



Title	Evaluation of Single-Molecule Magnetic Properties and Surface Structure of Terbium Porphyrin Double-Decker Complexes
Author(s)	猪瀬, 朋子
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/54023">https://doi.org/10.18910/54023</a>
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 猪瀬 朋子 )

## 論文題名

Evaluation of Single-Molecule Magnetic Properties and Surface Structure of Terbium Porphyrin Double-Decker Complexes

(テルビウム・ポルフィリンダブルデッカー型錯体の単分子磁石性および表面構造評価)

## 論文内容の要旨

単分子磁石は低温領域において遅い磁気緩和挙動を示し、一分子でまるで磁石としての性質を示すため、メモリー素子の高密度化等への応用が期待されている。これまで金属周りの配位環境を制御することにより、様々な錯体で単分子磁石挙動を示すことが報告されてきた。その中でも特にフタロシアニン-テルビウムダブルデッカー型単分子磁石が比較的高温のブロック温度を持つ分子として、近年非常に注目されている。最近では、単分子磁石のデバイス化実現に向けて、表面上での単分子磁石性挙動や表面上に吸着した単分子磁石の単一分子から数分子レベルでの電気伝導度計測の結果がすでに報告されている。一方で、このような単分子磁石の研究においては、表面上に吸着した単分子磁石の配列構造に関する詳細な考察や、表面上での単分子磁石性の制御に関する報告はまだ少なく、単分子磁石を利用したデバイスの最適化に向けて課題の一つとして挙げられる。

このような課題を克服するため、本研究ではこれまでポルフィリンを用いてダブルデッカー型錯体を合成し、単分子磁石に関する研究を行ってきた。ポルフィリンは有機合成的に化学修飾が容易であるという利点を有している。そのため、置換基を変換することにより、これまでに報告されてきたフタロシアニンダブルデッカー型錯体では実現できなかった新規機能を単分子磁石性に付与できると期待される。このポルフィリンダブルデッカー型錯体 (PorDD) を用いて複数のダブルデッカー型錯体を合成することにより、本研究では、単分子磁石性の制御とその表面上での配列構造の制御を行うことで、単分子磁石のデバイス化に向けた基礎的な知見を固めた。

第1章では、研究の背景や目的について述べる。

第2章では、テトラフェニルポルフィリンダブルデッカー型錯体のプロトン付加体とアニオン体の合成とその単分子磁石性について述べる。交流磁化率測定の結果から、合成した両分子のうち、アニオン体のみが単分子磁石性を示すことが明らかとなり、プロトンの脱着を利用した可逆的な単分子磁石性のON-OFFスイッチングに初めて成功した (図1)。このような磁性スイッチング特性は、磁気情報の書き込み技術につながることを期待される。

第3章では、ポルフィリンダブルデッカー型錯体のプロトンの付加、脱着を固体状態で引き起こすための一つの制御方法として、

キノンをPorDD単分子磁石の連結構造を設計した。キノンを連結することにより、電子とプロトンが連動し、光でプロトンを引き抜くことができないか、モデル分子のTD-DFT計算を行った。計算結果から、光誘起プロトン共役電子移動が起こることが示唆された。

第4章では、PorDDを表面上へと展開するため、アルキル鎖を有し平面性の高いオクタエチルポルフィリンを用いてプロトン付加体、アニオン体、ラジカル体の3種類のダブルデッカー型錯体の合成を行った。交流磁化率測定の結果から、この分子についても、プロトンの脱着を利用した単分子磁石性の制御が可能であることを明らかにした。さらに、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、高配向性グラファイト (HOPG) 上に吸着した3種類のオクタエチルポルフィリンダブルデッカー型錯体 ( $\text{Tb}^{\text{III}}(\text{oepp})_2$ ) の配列構造を観察したところ、いずれの電子状態でもHOPG上で安定した規則的な配列構造を示すことが明らかとなった。

第5章では、テンプレート分子を用いた単分子磁石の新たな2次元超構造の制御方法について提案した。本研究では、テンプレート分子としてdehydrobenzoannulene (DBA) 分子を用いた。DBAが表面上で示す空孔を有する特異な2次元ネットワーク構造上にラジカル体の  $\text{Tb}^{\text{III}}(\text{oepp})_2$  を加えることで、ゲスト分子として取り込まれる  $\text{Tb}^{\text{III}}(\text{oepp})_2$  の濃度依存性を考察した。これにより、 $\text{Tb}^{\text{III}}(\text{oepp})_2$  単分子磁石間の距離を大きく離れた構造を実現することに成功した。

第6章では、超高真空STM (UHV-STM) を用いることで、表面上に配列したPorDDの電子状態を単一分子レベルで変

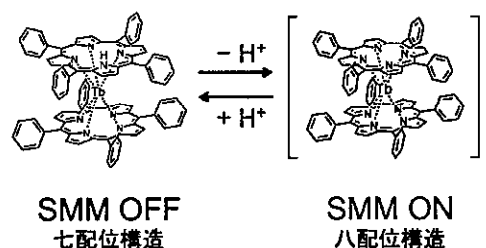


図1. プロトンの脱着を利用した単分子磁石性のスイッチング

換することを目指した。本研究では、金表面上にプロトン付加体 $Tb^{III}(oep)_2$ を蒸着させ、STMチップからトンネル電流を連続的に流すことにより、電子状態をプロトン付加体 (No SMM) からラジカル体 (SMM) へと単一分子レベルで変換することに成功した。過去の報告から、表面上でも単分子磁石性は保持されることが予想されることから、この研究により、表面上で単分子磁石性のスイッチングを実現するための、一つの方向性を与えることに成功した。

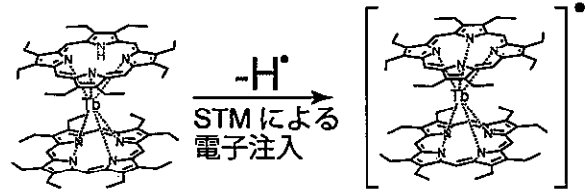


図2. 電子注入による電子状態の変化

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 猪瀬 朋子 )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 小川 琢治
	副 査	教授 中谷 和彦
	副 査	教授 久保 孝史
論文審査の結果の要旨		
<p>単一分子電子素子の高機能化を考える上で、単分子磁石となる分子は非常に重要な化合物群であり、これらを用いる事で従来の磁性体を用いたハードディスクを遙かに超える情報密度を持つメモリが実現出来る可能性がある。</p> <p>猪瀬朋子は、テルビウム・ポルフィリンダブルデッカー型錯体の化学修飾による単分子磁性の制御と表面上超構造の制御を目指して研究を行い、次の成果を上げた。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・テルビウム・ポルフィリンダブルデッカー型錯体の各種電子状態を持つ化学種の単分子磁石性を検討し、プロトンの脱着により単分子磁石性がスイッチングすることを見出した。</li> <li>・HOPG上テルビウム・ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の規則的な分子配列をSTM観察から明らかにした。また、テンプレート分子を用いることで、表面上の単分子磁石の密度を制御することに成功した。</li> <li>・Au(111)上において、STMを用いて単一分子レベルでのテルビウム・ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石のパターニングに成功した。</li> </ul> <p>上記の結果は、テルビウム・ポルフィリンダブルデッカー錯体の興味深い特徴を明らかにしており、将来の単分子電子素子の高機能化に大きな寄与があると、高く評価できる。</p> <p>よって本論文は、博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認める。</p>		

