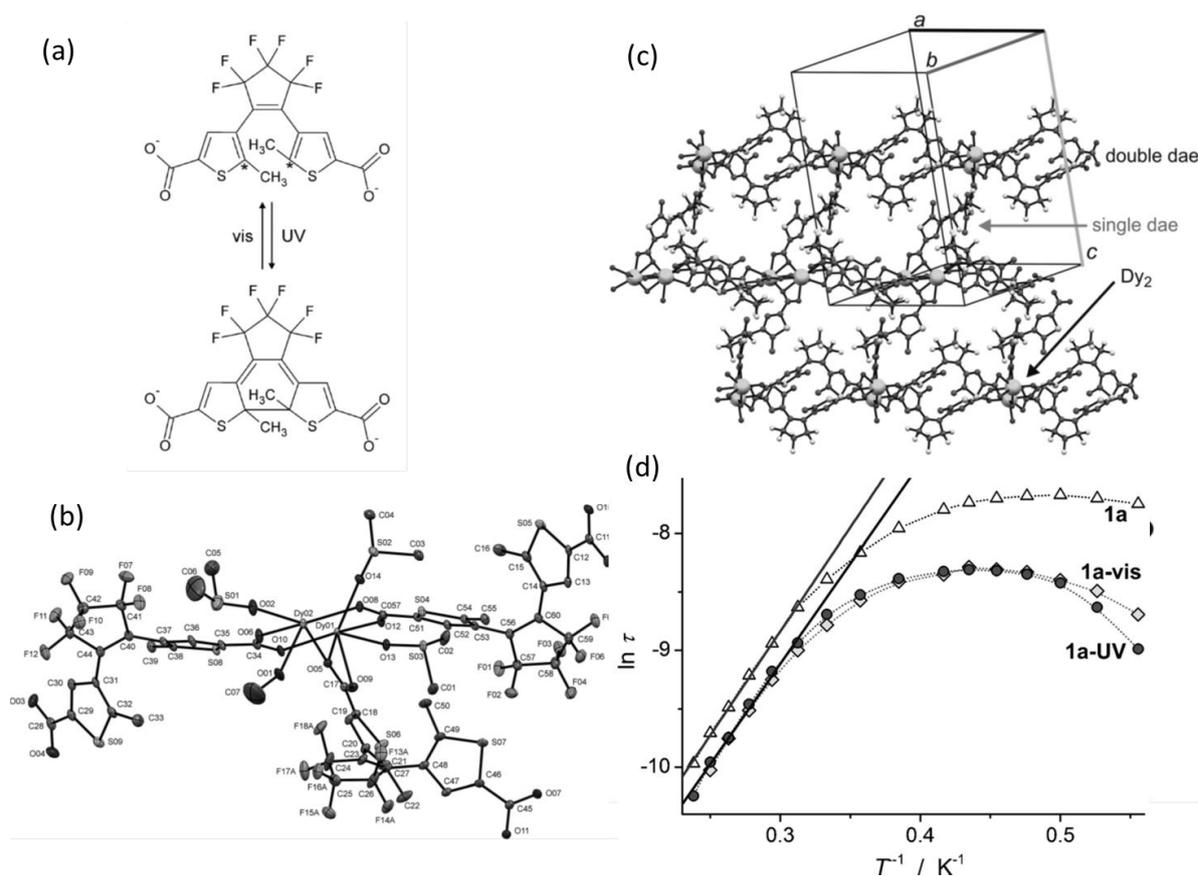


図 1. (a) 光に対する dae²⁻ の開環・閉環反応. (b) **1a** の単結晶 X 線構造解析と (c) **1a** のパッキング図. (d) 各温度での交流磁化率の周波数依存性から求めた磁化緩和時間 (τ) と温度の逆数から作成したアレニウスプロット. **1a**: 開環状態、**1a-UV**: 350 nm 照射後の閉環状態、**1a-vis**: 480 nm 照射後の開環状態.

1aの単結晶に350 nmの光を照射したところ、無色から濃い青色へ変色が観測された。そこで**1a**の固体サンプルの光照射測定を行ったところ可逆的フォトスイッチング(**1a-UV**⇌**1a-vis**)を示すことを明らかにした。また、交流磁化率の結果、**1a**は0 Oeでは、明確な周波数依存性は示さなかったが、磁場を1500 Oe印加したところ明確な周波数を示したことから、磁場誘起型のSMMであることがわかった。さらに、光照射前後でのSMM挙動を詳細に調べたところ、 d_{ae}^{2-} の開環・閉環に伴うSMM特性の変化が観測された(図1d)。特に低温における量子トンネルに伴う磁化緩和時間(τ)が、開環状態である**1a**とUV(350 nm)照射後の**1a-UV**とで顕著な差を観測した。これは、開環状態と閉環状態で、Dyイオンの配位環境が変化することで磁化容易軸が変化したことや、 d_{ae}^{2-} 配位子の π 共役が変化することでDyイオン間の磁気双極子相互作用に影響が現れたと考えられる。さらに、可視光(480 nm)照射後の**1a-vis**では完全に開環状態である**1a**には戻らなかった。この点に関しては今後の課題として分子設計も考慮し、可逆なフォトクロミックSMMスイッチング分子の合成を目指していきたいと考えている。

また、我々はAu(111)面上に吸着したビス(フタロシアニナト)テルビウム(III)錯体 $TbPc_2$ の電子構造をSTM/STSを用いて調べている(図2)。 $TbPc_2$ 分子膜に対して得られたSTSスペクトルでは、フェルミ準位での近藤共鳴に加えて、占有状態由来の急激かつ強いピークAを観察した[2]。ピークAは、フィルム中の分子について観察されたが、孤立分子には存在しない。さらに測定位置を8つのローブ上で変えながら測定すると、ピークAの位置は、周期的に数百ミリボルトだけシフトした。

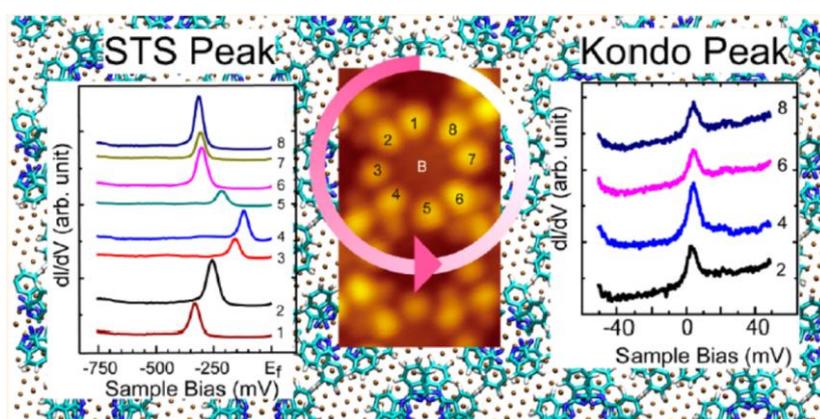


図2. 測定位置を8つのローブ上で変えながらSTS測定すると、ピークAの位置は周期的に数百ミリボルトだけシフトする。フェルミ準位の鋭いピークとして検出された近藤共鳴も、ピーク幅および強度の周期的な変化を示している。

ピークAの位置は、周期的に数百ミリボルトだけシフトした。フェルミ準位の鋭いピークとして検出された近藤共鳴も、ピーク幅および強度の周期的な変化を示している。ピークAは E_F に近づくと、近藤温度(T_K)が増加する。ピークAはSOMO状態に由来しており、分子と基板間の化学吸着相互作用の減少によってエネルギーシフトが引き起こされると考えられる。上側のPc配位子に関するDFT計算の結果、ピークAと近藤共鳴の周期的な変動は、分子-基板相互作用のサイトに依存していることが示唆された。すなわち、積層構造のわずかな変化は、 π ラジカルと基板の伝導電子の散乱による近藤共鳴の変化をもたらし、さらに分子-基板相互作用の変化を引き起こす。今回の結果は、スピン状態の新たな機能制御のためには、分子形状だけでなく分子-基板相互作用も有効であることを示唆している。

【参考文献】

- [1] Pinkowicz, D; Ren, M; Zheng, L-M; Sato, S; Hasegawa, M; Morimoto, M; Irie, M; Breedlove, B. K.; Cosquer, G; Katoh, K; Yamashita, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12502. [2] Komeda, T; Isshiki, H; Liu, J; Katoh, K; Yamashita, M. *ACS Nano*, **2014**, *8*, 4866.