

論文の内容の要旨

論文題目 操作性を持つスピンの構築

氏名 長尾 修身

本研究は、 π 共役系のトポロジーを設計することで、スピン間に強磁性的な相互作用を持つ熱力学的安定性の高いスピン系を構築し、さらにその発生法を工夫し、スピン多重度変換の可逆性を飛躍的に向上させることで、「操作性を持つスピン系」の実現を目指している。第I部では“分子磁性”研究において確立された静的スピン整列系の知見を基に、外部環境の変化に伴いスピン系が変化するような「動的な有機スピン系の構築とその制御」を目的とした。第II部では、有機安定ラジカル分子上の局在スピンと金属微粒子内部の伝導電子との間に磁氣的な相互作用を持たせることで、「新しい有機・無機複合型ナノスピン系を構築する」ことを目標として掲げ、その目的に沿う新しいラジカル配位子の開発や、有機ラジカル配位型金属微粒子の合成を行った。

第I部、第1章「有機安定ラジカルを用いた機能性スピン系の開発にむけて」では、操作性を持った有機スピン系を構築する際の基本的な分子設計について、考察を行った。分子内で複数のスピン間に強磁性的な相互作用を発現させる上で、*m*-フェニレン骨格を介した新たな π 共役系分子が有効であることを論じている。

第2章「プロトン誘起電子移動による三重項有機ビラジカルの可逆的発生」では、外部応答性を持つスピン多重度変換系分子の設計の具体例として、プロトン付加によってアクセプター性を変化させる

p-キノジイミンと、比較的ドナー性の高いトリフェニルアミンとを、*m*-フェニレンを介して分子内に配置したドナーアクセプター共役分子 **2.1** を合成した(図1)。

2.1 に対してトリフルオロ酢酸を添加すると、p-キノジイミンがジプロトン化されることでアクセプター性が増大し、ドナーであるトリフェニルアミンから電子移動が起こる。その結果、p-フェニレンジアミンカチオンラジカルとトリフェニルアミンカチオンラジカルが可逆的に生成することを、紫外可視吸収スペクトルの測定結果より確認した。また、生成したジカチオンラジカルの電子スピン共鳴スペクトルは、三重項に特有の微細構造を示し(図2)、その強度対温度の逆数の変化が Curie 則に従うことから、三重項状態を基底状態に持つことが分かった。この新しいプロトンの付加・脱離によるスピン多重度変換分子は、塩化ポリビニルフィルム中でも可逆的に作動することが確かめられており、磁性薄膜としての応用も期待される。

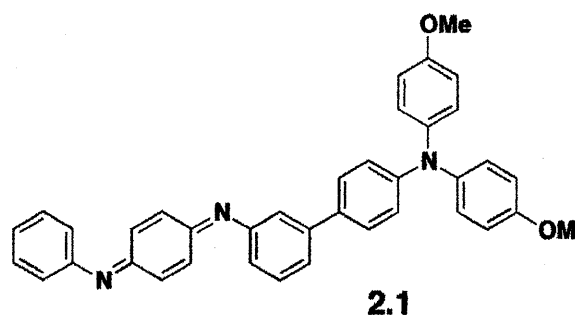


図1. ドナーアクセプター共役化合物 2.1 の構造式

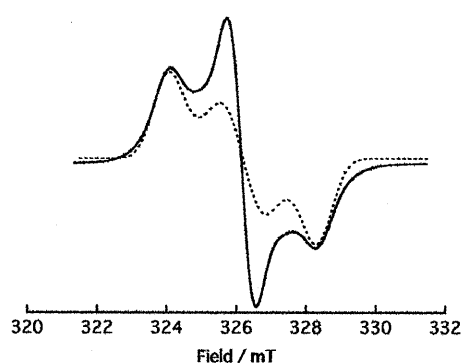


図2. 2.1 のプロトン添加により表れた三重項ビラジカルの ESR スペクトル(—)とそのシミュレーション(---)

第3章「三重項ビラジカルを与える長鎖アルキル置換有機分子の二次元配列化」では、基板上で規則的な二次元構造を形成することができ、かつ、電気化学的酸化還元によってスピン多重度を変化させ得る分子として 3.1 を合成した(図3)。p-フェニレンジアミンダイマー 3.1 には、安定なカチオンラジカルを与える N,N,N',N'-テトラメチルフェニレンジアミンが、m-フェニレンを介して交差共役の形で組み込まれており、さらに、分散力による基板での配列を可能とするオクタデシル基が、末端のアミノ基に導入されている。電気化学的な酸化に伴って 3.1 は中性種、モノカチオンラジカル、ジカチオンラジカルの三つの状態を安定に、かつ、可逆的に与えることが明らかになった。また、モノカチオンラジカル、およびジカチオンラジカルの酸化電位が十分に区別できる(-0.19 V, -0.02 V vs Fc/Fc⁺)ことから、異なる三つのスピン状態を容易に制御できることが分かった。p-フェニレンジアミンダイ

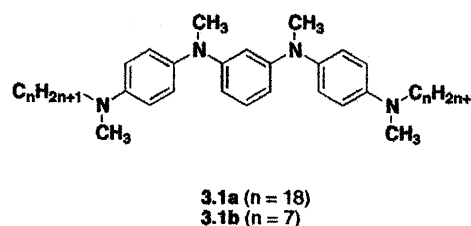


図3. 3.1 の構造式

マー3.1の自己集積膜を、走査型トンネル顕微鏡を用いて観測した結果、明暗が交互に並んだストライプ構造(1.2 nm、1.6 nm)が観測された(図4)。このストライプ構造について分子動力学法によるシミュレーションを行った結果、**3.1**は基板上で π 系がカラムを形成し、かつ、横に伸びたアルキル基が鎖間に入れ子構造を形成していることが明らかとなった。これらの結果に基づき、基板を用いた記録素子としての可能性についても提案を行った。

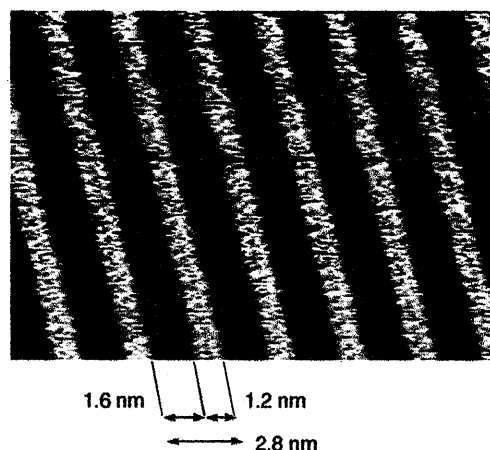


図4. **3.1a**のHOPG上でのSTM像

第II部、第4章「有機ラジカル配位子によるスピン分極金属微粒子の開発」では、有機分子上の局在スピンの、伝導電子と相互作用を示す系の構築を目指し、伝導電子を内包する金属微粒子に、交差共役型の π ラジカルを化学吸着させることを目指した。このように有機スピンの伝導電子と明確に相互作用する系は、世界的に見てもこれまでにまだ実例が示されていない。既に、当研究室の原田により、有機ラジカル配位型金微粒子(HexSPN@Au)が合成され、金属表面と有機安定ラジカル間で見出された磁氣的相互作用について議論されているが、筆者はここで、有機 π ラジカル配位子と金微粒子との磁氣的相互作用をさらに大きくするためのアプローチとして、配位子の改良、金属の変換が重要であることを指摘している。

第5章「金属微粒子に吸着可能なニトロキシド型有機配位子の開発」では、金微粒子の電子構造に対して、より強いスピン分極を引き起こすことが可能な有機安定ラジカル配位子として、ラジカル部位に t -ブチルニトロキシドを用いた新たなラジカル配位子を取り上げ、置換位置による磁氣的相互作用の違いを比較検討するために、ジフェニルジスルフィドの p -位、および m -位に t -ブチルニトロキシドを導入した分子を設計した(図5)。この内、特に m -位に t -ブチルニトロキシドを導入した**5.2**については、化学吸着部位としてヘキサチオールとのヘテロジスルフィドを持つ**5.14**の合成に成功した。また、得られたラジカル

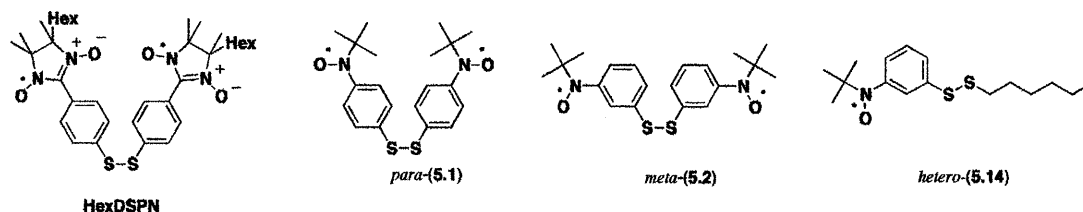


図5. 金属微粒子に配位可能な有機安定ラジカル配位子

ESR スペクトルから、ニトロキシドの未対電子のスピンドensityが芳香環へと染み出していることを明らかにした。非経験的分子軌道法による計算も、その結果を支持している。なお、この新規 π ラジカル配位子は金基板に化学吸着することを、多重反射赤外吸収スペクトル、およびサイクリックボルタンメトリーの測定より確認した。

第6章「有機安定ラジカル配位子吸着パラジウム微粒子の性質」では、有機安定ラジカル配位子と金属微粒子表面の電子間に見られる磁氣的相互作用を大きくすることを目的に、金とは電子構造の異なるパラジウム微粒子を用いた系の構築を目指した。電子配置(Kr)4d¹⁰5s⁰を持つパラジウム原子を金属微粒子として用いることによって、互いに直交し縮退した d 軌道にホールを発生させ、有機安定ラジカルのスピンの間に生じる磁氣的相互作用を増大させることができると期待される。微粒子の合成には、まず相関移動触媒であるテトラ-n-オクチルアンモニウムブロミドで周囲が覆われたパラジウム微粒子を調製し、そこに、HexDSPN の溶液を加えることで配位子交換させ、目的のパラジウム微粒子 HexSPN@Pd を得た。

HexSPN@Pd の粒径評価については、透過型電子顕微鏡による解析と共に、X 線小角散乱法を用いた。これまでの X 線小角散乱法による粒径解析では、分布を持った粒子の散乱プロファイルに対しては十分なフィッティングが行えなかったが、株式会社リガクとの協同研究において、ガンマ分布関数を用いることにより、理論的な散乱曲線が実測値と精度良く合致することが明らかとなり、今回合成したパラジウム微粒子についても、粒径、分散をそれぞれ 3.08 nm、26.2%と求めることができた(図6)。

HexSPN@Pd の磁化率測定の結果、 $\chi_p T$ の値は 150 K 付近を境に温度上昇に伴って低下することが見出された(図7左)。そこで、楕形電極(ギャップ 2 μ m)伝導度の測定を行ったところ、オクタンチオールが化学吸着したパラジウム粒子の薄膜は絶縁体であるのに対し、HexSPN@Pd は半導体的な挙動を示し、また、温度上昇に伴い活性化エネルギーが急激に低下し、金属的挙動へと移る様相を見せた(図7右)。この結果から、 $\chi_p T$ 値の減少が表れる原因としては、高温領域において熱エネルギーが金属微粒子のバンド

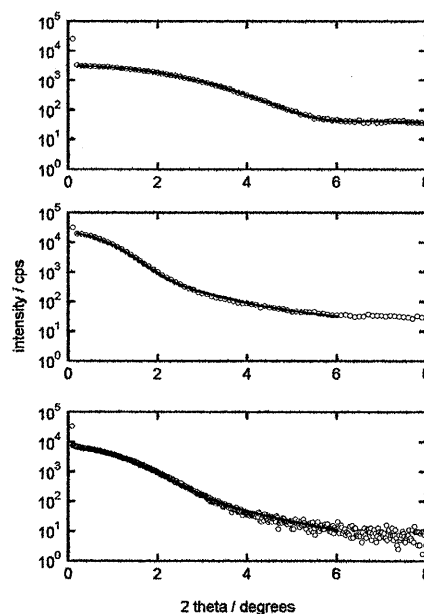


図6. X 線小角散乱法により得られた金、およびパラジウム微粒子の散乱プロファイル(o)と、ガンマ関数を用いた理論曲線(—)

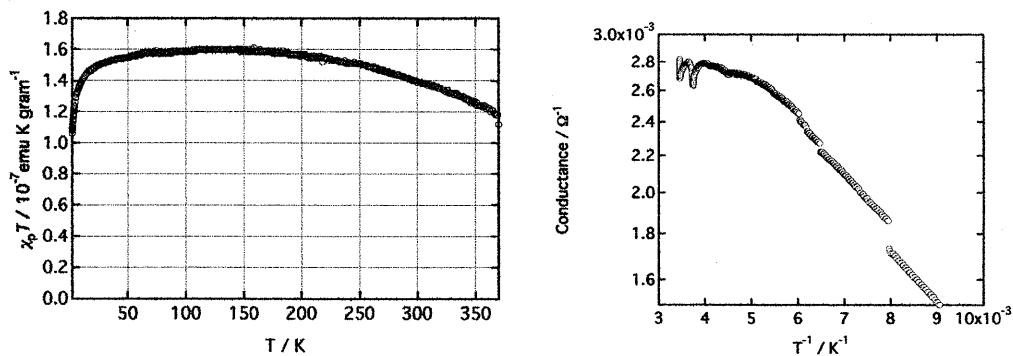


図 7. HexSPN@Pd の $\chi_p T$ vs T プロットと、 Ω^{-1} vs T^{-1} プロット

ギャップを上回り、価電子帯の電子の多くが伝導体へと熱励起され、有機の局在スピンの間に反強磁性的な相互作用を生じたことが挙げられる。因みに、この微粒子の伝導挙動を 2 K まで測定したところ、10 K 以下ではそのコンダクタンスはほとんど温度変化を示さなかった(図 8)。このことよりパラジウム粒子間にトンネル伝導が関与することが実証された。本来の目標である負性磁気抵抗の検出には到らなかったものの、 π ラジカルチオールが化学吸着したパラジウム微粒子においては、高温域で伝導電子と有機の π スピンとの相互作用が顕在化したり、10 K 以下では粒子間でのトンネル伝導が検出されるなど、興味ある物性が見出された。

以上、申請者は現在活発な研究を展開している“分子磁性”研究分野の中にあつて、有機スピン系の新しい可能性を示すべく、操作性を持つスピン系を開発すると共に、新規な π 共役ラジカル配位子を合成することで、金属微粒子内の伝導電子と電子的相互作用を示す系を構築することができた。

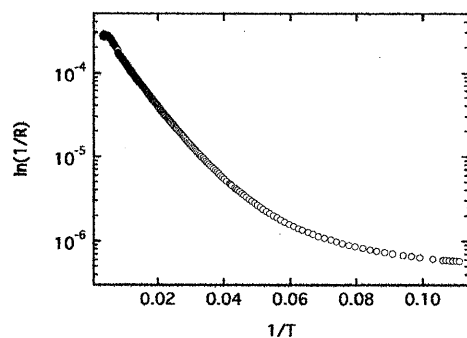


図 8. HexSPN@Pd のコンダクタンスのアレニウスプロット