

刺激応答スピシステム

(東大院総合) 阿波賀邦夫、瀬川浩司、村田 滋

Stimuli-Responsive Spin Systems

Kunio Awaga, Hiroshi Segawa, Shigeru Murata

Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

われわれは、有機量子デバイス構築をめざし、超構造分子を用いた外場制御型スピシステムの開発を行ってきた。今年度は、(1)Mn₁₂核クラスター錯体の分子レベルでのメモリー効果、(2)ポルフィリンπラジカルオリゴマーのスピ整合と光制御、(3)光励起エネルギー移動による高スピ状態の高効率的発生について検討した。

(1)Mn₁₂核クラスター錯体の分子レベルでのメモリー効果 (阿波賀)

Mn₁₂核クラスター錯体 (図1) は、ブロッキング温度以下で磁化曲線にヒステリシスをもつことから、単分子メモリーへの応用が関心を集めている。本研究では、結晶溶媒を含む系を新たに合成し、その磁化曲線を調べたところ、2段階に飽和していく磁化過程が見られた。これは、この物質中にブロッキング温度が異なる二種類の分子が存在することを示唆している。この分子の構造と磁気特性を検討したところ、Mn 3価サイトのひとつの構造異常がブロッキング温度を大きく左右することを見いだした。これより、分子構造と磁化ブロッキングとの相関を示すことができた。

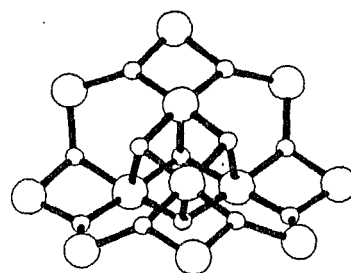


図1 Mn₁₂の基本骨格

(2)ポルフィリンπラジカルオリゴマーのスピ整合と光制御 (瀬川)

直交πラジカルによるスピ整合と光誘起電子移動を組み合わせ、刺激応答スピシステムを構築する目的で、メソ位直結型Znポルフィリンπラジカルオリゴマーの合成と物性を検討した。ダイマーピラジカルの77KでのESR (図2) から、対称性の高い熱励起3重項状態が確認され、本分子系がスピ整合に適していることが示された。一方、ダイマーモノラジカルのESRは、対応するZnポルフィリンモノマーπラジカルと同じ超微細構造を与え、ダイマーのモノπラジカルは片側のポルフィリン環に存在することが明らかとなった。このダイマーモノラジカルの対イオンに酸化力のある[AuCl₄]⁻イオンを導入したものは、照射により電子移動がおこりポルフィリンダイマーピラジカルが生じ、スピ整合が可能であることが明らかとなった。

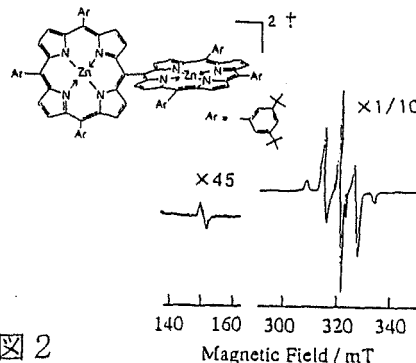


図2

(3)光励起エネルギー移動による高スピ状態の高効率的発生 (村田)

光化学的に効率よく高スピ状態を発生させる有機高スピ素子の開発と発生するスピ状態の光制御を目的として、光吸収部位としてピレンを持つ有機高スピ前駆物質、1および2 (図3) を合成し、この化合物の光化学的な挙動を検討した。366 nmの光励起により、極低温においてはいずれも基底5重項化学種が発生した。室温でこれらの光分解速度を調べた結果、ピレンを持たない高スピ前駆物質に比べて、1および2はそれぞれ6倍、11倍の加速が見られた。このように、光吸収部位を高スピ前駆部位に連結させることによって、スピ発生効率の増大が可能であることを実験的に示した。

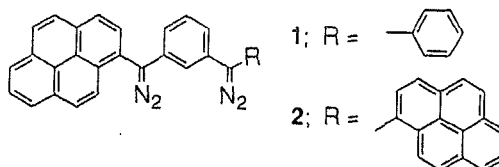


図3