

希土類フタロシアニンダブルデッカー型錯体 (M = Tb, Er, Dy) / 金ナノ粒子集積体の合成と物性

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

○荒木瑞揮¹, 野田 祐樹¹, 久保和也^{1,2}, 野呂 真一郎^{1,2}, 芥川 智行³, 中村 貴義^{1,2}

【緒言】

金属ナノ粒子を機能性有機分子で保護した集積体は、粒子の構成元素、粒径、粒子間のカップリング強度、保護有機分子の機能性により発現する物性を変化させることができ、従来の有機物や無機物の結晶では発現することが難しい、電気、光、磁気特性を発現する材料として注目を集めている。有機分子-金ナノ粒子集積体は、ナノメートルオーダーで有機物と金属が複合化した系であり、その伝導挙動はサンプルサイズがマイクロメートルオーダーでありながら量子伝導に支配される興味深い物である。しかし、これまで有機分子と金ナノ粒子間の複合化は、粒子径の単分散性や安定性を考慮して金-硫黄間の共有結合を利用することが主流であった。そこで我々は、新たなナノ粒子材料の構築を目指し、金ナノ粒子を有機物との物理吸着で保護した系に着目した。物理吸着により、金ナノ粒子集合体では粒子間のカップリングが弱まるため、分子と金ナノ粒子の電子構造を互いに孤立させることが可能である。そのため、トンネル電子と分子の電子、磁気構造が関連した特異的な物性の発現が期待できる。

我々は金ナノ粒子に物理吸着させる保護基として中性の希土類フタロシアニンダブルデッカー型錯体 LnPc_2 (図1) に着目した。この錯体は中心金属の電子状態によって、単分子磁石や強磁性など様々な磁気挙動を発現する。本研究では希土類イオンの中で一軸異方性を有する Tb^{3+} 、および Dy^{3+} 、二軸異方性を有する Er^{3+} 、f軌道が閉殻の Lu^{3+} を用い、フタロシアニンダブルデッカー型錯体の磁性と金ナノ粒子集積体の量子伝導挙動の相関について検討する。

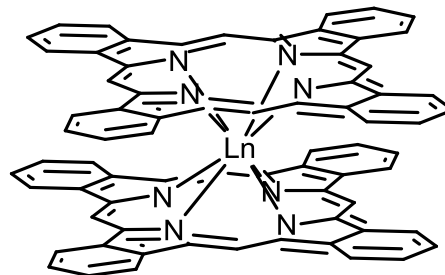


図1 希土類フタロシアニンダブルデッカー型錯体 (Ln = Lu, Tb, Er, Dy)

【実験】

DyPc_2 は $\text{Dy}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1,2-dicyanobenzene と DBU を用いて 1-hexanol 中で5時間還流し、その後カラムクロマトグラフィー (silica, 2% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) で分離することによって得た。他の LnPc_2 (Ln = Lu, Tb, Er) も同様に合成した。

$\text{LnPc}_2\text{-Au}$ は典型的な Brust 法を用いて作製した。 $\text{HAuCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ のトルエン溶液を混合し、その後、 LnPc_2 のトルエン溶液を加えて15分間攪拌し、最後に NaBH_4 水溶液を加えて、10分間攪拌した。水とトルエンを分離してエタノールで沈殿させた後、クロロホルムで洗浄することによって $\text{LnPc}_2\text{-Au}$ を得た。

【結果および考察】

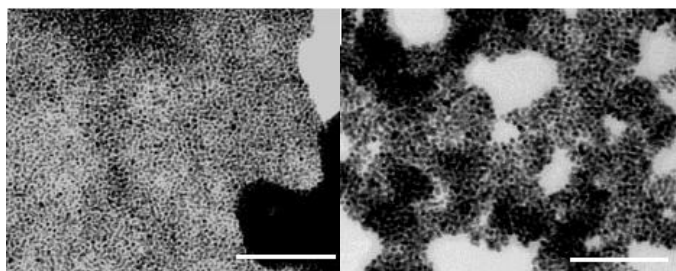


図2 集積体の TEM 像. スケールバー : 80 nm. (左) LuPc₂-Au, (右) TbPc₂-Au

金ナノ粒子集積体 LnPc₂-Au (Ln = Tb³⁺, Lu³⁺) の TEM 像を図2に示す。2つの集積体は中心金属イオンの違いに依存せず、平均粒径が約 4 nm の単分散のナノ粒子で形成されていることが判明した。また、孤立した粒子はほとんどなく、粒子間はフタロシアニン環の面間隔に相当する約 0.5 nm で凝集していることが明らかとなった。集積体は金ナノ粒子とフタロシアニン環の π 電子系とのファン・デル・ワールス相互作用によって安定していると考えられ、硫黄を用いた強固な共有結合、アルキルアンモニウム塩を用いた静電相互作用とは異なるものである。金ナノ粒子の1粒子あたりの吸着分子数は元素分析、分子断面積、金ナノ粒子の大きさから見積もった。金ナノ粒子の直径を 3.8 nm と仮定すると、元素分析結果 (TbPc₂-Au : C = 7.11, H = 0.55, N = 1.95 %, LuPc₂-Au : C = 7.44, H = 0.97, N = 1.44 %) から金ナノ粒子あたりの吸着分子数は 29 個となった。一方分子断面積から計算される吸着可能分子数は、Pc 環 π 平面と金ナノ粒子表面が平行に吸着していると仮定すると、およそ 27 個と算出できる。したがって LnPc₂ 分子は金ナノ粒子上に図3のように吸着していると予想される。

図4にLuPc₂及びTbPc₂を用いた金ナノ粒子集積体の抵抗の温度依存性を示す。室温付近ではアレニウス則、低温になるにつれてES-VRH則に従う傾向が見られた。また、25 K以下では両者に明らかな挙動の違いが見られた。当日は電気伝導挙動の詳細な解析を行うと共にLnPc₂-Au(Ln = Dy³⁺, Er³⁺)の物性測定結果も併せて発表する。

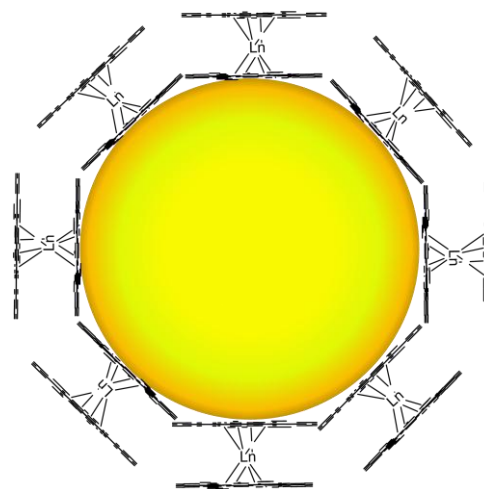


図3 金ナノ粒子に対する LnPc₂ 錯体の吸着構造 (便宜上、外側の分子のみ表示)

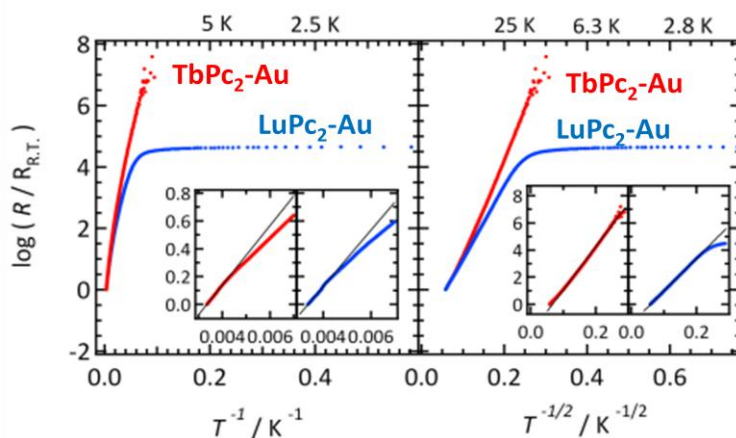


図4 各集積体の規格化抵抗値の温度依存性. 左 : T^{-1} プロット 右 : $T^{-1/2}$ プロット