

4P-045

イミノニトロキシド-ニトロキシド基底三重項ジラジカル ESR 二量子遷移のパルス ESR ニューテーション法による研究

(¹阪市大院理、²FIRST) 中澤重顕^{1,2}、¹河盛萌子、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}

Double quantum transitions of ground-state triplet iminonitroxide-nitroxide as studied by pulsed ESR nutation spectroscopy

(¹Osaka City University, ²FIRST) Shigeaki Nakazawa^{1,2}, Moeko Kawamori¹, Kenji Sugisaki¹, Kazuo Toyota^{1,2}, Daisuke Shiomi^{1,2}, Kazunobu Sato^{1,2}, Takanori Furui¹, Masato Kuratsu¹, Shuichi Suzuki¹, Masatoshi Kozaki¹, Keiji Okada¹, Takeji Takui^{1,2}

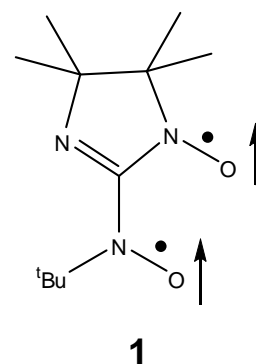
[序]有機磁性体を構築するための分子スピン構成単位として、交換相互作用の比較的大きなイミノニトロキシド-ニトロキシド直接連結型基底三重項ジラジカル **1** が分子設計され、初めて合成された[1]。これまでの研究により交換相互作用 $J=+550\text{K}$ 、微細構造定数 $D = -0.0655\text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.005\text{ cm}^{-1}$ 、 $g_x = 2.0032$ 、 $g_y = 2.0048$ 、 $g_z = 2.0032$ であることが実験的に決められている。これはニトロキシドジラジカル系では 2 番目に $|D|$ 値の大きな分子である。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-軌道相互作用と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い、 -0.0668 cm^{-1} と符号を含め絶対値も実験値によく一致する値を得た。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メモリー qubit アンサンブルとしても興味もたれており、先行研究としてルビー($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)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ている [3]。ジラジカル **1** は、新しい応用を視野に入れた分子スピンドバイスとしての pilot 分子と位置づけられ、単結晶を用いた研究が始まっている。

この系は剛体溶媒中、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 量子遷移の研究において優れた開設分子系であるので、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]



分子 1 は 143 K 以下の凍結溶媒中で $g = 2$ 付近に 2 量子遷移が観測される。図 1 に 50 K での 2 量子遷移強度マイクロ波パワー依存性を示す。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 50 K 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。さらに低い温度では CW-ESR の信号強度は飽和の影響を受けるので飽和に鈍感なパルス ESR 法により 2 量子遷移を調べた。電子スピンニューテーション法は、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な環境などとの関連を解明できる[4]。図 2 に 10 K において、2 量子遷移が観測される磁場でのニューテーション周波数のマイクロ波パワー依存性を示す。ニューテーション周波数はマイクロ波パワーの平方根に比例する依存性が観測された。これは 10 K においても 2 量子遷移は Consecutive な機構で起こっていることを示唆している。より明快で詳細な実験を行うために、NO 基を CO 基に置換した宿主分子の単結晶にビラジカルを磁氣的に希釈した単結晶を現在、育成している。希釈単結晶を用いた 2 量子遷移強度の角度変化やマイクロ波パワー依存性の測定を行い、詳細な解析を当日報告する。

[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.

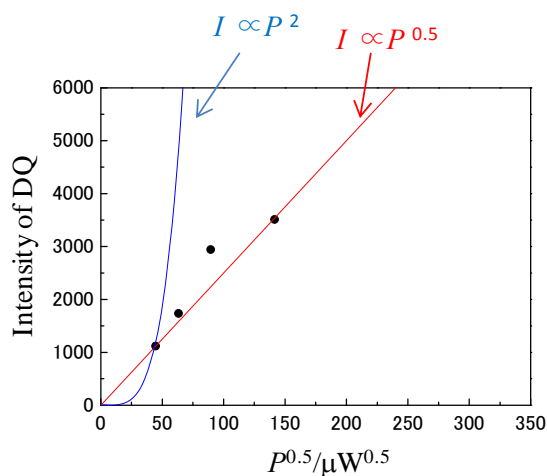


図 1. 50 K での 2 量子遷移強度のマイクロ波パワー依存性

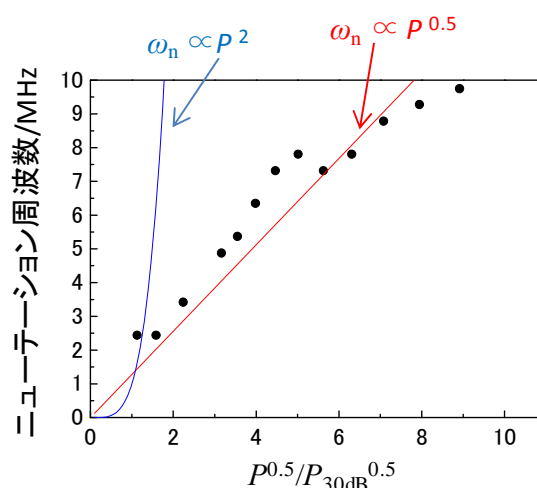


図 2. 10 K における、2 量子遷移が観測される磁場でのニューテーション周波数のマイクロ波パワー依存性