

単分子磁石を目指したニトロキシドラジカル-ランタノイド錯体の 磁性の解明

(電通大院先進理工¹, 東大院総合², 東北大金研³) 村上 里奈¹, 岡澤 厚², 吉居 俊輔³, Michael L. Baker³, 野尻 浩之³, 石田 尚行¹

Magnetic and EPR Studies on Nitroxide Radical-Lanthanoid-Based Single-Molecule Magnets

(The University of Electro-Communications¹, The University of Tokyo², Institute for Materials Research, Tohoku University³) Rina Murakami¹, Atsushi Okazawa², Syunsuke Yoshii³, Michael L. Baker³, Hiroyuki Nojiri³, Takayuki Ishida¹

【序】

4f 軌道に電子を持つランタノイドイオンは、その大きな磁気異方性のために、高保磁力磁性材料に応用されている。しかし、ランタノイドイオンは他の原子との相互作用が小さいという欠点をもつ。これを改善するために、スピン中心で直接配位結合できる有機ラジカルをランタノイドイオンと組み合わせた。¹⁾ これにより、大きな磁気異方性と大きな交換相互作用を取り入れることができる。本研究では有機ラジカルとして、広く知られている 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) を用いた。単分子磁石の開発において 2p-3d, 3d-4f 錯体が用いられることが多いが^{2, 3)}、今回は TEMPO とランタノイドイオン(Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) を組み合わせた 2p-4f 錯体を合成し、その単分子磁石性能や、2p-4f 間の磁気的カップリングを調べた。

【実験】

TEMPO を Ln³⁺(hfac)₃·2H₂O (Ln = Gd, Tb, Dy) と錯形成させ(図 1(左)), [Ln³⁺(hfac)₃(TEMPO)₂] (Ln = Gd, Tb, Dy) を合成した。結晶構造解析結果が図 1(右)である。なお、Gd, Tb, Dy 錯体は全て同形であった。これらの交流磁気測定、磁化測定等を行い、単分子磁石性能を調べた。

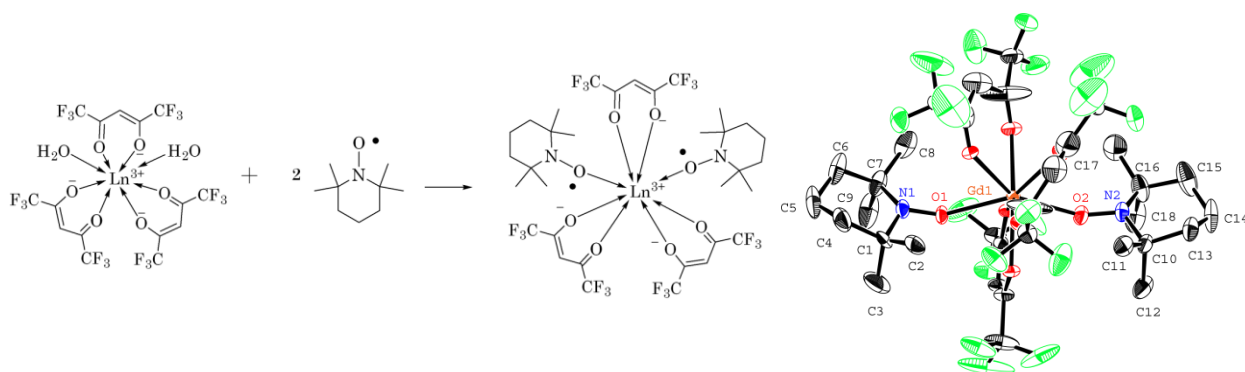


図 1 [Ln³⁺(hfac)₃(TEMPO)₂] (Ln = Gd, Tb, Dy) の合成スキーム(左)と
[Gd³⁺(hfac)₃(TEMPO)₂] の結晶構造(右)

【結果と考察】

図 2 は [Ln³⁺(hfac)₃(TEMPO)₂] (Ln = Tb, Dy) の磁化測定結果である。0.5 K においては、磁気ヒステリシスループは Tb 錯体よりも Dy 錯体の方が顕著である。飽和磁化の値は、反強磁性的カッ

プリングを示唆する。Gd 錯体の SQUID 測定によれば、Gd 錯体においても反強磁性的相互作用が働いていることがわかった。従来から重希土類におけるラジカルとランタノイド間の相互作用は、同符号になることが示唆されており、今回の結果もそれに合致する。

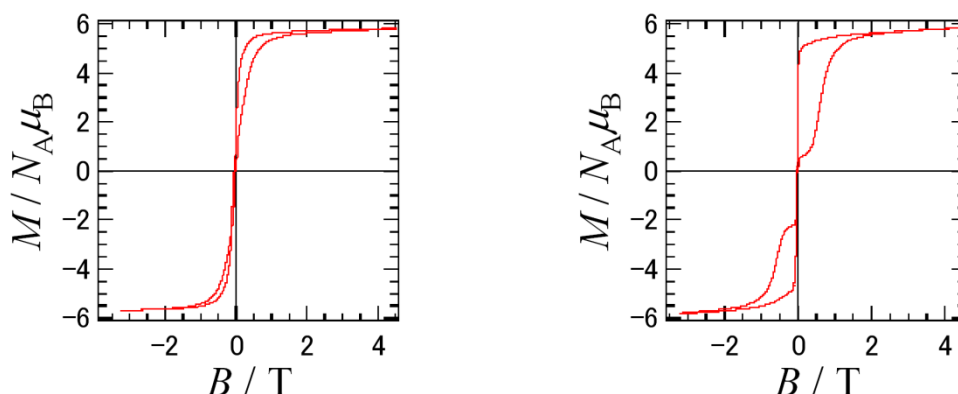


図2 0.5 K, 1.1 T/ms における $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_3(\text{TEMPO})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (左), Dy (右)) の磁化曲線

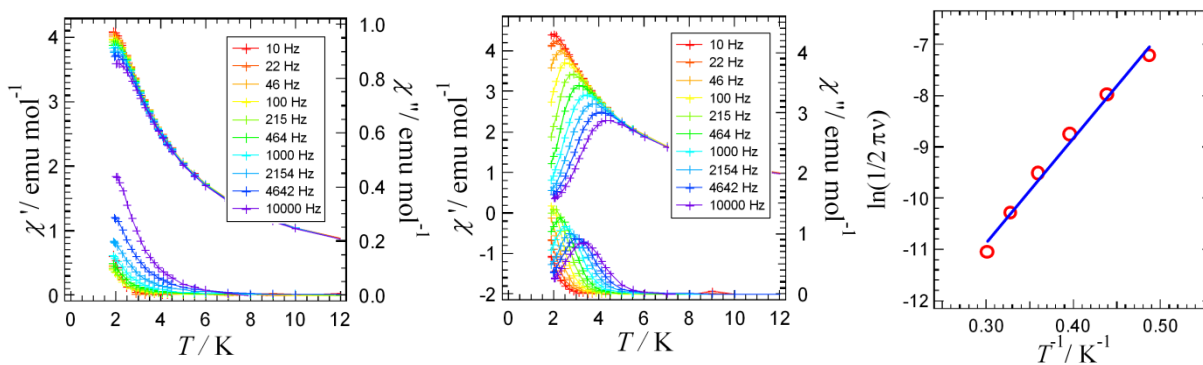


図3 $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_3(\text{TEMPO})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (左), Dy (中)) の交流磁気測定結果と $[\text{Dy}^{3+}(\text{hfac})_3(\text{TEMPO})_2]$ の Arrhenius プロット(右)

外部磁場 1000 Oe で Tb 錯体と Dy 錯体の交流磁化率測定を行なったところ、図 3(左、中)のような結果が得られた。この結果から、Dy 錯体については Arrhenius プロットより、エネルギー障壁の大きさと緩和時間が、それぞれ $\Delta/k_B = 20.4(11) \text{ K}$, $\tau_0 = 4.1 \times 10^{-8} \text{ sec}$ と求められた。また Tb 錯体より Dy 錯体の方が、ブロッキング温度が高いことはヒステリシス測定の結果とよく合う。さらに今後、高周波電子常磁性共鳴 (HF-EPR) 測定を行うことにより、TEMPO とランタノイドイオン間に働く磁気的カップリングの大きさを求め、結晶構造と交換相互作用の関係について検討する。

【参考文献】

- 1) N. Ikegaya et al., *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 82
- 2) F. Mori et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440.
- 3) R. Watanabe et al., *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 2110.