

## 単核希土類単分子磁石の配位子 2 電子酸化に伴う

## 配位空間の減少とその電子構造と動的磁性の変化

(中大院理工) ○高松 聡 (たかまつ さとし)、石川 直人 (いしかわ なおと)

【緒言】 希土類イオンが配位子場に置かれたとき、その配位子場ポテンシャルに応じた基底多重項の分裂を起こす。このときある配位子場では大きな磁気異方性を持ち、非常に長い磁化緩和時間を持つようになる。これはいわゆる  $Mn_{12}$  クラスタを代表とする単分子磁石と同じ挙動であるが、その発現機構は  $Mn_{12}$  クラスタとはまったく異なっている。このような系では磁気特性の制御に関して配位子場が重要な因子となっており、我々は配位子場の操作により磁気特性の制御が可能になるのではないかと考え研究を行った。

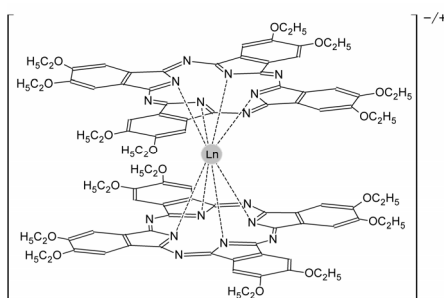
石川らによって報告された単核希土類フタロシアニン二層型  $[Pc_2Ln]^-$  錯体 ( $Pc$ =dianion of phthalocyanine,  $Ln=Tb^{III}$ ,  $Dy^{III}$ , 基底状態:  $^7F_6$ ,  $^6H_{15/2}$ ) は Square-Antiprism 構造をとり、 $Pc$  平面に対し垂直な方向に大きな磁気異方性を持ち、最低副準位の  $J_z$  値が  $Tb$  錯体で  $\pm 6$ 、 $Dy$  錯体で  $\pm 13/2$  と大きい。また最低副準位から次の副準位までの分裂幅が極めて大きいことから、Orbach 過程に支配された非常に長い磁化緩和時間をもつ単分子磁石となる。

この  $[Pc_2Ln]^-$  は配位子  $Pc^{2-}$  の HOMO が  $\pi$ - $\pi$  相互作用により反結合性の HOMO と結合性の next-HOMO をつくり閉殻系をとる。 $[Pc_2Ln]^-$  の配位子を 2 電子酸化した  $[Pc_2Ln]^+$  は反結合性の軌道から 2 電子が抜けるため  $Pc$ - $Pc$  間の距離が縮まることが期待される。実際に以前の研究で  $[Pc_2Y]^-$  の配位子を 2 電子酸化した  $[Pc_2Y]^+$  は  $[Pc_2Y]^-$  より  $Pc$ - $Pc$  間距離が約  $0.1 \text{ \AA}$  短くなるという予想を DFT 計算 (B3LYP, 6-311G(d), LANL2DZ) から得た。このことから配位子場ポテンシャルの軸方向の成分が強くなると考えられ、 $[Pc_2Ln]^+$  の多重項分裂構造は大きく変化することが期待される。

そこで配位子酸化状態の異なる 2 つの錯体  $[Pc_2Ln]^{-/+}$  を合成し、AC 磁化率測定により磁気特性の変化を調べた。また  $[Pc_2Ln]^+$  について磁化率と  $^1H$  NMR 常磁性シフトの実験値を再現するような基底多重項の副準位構造と配位子場パラメーターを決定し、磁気特性の変化との比較を行ったのでその結果を報告する。

【実験】  $[Pc_2Ln]^+$  は一般的な溶媒への溶解度が低く合成・精製に都合が悪いため  $Pc$  環に 8 つの  $-OC_2H_5$  基を結合させた  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^{-/+}$  (Figure 1) を用いて実験を行った。

合成は電氣的に中性な  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^0$  を合成した後、この錯体の配位子を 1 電子酸化・還元することにより  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^-$  (TBA) $^+$  及び  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^+$  ( $SbCl_6$ ) $^-$  を得た。

Figure 1  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^{-/+}$

【結果】  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^{-/+}$  の AC 磁化率は周波数依存性を示し単分子磁石であることが明らかになった。AC 磁化率の虚数成分の温度依存性を Figure 2 に示す。

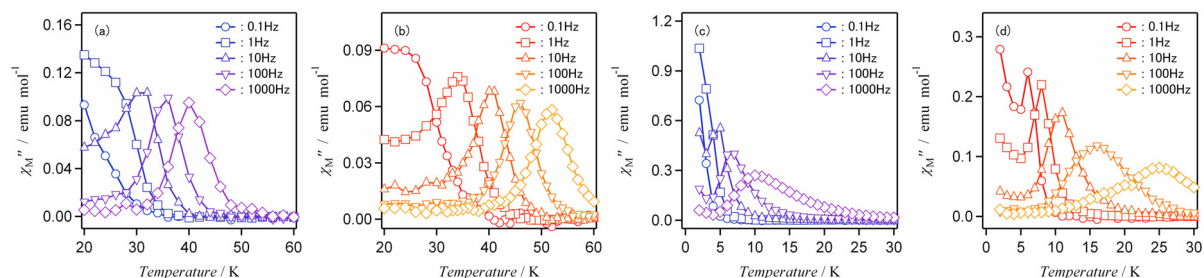


Figure 2 AC磁化率の虚数成分の温度依存性 (a)  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Tb]^{-}$  (TBA)<sup>+</sup>, (b)  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Tb]^{+}$ (SbCl<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (c)  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Dy]^{-}$  (TBA)<sup>+</sup>, (d)  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Dy]^{+}$  (SbCl<sub>6</sub>)<sup>-</sup>

AC 磁場の角周波数の逆数が磁化緩和時間に一致する温度で虚数成分が極大値をとる。周波数 10<sup>3</sup> Hzでのその温度は配位子酸化を行うことで Tb 錯体で 40K から 52K に、Dy 錯体で 10K から 25K まで上昇した。つまり、単分子磁石挙動の発現温度領域は  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^{+}$  の方が高温側にシフトしていることが分かる。これは配位子場ポテンシャルが強くなったことに起因すると考えられる。磁化反転のエネルギー障壁  $U_{eff}$  の大きさを検討するために Arrhenius Plot による解析を行った。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 Arrhenius Plot による解析の結果

	$U_{eff}/cm^{-1}$	$\tau_0^{-1}/s^{-1}$
$[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Tb]^{-}$	510	$5.24 \times 10^{11}$
$[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Tb]^{+}$	550	$2.36 \times 10^{10}$
$[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Dy]^{-}$	32	$5.38 \times 10^5$
$[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Dy]^{+}$	62	$2.09 \times 10^5$

$U_{eff}$  の値は配位子酸化により Tb 錯体で 8%、Dy 錯体で 48% 増加した。これにより磁化反転が起こりにくくなったのではないかと考えられる。

$[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^{+}$  の磁化率と <sup>1</sup>H NMR 常磁性シフトを再現するような基底多重項の副準位構造と配位子場パラメーターを理論計算から決定した。その結果を Figure 3 に示す。最低副準位からその次の副準位までの分裂幅を以前に石川らによって報告された  $[Pc_2Ln]^{-}$  のものと比較すると、Tb, Dy 錯体について著しく増加している。またこの分裂幅は Arrhenius Plot による解析から見積もった  $U_{eff}$  の値とも非常に近いことが分かる。つまり測定温度領域での磁化緩和は  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^{+}$  においても Orbach 過程に支配されており、このエネルギー差が増加したことで単分子磁石の発現温度領域が高温側にシフトしたことが明らかとなった。

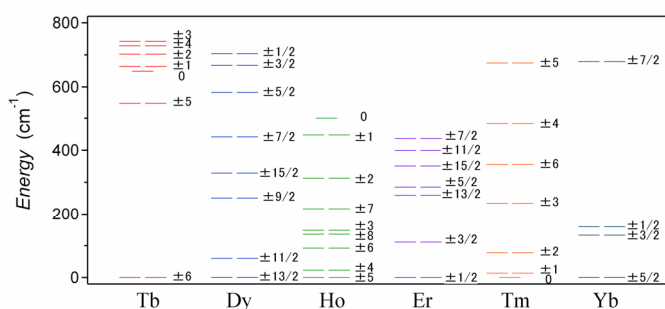


Figure 3  $[\{(C_2H_5O)_8Pc\}_2Ln]^{+}$  について決定した基底多重項の副準位のエネルギー各副準位の横に記した数字はその準位の  $J_z$  値を表す