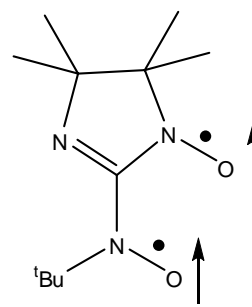


3P042

イミノニトロキシド-ニトロキシド直接連結型基底三重項ジラジカル の D 値の絶対符号決定及び ESR2 量子遷移の研究

(¹阪市大院理、²FIRST) ¹河盛萌子、中澤重顕^{1,2}、杉崎研司¹、豊田和男^{1,2}、塩見大輔^{1,2}、佐藤和信^{1,2}、古井孝宜¹、倉津将人¹、鈴木修一¹、小寄正敏¹、岡田恵次¹、 工位武治^{1,2}

[序]有機磁性体を構築するための分子スピン構成単位として、交換相互作用の比較的大きなイミノニトロキシド-ニトロキシド直接連結型基底三重項ジラジカル **1** が分子設計され、初めて合成された[1]。これまでの研究により交換相互作用 $J = +550$ K、微細構造定数 $|D| = 0.0639$ cm⁻¹、 $|E| = 0.005$ cm⁻¹、 $g_x = 2.0032$ 、 $g_y = 2.0048$ 、 $g_z = 2.0032$ であることが実験的に決められている。これはニトロキシドジラジカル系では最も $|D|$ 値の大きな分子の一つである。この微細構造定数の量子化学的な評価は、スピン-スピン相互作用、スピン軌道相互作用の分子構造との関連で興味もたれる。すでに、スピン-スピン相互作用のみを考慮した量子化学計算結果が報告されているが[2]、我々はスピン軌道相互作用も考慮して量子化学計算を行っており、本討論会の理論のセッションで発表する予定である(講演番号 1E01)。また、この分子は、ゼロ磁場下で超伝導qubitと結合する分子スピンqubitアンサンブルとしても興味もたれており、ルビー(Al₂O₃:Cr³⁺)やダイヤモンドのN-Vセンターをスピンqubitとして超伝導qubitと結合させた研究が報告されるなど[3]、新しい応用を視野に入れた分子スピンデバイスとしてのpilot分子と位置づけられすでに研究が始まっている。



1

本研究では、ジラジカル **1** の D 値の符号を実験的に決定し、量子化学計算による電子構造・分子構造の考察を行った。分子 **1** は、常温でも三重項由来の ESR 信号を与えるが、広範囲の低温領域の ESR 測定において 2 量子遷移の信号が観測される、電子スピン 2 量子遷移の優れた開殻分子系であるので、今回 CW/Pulse-ESR をもちいて、詳細な 2 量子遷移の機構解明の研究を行った。

[実験] CW及び Pulse-ESR 測定は、主としてそれぞれブルカーバイオスピン社製 X バンド ESP 300/350 及び X バンド ESP380 分光装置で行った。

[結果と考察] 図 1 に diethylphthalate に溶かした分子 **1** の室温での ESR スペクトルを示す。異方性の大きな微細構造テンソルが溶液でも平均化されずに三重項由来の ESR 信号が観測されている。 D 値の絶対符号を決定するために 10 K 以下で ESR 測定を行った。 D 値が比較的大きいので X バンド領域のマイクロ波励起エネルギーでも 10 K 以下で三重項 ESR スペクトルの Z 成分の強度が低磁場側と高磁場側でボルツマン分布による寄与の差が現れることが期待される。スペクトルシミュレーションによると 4.2 K で D 値の符号が負の場合、 Z 成分の低磁場側の ESR 強度が高磁場

側の強度に比べて 1.24 倍大きいことが期待された。実測の結果、 D 値が負の場合のシミュレーションスペクトルに近い ESR スペクトルが得られた。したがって分子 1 の D 値の符号は負であると決定した。この結果は微細構造定数の量子化学計算結果とも整合するものである。

143 K の凍結溶媒中での $g = 2$ 付近の ESR スペクトルのマイクロ波パワー依存性を図 2 に示す。マイクロ波パワーを増大するにしたがって二重項不純物由来のシグナルの少し低磁場側に三重項状態の 2 量子遷移が観測された。143 K における、2 量子遷移の強度は近似的にマイクロ波パワーの平方根に比例する。このことは 143 K の比較的高い温度では 2 量子遷移は 2 個のマイクロ波量子の吸収に時間差のある consecutive な機構で起こっていることを示唆する。一方、7.5 K における 2 量子遷移の強度はマイクロ波パワーの平方根に対して 1 次より大きい次数の関数に従って増大する。このことは 7.5 K においては、2 量子の遷移間には時間差のない同時吸収、すなわち simultaneous な機構が支配的であることが示唆される。2 量子遷移確率のマイクロ波パワー依存性も電子スピンニューテーション法で直接観測することができる[4]。ニューテーション法は、本来遷移モーメント分光法であり、遷移モーメントの大きさをニューテーション周波数の大きさとして観測することができるので、マイクロ波入力関数として定量できれば、微細構造定数や分子スピンのミクロナ環境などとの関連を解明できる。ニューテーションによる 2 量子遷移の機構の解明や溶媒効果について当日議論する。

【参考文献】

- [1] S. Suzuki, T. Furui, M. Kuratsu, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15908-15910.
- [2] S.S.R.R. Perumal, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 501, 608-611.
- [3] D.I. Schuster, A.P. Sears, E. Ginossar, L. DiCarlo, L. Frunzio, J.J.L. Morton, H. Wu, G.A.D. Briggs, B.B. Buckley, D.D. Awschalom, and R.J. Schoelkopf, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 140501.
- [4] K. Sato, T. Takui et al., *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **1994**, 43, 280-291.

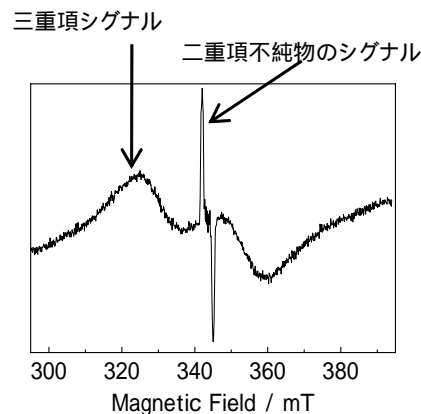


図 1. 分子 1 の溶液 ESR スペクトル

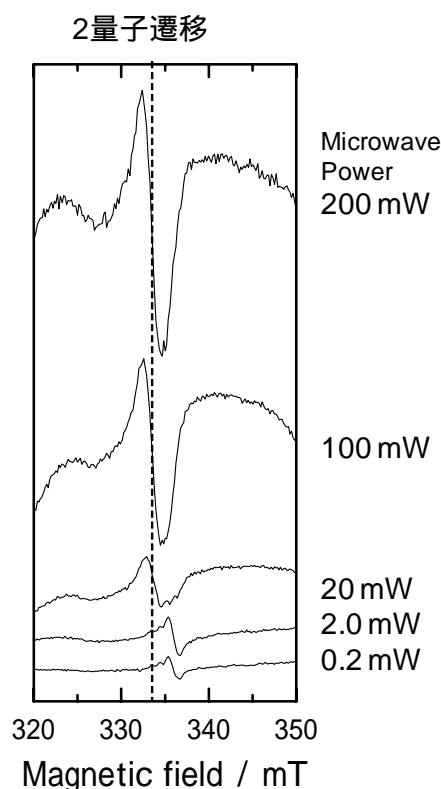


図 2. 143 K での $g = 2$ 付近の ESR スペクトルのマイクロ波パワー依存性