OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Dinuclear Rare Earth Fused-Porphyrin Triple-Decker Complexes for Single Molecular Spin Valve
Author(s)	李, 彝里
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/67103
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名	（　李　蒋里　）
論文題名	Dinuclear Rare Earth Fused-Porphyrin Triple-Decker Complexes for Single Molecular Spin Valve 単分子スピンバルブを志向した二核希土類・縮環ポルフィリンによるトリプルデッカー型錯体

論文内容の要旨

単分子磁石（Single-molecule magnet, SMM）は、古典的な磁石と異なり、一分子でブロッキング温度以下において磁石としてふるまう分子を指す。そのため分子スケールで高密度に集積可能となり、情報の高密度蓄積と高速処理を実現すると期待されている。21世紀初頭より、単核テルビウムとフタロシアニンのサンドイッチ型ダブルデッカー錯体（$TbPc_2$）に関する研究が行われ、この分子が単分子磁石として、高いブロッキング温度を示したことから注目を集めてきた（石川ら、*Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498）。当研究室でも、テルビウムとポルフィリンのダブルデッカー錯体（$Tb(Por)_2$）のプロトンの脱着によって単分子磁性のスイッチングが可能であるなどを示してきた（小川ら、*Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7796）。スピントロニクスに基づくデバイスが、エレクトロニクス分野において新たに台頭してくる中で、$TbPc_2$分子が、スピンバルブ素子として機能し、1Kで300%以上の巨大磁気抵抗（Giant Magnetoresistance, GMR）を示した（Rubenら、*Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502）。スピンバルブ素子の磁気抵抗は、隣り合うSMM分子のスピンの向きに依存しており、スピンが平行（または、反平行）の向きに並んでいる場合には、磁気抵抗が小さく（または、大きく）なる（Fig. 1）。情報記録や保持に必要不可欠な磁気抵抗メモリ素子（Magnetoresistance random access memory, MRAM）は、こうしたGMRを示す素子の集積であって、スピンが保持する情報を、その磁気抵抗（電流量）により読み出している。しかしながら、この研究においては、分子が偶然隣り合う確率が19%と低く、デバイスの再現性には問題があった。

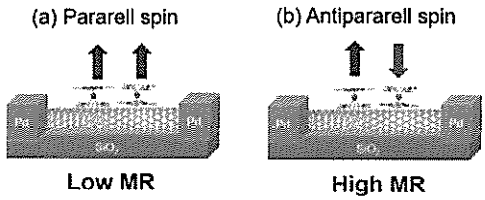

Fig. 1 Schematic illustrations of molecular spin valve.

本研究では、高性能MRAM素子を志向したスピンバルブ素子、特に単分子スピンバルブ素子への応用が可能なポルフィリン・希土類二核錯体 **(TPP)M(FP)M(TPP)** (M = Tb^{III}, Y^{III})を合成している（Fig. 2a）。本研究に用いる単分子磁石は、回転不可能な縮環ポルフィリン配位子を持つため、分子内でスピンが適切な距離で隣り合って、再現性よくスピンバルブ素子が得られる。この二核錯体は、単核錯体よりも更に多くのレドックス状態を持つ。本研究においては、ビラジカル体、ジアニオン体、ジプロトン体などを作り分けることに成功し、それぞれの錯体の電子状態と磁性、物性との相関を調べた（Fig. 2a）。その結果、錯体の金属中心付近の対称性が高く、ポルフィリン配位子間のねじれ角が45°となる正方アンチプリズム構造のアニオン体が、最も高い単分子磁石性を示し、27 Kのブロッキング温度と他のサンドイッチ型フタロシアニン二核錯体などと比較しても非常に長い磁気緩和時間（$\tau = 38$ s, 1.8 K）を示した（Fig. 2b）。一方で、ジプロトン体は、7配位で、ポルフィリン環内にプロトンが存在すると予測されるN–Tb結合が、他のN–Tb結合に比べ有意

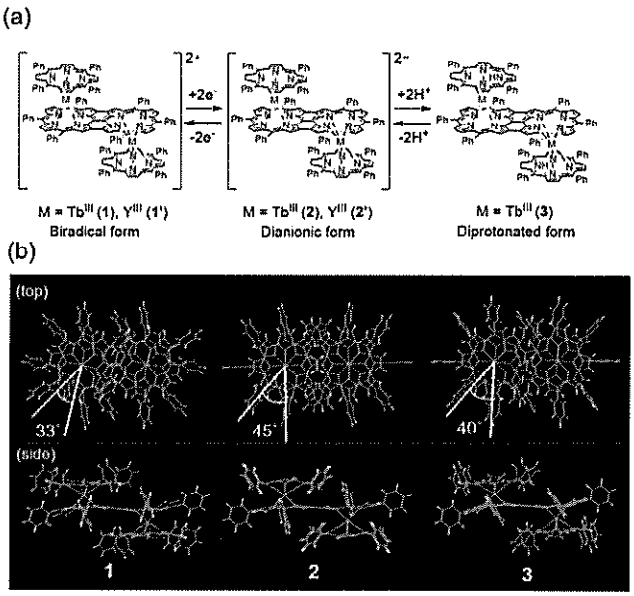

Fig. 2. (a) The electronic structures and (b) X-ray structures of **(TPP)M(FP)M(TPP)** complexes.

に長く、より低い対称性を持っていた。ビラジカル体においては、ジアニオン体よりも歪んだ正方プリズム型の対称性を示し、ジアニオン体よりも6 K低いブロッキング温度と短い緩和時間（τ = 0.12 s, 1.8 K）を示した。また、磁気的性質の詳細な調査のため、ジアニオン体とビラジカル体のヒステリシス測定をそれぞれ行った。分子間や分子内のTb–Tb磁気的相互作用が、大きな影響を持つことが知られているため、磁気的希釈状態において分子間のTb–Tb磁気的相互作用を取り除き、分子内における磁気相互作用のみとした場合と、固体状態において、分子間、分子内磁気相互作用が混在する場合を比較した（Fig. 3）。ジアニオン体においては、希釈状態で単分子磁石性を示すヒステリシスが見られたが、ビラジカル体では見られなかった。また、ジアニオン体はTb–Tb間に強磁性的相互作用を示し、ビラジカル体は、反強磁性相互作用を示すことがわかった。以上の結果より、本錯体の電子構造が分子構造の対称性を決定づけており、さらに磁気的性質とも相関があることを示唆している。

Y^{III}を中心金属としたビラジカル体の電子状態を、高温SQUID、ESR、NMRなどにより分析した結果、ビラジカル体は開殻シングレットビラジカル構造をとり、分子内の有機ラジカルスピン間の交換相互作用が–2920 Kと、比較的強いことがわかった（Fig. 4）。このようなシングレットビラジカル構造を介して、有機ラジカルスピンとテルビウムスピンが相互作用した結果、Tb–Tb間に反強磁性相互が生じたものと結論付けた。

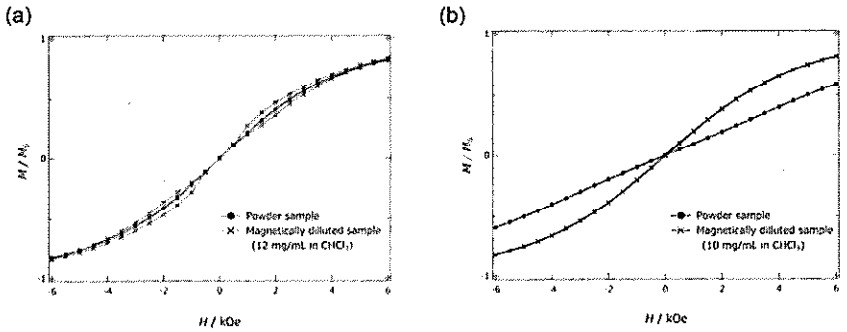

Fig. 3 Hysteresis loops of (a) dianionic and (b) biradical form.

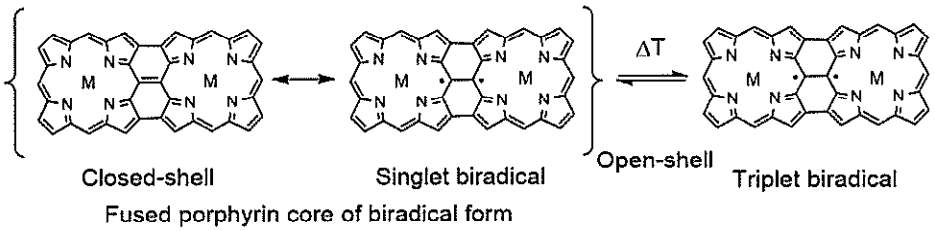

Fig. 4 Resonance structures of fused-porphyrin of biradical form.

このように、スピンバルブ素子への応用を目指し、再現性向上の観点から、縮環ポルフィリンを配位子とした二核錯体分子を設計し、合成を行った。酸化還元種を作り分け、電子構造と磁気的性質の相関を体系的かつ詳細に調査した。結果として、結晶構造の金属中心付近の対称性が高いことが重要であり、磁気量子トンネリングによる磁気緩和が抑制された結果、正方アンチプリズム型のジアニオン体は、高い単分子磁石性を示したものと考えられる。一方、ビラジカル体においては、有機ラジカルはシングレットビラジカル状態で存在し、それにより、テルビウムスピン間には反強磁性相互作用が働くことがわかった。ジアニオン体の磁気緩和時間は、現在までに報告された他のサンドイッチ型二核錯体系と比較しても最も長いものであった。また、サンドイッチ錯体のビラジカル体の磁気的性質に関する詳細な研究はこれまでにないものであり、ビラジカルのデバイス応用への有用性からも重要な研究であると位置づけられる。現在、この二核錯体の単一～少数分子スピンバルブへの利用の研究が進行中である。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　李　薛里　）		
	（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

単分子磁石 (Single-molecule magnet, SMM) は、古典的な磁石と異なり、一分子で磁石としてふるまう分子を指す。そのため分子スケールで高密度に集積可能となり、情報の高密度蓄積と高速処理を実現すると期待されている。単核テルビウムとフタロシアニンのダブルデッカー錯体 ($TbPc_2$) が単分子磁石として、高いブロッキング温度を示したことから注目を集めた。また、$TbPc_2$ 分子が、スピンバルブ素子として機能し、1K で 300%以上の巨大磁気抵抗を示した。スピンバルブ素子の磁気抵抗は、隣り合う SMM 分子のスピンの向きに依存しており、スピンが平行（または、反平行）の向きに並んでいる場合には、磁気抵抗が小さく（または、大きく）なる。しかしながら、単核のテルビウム錯体を用いると、分子が偶然隣り合う確率が低く、現象の再現性に問題があった。

本研究では、単分子スピンバルブ素子への応用が可能なポルフィリン・希土類二核錯体 (TPP)M(FP)M(TPP) ($M = Tb^{III}, Y^{III}$)を合成した。本研究に用いる単分子磁石は、回転不可能な縮環ポルフィリン配位子を持つため、分子内でスピンが適切な距離で隣り合って、再現性よくスピンバルブ素子が得られると期待できる。ビラジカル体、ジアニオン体、ジプロトン体などを作り分けることに成功し、それぞれの錯体の電子状態と磁性、物性との相関を調べた。その結果、錯体の金属中心付近の対称性が高く、ポルフィリン配位子間のねじれ角が 45°となる正方アンチプリズム構造のアニオン体が、最も高いブロッキング温度と非常に長い磁気緩和時間 (τ = 38 s, 1.8 K) を示した。一方で、ジプロトン体は、ポルフィリン環内にプロトンが存在すると予測される N–Tb 結合が、他の N–Tb 結合に比べ有意に長く、より低い対称性を持っていた。ビラジカル体においては、ジアニオン体よりも歪んだ正方プリズム型の対称性を示し、ジアニオン体よりも 6 K 低いブロッキング温度と短い緩和時間 (τ = 0.12 s, 1.8 K) を示した。ジアニオン体においては、希釈状態で単分子磁石性を示すヒステリシスが見られたが、ビラジカル体では見られなかった。また、ジアニオン体は Tb–Tb 間に強磁性的相互作用を示し、ビラジカル体は、反強磁性相互作用を示すことがわかった。以上の結果より、本錯体の電子構造が分子構造の対称性を決定づけており、さらに磁気的性質とも相関があることを示唆している。

Y^{III} を中心金属としたビラジカル体の電子状態を、高温 SQUID、ESR、NMR などにより分析した結果、ビラジカル体は開殻シングレットビラジカル構造をとり、分子内の有機ラジカルスピン間の交換相互作用が–2920 K と、比較的強いことがわかった。このようなシングレットビラジカル構造を介して、有機ラジカルスピンとテルビウムスピンが相互作用した結果、Tb–Tb 間に反強磁性相互が生じたものと結論付けた。

ジアニオン体の磁気緩和時間は、現在までに報告された他のサンドイッチ型二核錯体系と比較しても最も長いものであった。また、サンドイッチ錯体のビラジカル体の磁気的性質に関する詳細な研究はこれまでにないものであり、ビラジカルのデバイス応用への有用性からも重要な研究であると位置づけられる。

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。