

3P057

[LnMLn]型錯体における 4f-3d スピン間の交換相互作用

(電通大量子物質*, 東北大金研**) ○岡澤 厚*, 根津 将*, 野尻浩之**, 石田尚行*

【序】ランタノイドイオンの 4f スピンと遷移金属イオンの 3d ス

ピンを持つ 4f-3d 系錯体は、単分子磁石開発の有用な化合物群のひとつである。これまでに、多くの 4f-3d 系単分子磁

石が開発されてきている。しかし、エネルギー構造についてはほとんど明らかにされてこなかった。先の研究で、高磁場・

高周波電子スピン共鳴(HF-ESR)測定とパルス磁場下の磁化

測定を用いることで、4f-3d 系単分子磁石のエネルギー準位を明らかにしてきた。^{1,2} これにより、基底付

近のエネルギーは主に 4f-3d 間の交換相互作用で規定されることが分かった。

これまでに[DyCuDy] (分子構造は図 1 参照)について、パルス磁場を用いた 0.5 K の磁化曲線がヒステリシスを示し、この錯体が単分子磁石性能を示すことを明らかにしてきた。そこで、ランタノイドイオン誘導体[LnCuLn] (Ln = Tb, Ho, Er)を合成し、単分子磁石性能の有無を調べることにした。4f-3d スピン間の交換相互作用を調べることができれば、スピンによるエネルギー準位構造を明らかにすることができる。

【実験】 [DyCuDy] と同様の合成方法により、Ln = Tb, Ho, Er 誘導体を調達した。単結晶 X 線構造解析から、全て結晶同形であることを明らかにした。どの錯体も、ランタノイドイオンの配位構造は捩じれ四角柱型(SAPR)であった。

Ln = Tb, Ho, Er 誘導体について、交流磁気測定およびパルス磁場の磁化測定を行ったが、測定温度範囲(> 0.5 K)ではどれも単分子磁石性能を示さなかった。次に、ランタノイドイオンの違いによる 4f-3d スピン間の交換相互作用を比較するために、HF-ESR 測定を行った。[TbCuTb] 錯体について、4.2 K において、95 ~ 371 GHz の周波数を用いて測定した結果を図 2a に示す。Ln = Dy のときには見られなかった、ランタノイドイオン由来の吸収と思われる吸収帯が観測された。3 本の吸収帯があり、それぞれ $g = 13.0(3)$, $14.2(2)$, $18.1(4)$ であった。その他に銅(II)イオンの反転に伴う、 $g = 2$ に近い吸収帯も 2 本観測された。各周波数に対する共鳴磁場をプロットした、周波数-磁場ダイアグラムを図 2b に示す。 $g = 2$ に近い吸収帯

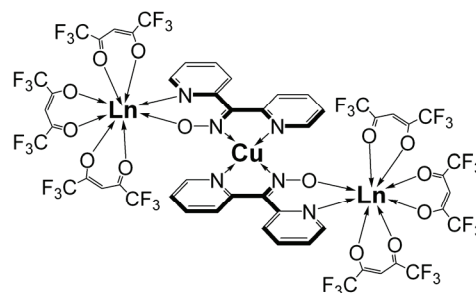


図 1 [LnCuLn]の分子構造。

が負の磁場軸切片を持つことから、Tb–Cu 間の交換相互作用は強磁性的に働いていることが分かった。

Ln = Ho, Er についても、 $g = 2$ に近い吸収帯は負の磁場軸切片を持つことから、Ln–Cu 間は強磁性的であるといえる。詳細な解析については、当日議論したい。

[LnCuLn] 錯体の単結晶を用いて、 a, b, c 軸方向の磁化測定を行った。[DyCuDy] は a 軸方向に最も磁化されやすく、 c 軸方向に磁化されにくいことがわかった。一方、[TbCuTb] は磁化容易軸が b 軸に近い方向にあり、 a 軸および c 軸は磁化困難軸であった(図 2c)。

【考察】 Ln = Dy 以外の重希土類錯体では、単分子磁石性能を示さなかった。ランタノイドイオンの配位構造が同じく歪んだ SAPR 型を持つ [Ln₂Cu₂]_n 錯体でも、Ln = Dy のみが単分子磁石性を示した。^{2,3}

4f–3d スピン間相互作用は Ln = Dy のみ反強磁性的であり、Ln = Tb, Ho, Er は強磁性的であった。結晶構造から、ランタノイドイオン周りの配位構造に大きな変化は見られなかった。しかし、[DyCuDy] と [TbCuTb] の磁化容易軸方向が異なることから、磁気異方性が 4f–3d スピン間の交換相互作用に関与していると考えられる。非常に僅かな配位子場の違いが、ランタノイドイオンの磁気異方性に大きく影響した結果だと思われる。

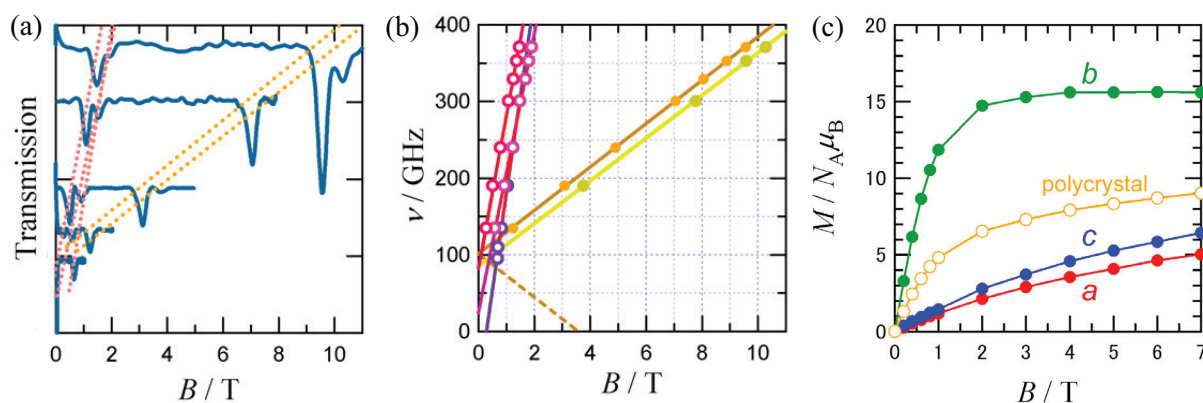


図2 (a) 4.2 Kにおける [TbCuTb] のHF-ESRスペクトル。同じ吸収帯に帰属するピークをそれぞれ点線で示した。各プロットは縦軸方向に周波数に比例してずらして描いてある。(b) [TbCuTb] についての共鳴周波数–磁場ダイアグラム。(c) [TbCuTb] の単結晶を用いた磁化曲線。 a, b, c のラベルはそれぞれ、その軸方向に外部磁場をかけたときの値である。無配向の磁化曲線 (polycrystal) も同時に示した。

参考文献

- 1) Okazawa, A.; Nogami, T.; Nojiri, H.; Ishida, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3110.
- 2) Okazawa, A.; Nogami, T.; Nojiri, H.; Ishida, T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9763; **2009**, *48*, 3292.
- 3) Okazawa, A.; Watanabe, R.; Nojiri, H.; Nogami, T.; Ishida, T. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1808.