

Photochemical Synthesis of Super-Clusters and their Optical
Diagnostics: the Way to Making Single Molecular Magnets
光によるスーパークラスターの創製とその光計測：
単一分子磁石の実現

プロジェクトリーダー 西 信 之
岡崎国立共同研究機構
分子科学研究所 教授

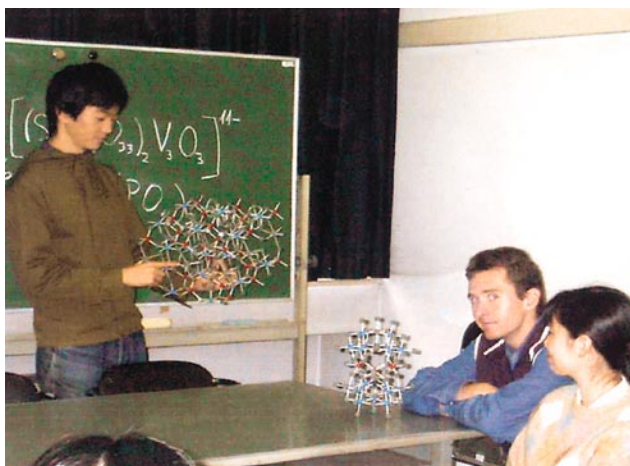


図1 スーパークラスターのモデルを使っのセミナー

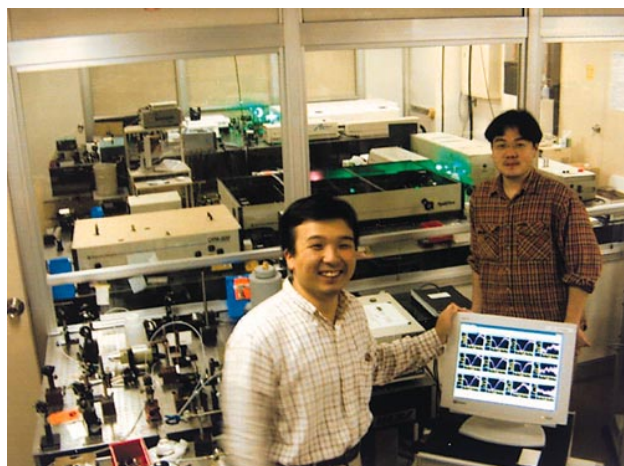


図2 超高速光化学反応計測システム

1. 研究の目的

1個の分子に、物理的或は化学的な機能を持たせることは、究極の素子単位を作ると言う意味で化学の大きな夢ではなからうか。一方、光は分子内の電子の状態を変化させ、様々な化学反応を引き起こす。コアメンバーの一人である山瀬教授は、磁性を示すポリ酸と呼ばれる金属酸化物を紫外光によって合成することに成功した。これは、中心にテンプレートとなる分子やイオンを含み、周りに酸化バナジウムのネットワーク状の殻を持ったイオンである。熱ではなく、光を用いて反応を進行させることにより、反応の制御が容易になり、より大きなスーパークラスターの合成も夢ではない。

本プロジェクトでは、合成、物性測定、特に光物性、磁気化学、電気化学、分光学、超高速分光、そして磁性素子応用開発という広い領域の専門家集団が結集し、集中的にこの重要な問題に取り組もうというものである。本研究の目的は、1) 光とテンプレートによってサイズや形態を制御された安定な金属酸化物の高機能スーパークラスターを合成し、その機構を解明して単分子磁石の実現への道を開き、応用への道を探ること、2) 生成機構や電子的な性質を解明するための新しい光計測手法を開発すること、そして、3) 磁場応答性の非線形光学材料の開発に繋がる磁気光学効果研究を行い、光科学の新しい展開を図ることである。物質合成が得意な研究者と光計測・光物理化学の専門の研究者、そして磁気材料応用技術開発の専門家が一体となって、いくつかの新しい計測技術の開発を行い、新規な光化学反応としての金属酸化物クラスター成長反応や、新材料としての酸化物スーパークラスター及び不斉クラスター分子磁石の磁気光学特性などを明らかにすると共に実用化への道を探る。これによって、光科学の新しい分野を開き切ろうとしている。



図3 磁気不斉2色性計測システム

2. 研究の内容

(1) 大きな全スピン量子数 (S) をもつヘテロポリ酸の光カプセル化法による合成

電子供与体の存在下で $[V_4O_{12}]^{4-}$ に光照射を行うと、O から V への LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) 励起三重項状態、電子供与体との酸化還元反応を経て自己集合反応が起こる結果、小アニオンがカプセル化された混合原子価状態のパナジウム球状ヘテロポリ酸が得られること(現在では光カプセル化反応と呼ばれる)をコアメンバーである山瀬教授が発見した。この光カプセル化反応はクラスターの形状を決定する因子(ゲスト分子のサイズ、V原子の数と混合原子価状態の制御等)の解析が容易であることが特徴であり、新しい機能性分子やナノスーパークラスターの合成法として期待できる。本方法により得られる球状クラスター分子中の V^{IV} センターの多くは反磁性相互作用を示す一方、層状クラスター V^{IV} 原子間のスピン交換相互作用による強磁性相互作用を示すことが見い出された。このような平面構造によって強磁性相互作用が発現される事実をヒントに $S=5.5$ の $[V_{15}^{IV}V_3^{V}O_{44}(N_3)]^{14-}$ を core として対カチオンによってこれを層状に配列することで期待される新規強磁性クラスター分子の合成を試みている。また、本反応で起こる自己集合反応の熱力学をマイクロカロリーメトリーによって明らかにする。

(2) 反応溶液中の反応中間体のリアルタイム質量分析法の確立とスーパークラスター光合成の分子設計。

酸化パナジウムスーパークラスターが光によって作られる反応の仕組みは、現在のところ、良く解っていない。水溶液の中で、どのようにして大きなクラスターが成長していくのか、実際にその中間体を捕らえ、その構造からクラスターの成長機構を解明することによって、その分子設計が可能となる。本プロジェクトでは、反応槽からダイレクトに連続的に採取した液体中のクラスターをリアルタイムで質量分析する革新的な装置の開発を行う。これは、分子科学研究所で開発された液体ビーム法と赤外レーザー、紫外レーザーを組み合わせ、独自のインターフェースを導入することによって初めて可能になる。本装置はこれまで分光法あるいは磁気共鳴法によってしか研究手段がなかった溶液中の反応の研究に、全く新しい革新的な情報を提供すると期待される。

(3) 磁気二色性光-磁気デバイスの開発

不斉な構造を持つ光に対して透明な分子磁性体では、磁気不斉二色性と呼ばれる全く新しい光-磁気効果が理論的に予測されている。本研究ではその合成を計画した。合成のための基本指針は; 1. 不斉な磁気構造を構築するには、分子構造も不斉である必要がある。2. 分子構造を不斉にするためには分子骨格のトポロジーは一次元らせん構造である必要がある。3. 不斉らせん構造を実現するためには、側鎖に不斉を導入し、不斉誘導によって実現する。この作業仮説に従い、不斉炭素を有する有機ラジカルを合成し、マンガン(II)化合物と錯形成させることにより、さいころ状結晶を得た。磁気測定および解析を行った結果、メタ磁性体、および、フェリ磁性体が得られたことが明らかになった。詳細な磁気測定解析の結果、マンガンイオンの $S=5/2$ のスピント、ラジカル由来の $S=1/2$ のスピントが反強磁性的に相互作用したフェリ磁性鎖を形成し、磁気構造に関しても設計通りに構築できていた。これは、ヘリックス型の1次元的な構造を取る単分子鎖磁石の結晶であるが、この他に、3次元的な構造をもったより強力な分子磁石を開発した。この物質を用いて、磁場変調によって光の強度を変化させる新しい素子の実現が可能になる。

3. 研究の体制

期 間：1999年8月～2004年3月

構 成：プロジェクトリーダー：西 信之(分子科学研究所・教授) コアメンバー：山瀬利博(東京工業大学資源化学研究所・教授、分子科学研究所・客員教授) 井上克也(分子科学研究所・助教授)

実施場所：岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 岡崎市明大寺町字西郷中38番地

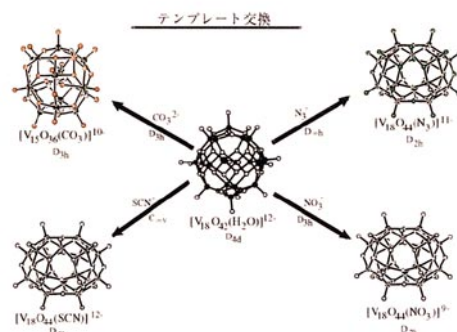


図4. パナジウム酸化物スーパークラスターは溶液中で中のテンプレート分子を交換したり、テンプレートにあわせて殻の形を変えてしまう。

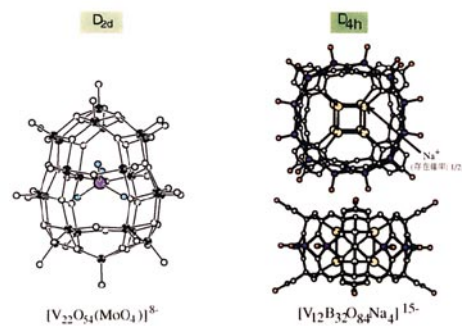


図5. テンプレート分子や原子の種類によっては、極めて対称性の高いクラスターが生成する。

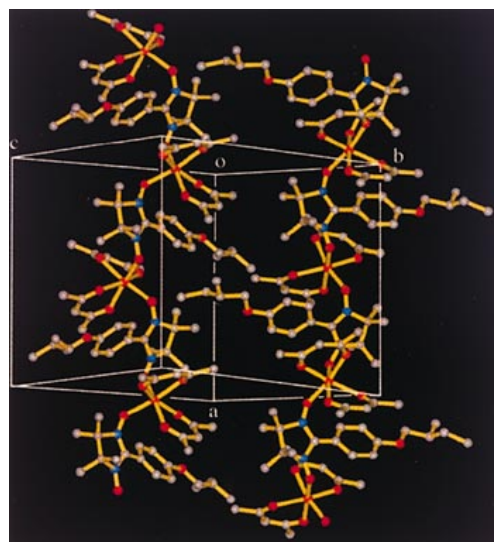


図6. ニトロニルニトロキシド誘導体をビスヘキサフルオロアセチルアセトナトマンガン(II)と錯形成させて得られた、青色さいころ状結晶の構造。マンガンイオンの $S=5/2$ のスピント、ラジカル由来の $S=1/2$ のスピントが反強磁性的に相互作用したフェリ磁性鎖を形成しており、磁気不斉二色性光学スイッチング素子としての機能を持つと期待される。