

3C06

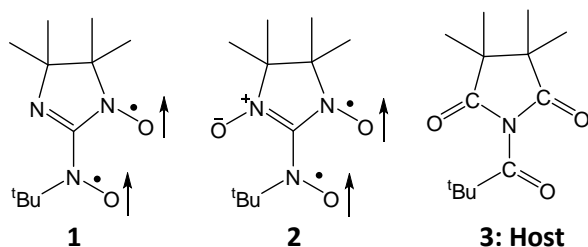
イミノニトロキシド-ニトロキシド基底三重項ジラジカル ESR 二量子遷移のメカニズムの研究

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

A study of the mechanism for double quantum transitions of iminonitroxide-nitroxide in its triplet ground state

(¹Osaka City University, ²FIRST) ○Shigeaki Nakazawa^{1,2}, Moeko Kawamori¹, Kenji Sugisaki¹, Kazuo Toyota^{1,2}, Daisuke Shiomi^{1,2}, Kazunobu Sato^{1,2}, Kosuke Omukai¹, Takanori Furui¹, Masato Kuratsu¹, Shuichi Suzuki¹, Masatoshi Kozaki¹, Keiji Okada¹, Takeji Takui^{1,2}

[序] 交換相互作用を大きくするために2つのニトロキシド基を直接連結させた基底三重項ジラジカル **1** 及び **2** が合成された[1]。これらは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設計され、交換相互作用は、ジラジカル **1** は+550 K、ジラジカル **2** は+390 K であった。また、



ジラジカル **1** はニトロキシド系ジラジカル基底三重項分子としては最も大きな D 値を持っている。剛体溶媒中での研究から、ジラジカル **1** は微細構造定数 $D=0.0655$ cm^{-1} 、 $E=0.005$ cm^{-1} 、 g テンソル $g_x=2.0032$ 、 $g_y=2.0048$ 、 $g_z=2.0032$ 、ジラジカル **2** では $|D|=0.0250$ cm^{-1} 、 $|E|=0.0016$ cm^{-1} 、 $g_x=2.0070$ 、 $g_y=2.0023$ 、 $g_z=2.0041$ であることが実験的に決められている。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]、実験値を説明できていなかった。我々はスピン-軌道相互作用も考慮して量子化学計算することによって実験値をよく説明することができた。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 qubit アンサンブルとしても興味もたれており、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 として超伝導磁束 qubit と結合させた研究が報告されているなど、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。超伝導磁束 Qubit は 50 mK 程度で動作させるが、この温度で分子電子スピン Qubit の量子情報を初期化させるため、 D 値が 3 GHz 程度以上のものが必要である。超伝導磁束 Qubit との結合系の実験ではスピン qubit の濃度を制御できる、ジラジカルを反磁性結晶 (**3**) 格子中に希釈させた単結晶をもちいる。

本研究では、超伝導磁束 Qubit との結合系の実験を行う前に、希釈単結晶系ジラジカル **1**、**2** の電子スピン状態、スピン物性を詳細に解明することを目的とした。希釈単結晶中でのジラジカル **1**、**2** の微細構造テンソルの決定をおこなった。ジラジカル **1**、**2** は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、電子スピ

ン2量子遷移研究にとっても優れた開殻分子系であるので、剛体溶媒および希釈単結晶系において、CW/Pulse ESR をもちいた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、ブルカー・バイオスピン社製XバンドESP300/350、ESP380、QバンドE500分光装置で行った。

[結果と考察]希釈単結晶のESRスペクトルの角度変化から微細構造テンソルの決定を試みたが、反磁性ホスト結晶(3)の晶系(trigonal)の反映によるサイトスプリッティングによってスペクトルが複雑になり微細構造テンソルの精確な決定が困難であったため、希釈単結晶をすりつぶし、粉末状態のスペクトルのカノニカルピークから微細構造定数を決定した。ジラジカル1の粉末状態のESRスペクトルは微細構造定数の異なる2組(A, B)のスピンハミルトニアンパラメーターによって再現することができた。室温における微細構造定数は、A: $|D|=0.0618\text{ cm}^{-1}$, $|E|=0.0085\text{ cm}^{-1}$, B: $|D|=0.058\text{ cm}^{-1}$, $|E|=0.008\text{ cm}^{-1}$ であった。また、温度の低下とともにスペクトルは可逆変化し、微細構造定数は

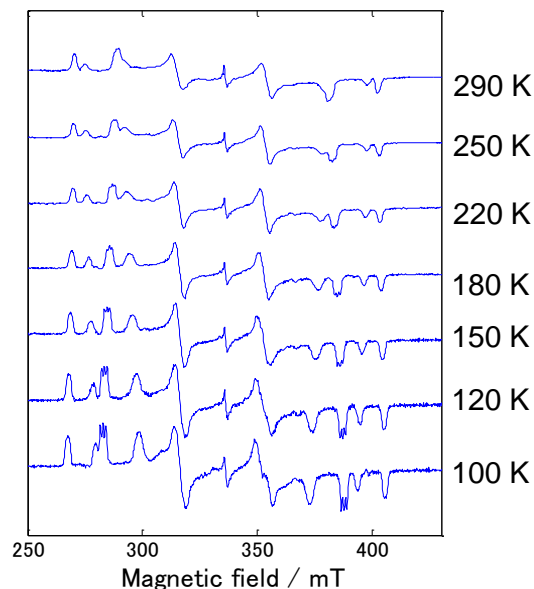


図1 ジラジカル1の粉末状態のESRスペクトルの温度可逆変化

変化した(図1)。ジラジカル1の分子構造はホスト分子骨格との差異によりホスト結晶中では立体構造の異なる主コンフォーマーが2種類存在し、温度に依存してコンフォーマーションが変化する。ジラジカル2に関しては1組のスピンハミルトニアンで粉末状態のESRスペクトルを再現でき、温度による変化は小さかった。室温での微細構造定数は $|D|=0.0182\text{ cm}^{-1}$, $|E|=0.0024\text{ cm}^{-1}$ であった。

ジラジカル1は凍結溶液中で2量子遷移が観測された。50 Kの凍結溶媒中での $g=2$ 付近の2量子遷移のESRスペクトルのマイクロ波パワー依存性の測定から、ジラジカル1の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とがわかった。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が連続的に吸収されるconsecutiveな機構で起こっていることを示唆する。より低い温度では信号強度に飽和の効果が現れるので、飽和の効果を受けにくいパルスESRによる実験を行った。ニューテーション法は遷移モーメント分光法であり、ニューテーション周波数のマイクロ波パワー依存性から2量子遷移の機構についての情報が得られる[3]。希釈単結晶においても2量子遷移が観測された。当日詳細について述べる。

[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] K. Sato, T. Takui et al., *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **1994**, 43, 280-291.

アクセプター性分子 tdapO_2 のラジカルアニオン塩
 および遷移金属錯体の結晶構造と磁性

(名大・物質国際研) ○珠玖良昭、水津理恵、阿波賀邦夫

Crystal structures and magnetic properties of radical anion salts and transition metal complexes of an electron acceptor molecule tdapO_2

(RCMS, Nagoya Univ.) ○Yoshiaki Shuku, Rie Suizu, Kunio Awaga

【序】分子性の伝導体・磁性体の歴史は古く、低次元的な物性、超伝導や強磁性など様々な特性が見出されてきた。ラジカル化合物は、不対電子がキャリアとスピン両方の性質を持つことから注目を集めている。この中で、 $\text{TCNE}^{\cdot-}$ 、 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ や $\text{DCNQI}^{\cdot-}$ といったラジカルアニオンの塩では、 π - π 相互作用と金属イオンへの配位結合により三次元的なネットワーク構造を有するものが多く見つかっている。特に TCNE は室温で強磁性体となる $\text{V}\cdot\text{TCNE}$ [1]をはじめ多くの磁気秩序を示すラジカルアニオン錯体が報告されており、配位能を有するラジカルアニオン化合物が分子磁性体を構築するうえで有用なビルディングブロックであることを示している。そこで、我々はフェナントロリン骨格にチアジアゾールジオキシド部位を導入した[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline 1,1-dioxide (1,10- tdapO_2) [2] および [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][4,7]phenanthroline 1,1-dioxide (4,7- tdapO_2) を、配位能を有する電子アクセプター性分子として設計し、合成を行った。本講演では、1,10- tdapO_2 、4,7- tdapO_2 のラジカルアニオンの塩および遷移金属錯体の構造と磁性について報告する。

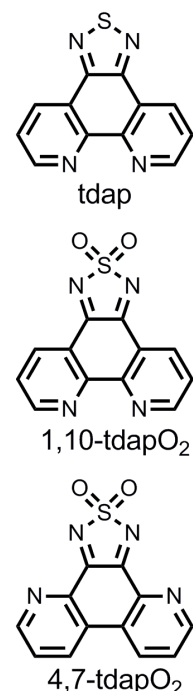
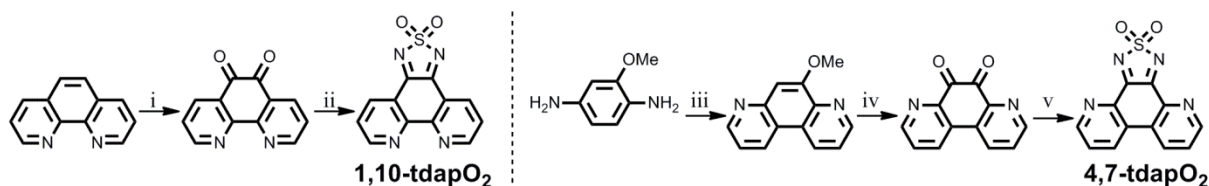


図1、分子構造

【配位子の合成と電子構造】1,10- tdapO_2 、4,7- tdapO_2 は、文献の方法[3]に従い合成したジケトンのスルファミドと脱水縮合することにより得られた(スキーム1)。いずれの分子もフェナントロリンおよびチアジアゾールジオキシド部位における配位能が期待される。電気化学測定から還元電位は類似の骨格を有する tdap (図1) と比べ低く、チアジアゾールジオキシド部位の導入により良好な電子アクセプター性を持つことが分かった(図2)。溶液の EPR 測定から還元種は分子全体に非局在化した不対電子を有することを明らかにした。



スキーム1、1,10- tdapO_2 および 4,7- tdapO_2 の合成。(i) $\text{KBr}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, (ii) sulfamide/ EtOH , (iii) glycerol/3-nitrobenzenesulfonic acid/ H_2SO_4 , (iv) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, (v) sulfamide/ EtOH

【ラジカルアニオン塩と錯体】本研究では、還元剤を用いた化学的な還元および電気化学的な還元によってラジカルアニオン塩および遷移金属錯体の合成を行い、それらの単結晶構造解析と磁気測定を行った。

1,10-tdapO₂ のラジカルアニオン塩の結晶構造は、 π - π 相互作用による一次元的な積層構造に加え、1,10-フェナントロリン、チアジアゾールジオキsid両部位における配位結合もしくは水素結合を介したネットワーク構造を形成していた。1,10-tdapO₂ のラジカルアニオン塩の磁化率の温度依存性から、不對電子間に働く交換相互作用は、 $J/k_B = 24$ K から $J/k_B = -310$ K と様々であった (図3)。

1,10-tdapO₂ ラジカルアニオンの遷移金属錯体 $[M(1,10\text{-tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) の結晶構造は、中心金属の異なるすべての錯体において同形であった。例として図4に鉄錯体の分子構造を示す。結晶構造から錯体は電気的に中性であり、3つの1,10-tdapO₂ 配位子のうち、2つがラジカルアニオン (1および1')、残りの1つが中性 (2) であった。これらのことから、結晶構造解析を行った123 Kにおいて、錯体上で電荷が局在した $[M^{2+}(1,10\text{-tdapO}_2^{\cdot-})_2(1,10\text{-tdapO}_2^0)]$ であることを明らかにした。これらの磁化率の温度依存性は、スピン間に反強磁性的な相互作用が働いたキュリーワイス的な挙動を示した。その中で、鉄錯体において図4に示したように昇温過程と降温過程にヒステリシスが見られた。

さらに、現在 4,7-tdapO₂ の錯体の合成も行っており、当日は1,10-tdapO₂ のラジカルアニオン塩および遷移金属錯体の構造と磁性と併せて報告する。

[1] J. M. Manriquez, G. T. Tee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **252**, 1415-1417 (1993).

[2] Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **50**, 11859-11861 (2011).

[3] a) M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **65**, 1006-1011 (1992) b) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Dalton Trans.*, 1060-1072 (2006)

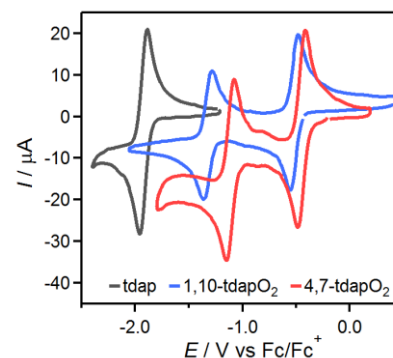


図2、tdap, 1,10-tdapO₂, 4,7-tdapO₂ の CV

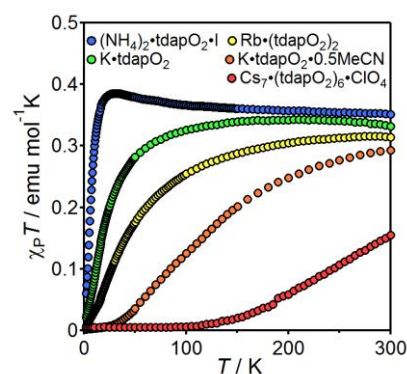


図3、1,10-tdapO₂ 塩の磁化率の温度依存性

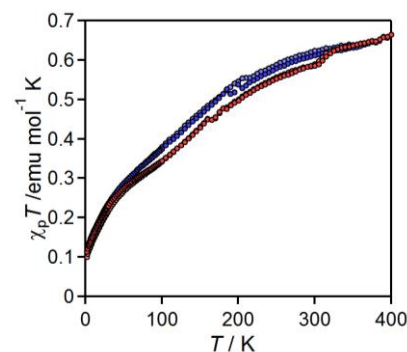
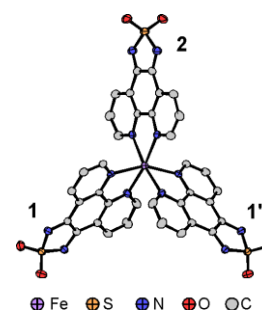


図4、 $[\text{Fe}(1,10\text{-tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子構造と磁化率の温度依存性

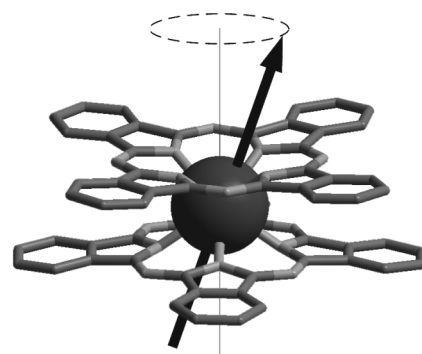
希土類単分子磁石の励起状態における分子内磁気相互作用

(阪大院・理) ○石川 直人

Intramolecular magnetic interaction in excited states of lanthanide single-molecule magnets

(Osaka Univ.) ○Naoto Ishikawa

[序] 希土類イオンの持つ 4f 電子系は強い局在性と全角運動量 J による高い多重度を有する点で、d 電子系や π 電子系とは異なる特徴を有する。このような特徴にもかかわらず、最近まで分子磁性の分野では 4f 電子系はそれほど注目されていなかった。我々は 2003 年にフタロシアニン二層型希土類錯体が 4f 電子系化合物として初めていわゆる単分子磁石として挙動することを見出した¹(右図)。この化合物は単一の希土類金属イオン(Tb, Dy, Ho)のみを磁性中心として有し、d ブロック金属クラスター型の単分子磁石とは全く異なる機能発

希土類単分子磁石 (Pc₂Tb)

現機構を持っている。中心金属が Tb³⁺の場合(Pc₂Tb)の場合、 $J = 6$ 基底多重項のうちの $M_J = \pm 6$ (M_J は J の4回対称軸への射影)が強く安定化し、Ising 型の磁気異方性を有する。この化合物のブロッキング温度(10^3 Hz 交流磁場における χ'' が極大となる温度)は 50K 以上に達し、現在もこれを超える単分子磁石はない。この化合物の発見以後、多くの希土類錯体ベースの単分子磁石が報告されている。また最近では「スピントロニクス」や「量子素子」としての応用に向けた研究が、複数の研究グループにより展開されている。しかし、配位子 π 電子系に存在する伝導電子スピンと希土類イオンの 4f スピンとの相互作用の定量的評価は途上にあり、基礎科学的な観点からも課題も多い。

この希土類単分子磁石の配位子に用いられているフタロシアニンは環状 π 共役系を持っており、HOMO-LUMO 遷移が 15000cm^{-1} 付近に観測される。この励起状態は縮重しており、軌道角運動量による磁気モーメントを持つ。この磁気モーメントの存在は磁気円二色性分光法(MCD)により観測することができる。この磁気モーメントと4f電子系の磁気モーメントは何らかの相互作用を持つことが予想される。本研究はこの相互作用の定量とその本質的解明を行うことを目的とし、配位子(π , π^*)励起状態の MCD の温度および磁場依存性の測定を行う。この測定・解析を、一連の希土類イオン(4f¹~4f¹³)をもつ同構造錯体について行った。本発表では特に Tb イオンの場合について述べ、引き続き発表で他のイオンについての報告を行う。

[実験] 磁気円二色性分光測定は Oxford 社 SM4000 型 Spectromag を組み込んだ日本分光社製

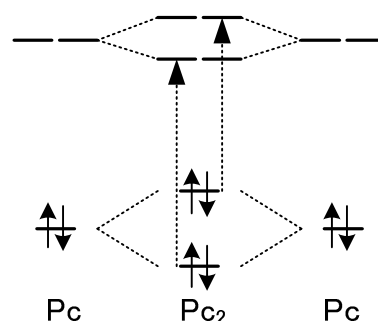
¹ Ishikawa et.al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 8694-8695

J-720 円二色性分散計により行った。測定試料 $\text{Pc}_2\text{Ln}^- \text{TBA}^+$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Y}$; $\text{TBA} = \text{tetrabutylammonium}$)は PMMA にドープし、分光測定に供した。

【結果と考察】

(1) Y 錯体 ($\text{Pc}_2\text{Y}^- \text{TBA}^+$)

配位子励起状態に関する情報が得るため、4f 電子をもたない同構造 Y 錯体について測定を行った。14000 – 17000 cm^{-1} 付近には主に 2 つの吸収帯 (低エネルギー側: Q_L 帯、高エネルギー側 Q_H 帯) が観測される。これらの励起状態は二つの許容励起配置 (右図) の配置間相互作用により現れ、高エネルギー側の吸収帯の強度がより大きい。それぞれの吸収帯の MCD を磁場 1T にて測定したところ、100K から 1.5K の温度範囲で線形、強度ともにほぼ不変であった。また、1.5K において、磁場 1T ~ 7T までの測定で、MCD 強度は磁場に比例していた。 Q_L 帯、 Q_H 帯に対応する励起状態の磁気モーメントはそれぞれ $\mathcal{A}_1/\mathcal{D}_0 = 1.7$ 、 $\mathcal{A}_1/\mathcal{D}_0 = 1.5$ (ともに Bohr 磁子単位) と見積もられた。



(2) Tb 錯体 ($\text{Pc}_2\text{Tb}^- \text{TBA}^+$)

100K から 1.5K の温度範囲で MCD (磁場 1T) の強度が低温で増大する現象が観測された (図 1)。1.5K の $\mathcal{A}_1/\mathcal{D}_0$ 値は 100K の値のそれぞれ 2.9 倍、3.8 倍となった (図 2)。この結果は以下のように解釈できる。4f 電子系の最低副準位を $M_J = \pm 6$ 、(π, π^*) 状態の二つの副準位を $M_L = \pm 1$ と書くと、基底状態は $|M_J\rangle = |\pm 6\rangle$ 、励起状態は $|M_J, M_L\rangle = |\pm 6, \pm 1\rangle$ と書ける。可能な電子遷移は $|-6\rangle \rightarrow |-6, \pm 1\rangle$ と $|6\rangle \rightarrow |6, \pm 1\rangle$ である。つまり配位子の励起により、4f 電子系の M_J は変化しない。磁場下では、 $|-6\rangle$ が安定化するため、低温になるほど前者の電子遷移の寄与が大きくなる。もし、 J と L が強磁性的に相互作用し、 M_J と M_L の同符号の組み合わせが安定化、異符号で不安定化するならば、 $|-6, \pm 1\rangle$ の磁場下での分裂は増大し、低温になるほど観測される $\mathcal{A}_1/\mathcal{D}_0$ は大きくなる。これは、(π, π^*) 励起状態の角運動量と 4f 電子の角運動量が磁氣的に相互作用することを示している。本研究により、希土類単分子磁石 Pc_2Tb^- における、これら二つの角運動量が強磁性的に相互作用することが初めて明らかになった。

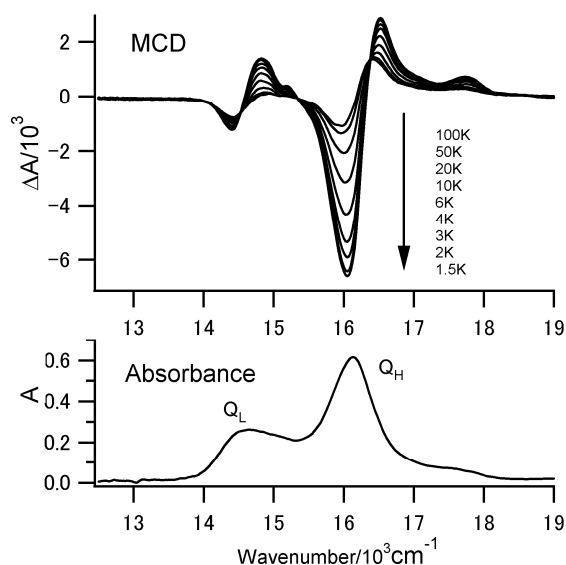


図 1 上: MCD (磁場 1T) の温度変化、下: 吸収スペクトル

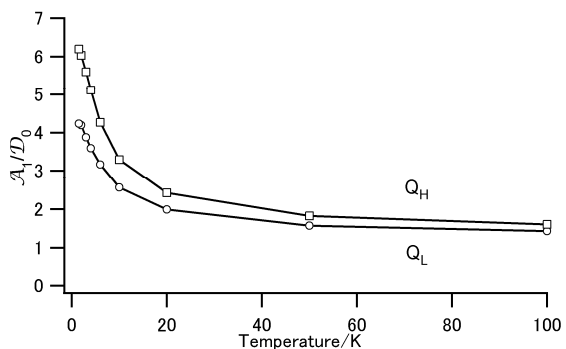


図 2 $\mathcal{A}_1/\mathcal{D}_0$ 値の温度変化

フタロシアニン二層型希土類錯体及び単分子磁石の
励起状態における $f - \pi$ 相互作用

(阪大院・理) ○男澤秀明, 小林俊哉, 松岡亮太, 冬広明, 福田貴光, 石川直人

$f - \pi$ interaction in excited states of phthalocyanine double-decker lanthanide
complexes and single-molecule magnets

(Osaka Univ.) ○Hideaki Ozawa, Toshiya Kobayashi, Ryota Matsuoka, Akira Fuyuhiro,
Takamitsu Fukuda, Naoto Ishikawa

[序] フタロシアニン二層型希土類錯体は二つのフタロシアニン(Pc)環と一つの希土類イオンから構成され、配位子 π 電子系、希土類 4f 電子系の二つの特徴的な電子系をもつ。近赤外-可視-紫外領域にわたって観測される (π, π^*) 励起状態¹や、多段階酸化還元は π 電子系の存在に起因している。一方、4f 電子系からは単分子磁石挙動²や磁気異方性³などの特徴的な磁性が生じる。

Pc 環は非縮重の HOMO と、二重縮重した LUMO を持ち、Q 帯と呼ばれる HOMO-LUMO (π, π^*) 電子遷移が 15000cm^{-1} 付近に観測される。二層型錯体においては、二つの Pc 環の間の相互作用により HOMO、LUMO がそれぞれ結合性対、反結合性対を形成する。二層型錯体 Pc_2Ln^- の Q 帯領域には二つの吸収帯が観測されるが、それらは(結合性 HOMO → 結合性 LUMO) 励起配置、および(非結合性 HOMO → 非結合性 LUMO) 配置の配置間相互作用により現れる二つの許容励起状態に対応する。どちらも二重に縮重しており、軌道角運動量に基づく磁気モーメントを持つため、磁場下で分裂する。この磁気モーメントは磁気円二色性分光法(MCD)により検出・定量することができる。

Pc 二層型希土類錯体は光励起により、配位子軌道角運動量と 4f 電子系の角運動量が共存する興味深い状態を形成する。これまでこの配位子励起状態の磁気モーメントと希土類イオンの 4f 電子の磁気モーメントの間の相互作用についての研究は行われていなかった。本研究はこの相互作用の定量とその本質的解明を行うことを目的とし、配位子 (π, π^*) 励起状態の MCD の温度および磁場依存性の測定を行う。この測定・解析を、一連の希土類イオン ($4f^7 \sim 4f^{13}$) をもつ同構造錯体について行った。本発表では主に等方的および容易面型磁気異方性を持つ 4f 電子系について報告する。

[実験] 磁気円二色性分光測定は Oxford 社 SM4000 型 Spectromag を組み込んだ日本分光社製 J-720 円二色性分散計により行った。測定試料 $\text{Pc}_2\text{Ln}^- \text{TBA}^+$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$; $\text{TBA} = \text{tetrabutylammonium}$) は PMMA にドープし、分光測定に供した。

[結果と考察]

(1) Gd 錯体 ($\text{Pc}_2\text{Gd}^- \text{TBA}^+$)

この系は f^7 電子系 ($^8\text{S}_{7/2}$) をもち、配位子場による分裂が 0.5cm^{-1} 程度と、他の f^n 電子系 ($n \neq 7$) に比

¹ (a) Ishikawa, N.; Ohno, O.; Kaizu, Y.; Kobayashi, H., *J. Phys. Chem.*, **1992**, V96 N22, 8832-8839. (b) Ishikawa, N.; Ohno, O.; Kaizu, Y., *J. Phys. Chem.*, **1993**, V97, N5, 1004-1010.

² Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694-8695.

³ Ishikawa, N.; Sugita, M.; Okubo, T.; Tanaka, N.; Iino, T.; Kaizu, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2440-2446.

べ 1/1000 程度の大きさでしかない⁴。よって、この錯体の磁気異方性は等方的とみなせる。

他の同構造錯体の場合と同様に 14000 – 17000 cm^{-1} 付近に 2 つの吸収帯 (低エネルギー側: Q_L 帯、高エネルギー側 Q_H 帯) が観測される。それぞれの吸収帯の MCD を 100K から 1.5K の温度範囲で測定したところ、低温で強度が増大する現象が観測された (図 1)。 Q_L 帯、 Q_H 帯に対応する励起状態の磁気モーメントは 100K ではそれぞれ $A_1/D_0 = 1.25$ 、 $A_1/D_0 = 1.72$ (ともに Bohr 磁子単位) であり、これは f 電子をもたない同構造 Pc_2Y の値と同様であった。1.5K ではそれぞれ 2.8 倍、1.2 倍に増大した。(図 2 上)

(2) Er 錯体 ($\text{Pc}_2\text{Er}^- \text{TBA}^+$)

f^1 電子系 ($J = 15/2$) を持つこの系の最低副準位は $M_J = \pm 1/2$ であり (M_J は J の 4 回対称軸への射影)、角運動量ベクトルの方向は Pc 面方向を向いている。すなわち容易面型磁気異方性を持つ。この錯体では

MCD 強度の温度変化は Tb, Gd の系に比べて小さく、低温になるほど Q_L 帯の MCD 強度が減少する傾向が見られた。(図 2 中)。

(3) Tm 錯体 ($\text{Pc}_2\text{Tm}^- \text{TBA}^+$)

f^2 電子系 ($J = 6$) を持つこの系の最低副準位は $M_J = \pm 1, 0$ であり、Er 錯体と同様に角運動量ベクトルの方向は Pc 面方向を向いている。この錯体の MCD 強度の温度変化も小さく、低温になるにしたがい Q_L 帯の MCD 強度がわずかに減少する傾向が見られた。(図 2 下)。

容易面型異方性を持つ Er 錯体、Tm 錯体では、容易軸型 Tb 錯体や等方的 Gd 錯体とは異なる温度依存性が観測された。これは以下のように解釈できる。4f 電子系の磁気モーメントは主に Pc 面内方向を向き、一方 (π, π^*) 状態の軌道角運動量磁気モーメントはそれに直交している。もし、相互作用が磁気双極子-磁気双極子型であれば、磁気モーメントの直交した成分間の相互作用はゼロになり、Er、Tm の場合がそれにあたる。本研究では初めて (π, π^*) 励起状態の角運動量と 4f 電子の角運動量が磁氣的に相互作用することを明らかにした。容易面型異方性を持つ錯体では、これら二つの角運動量の相互作用が極小となることが明らかになった。

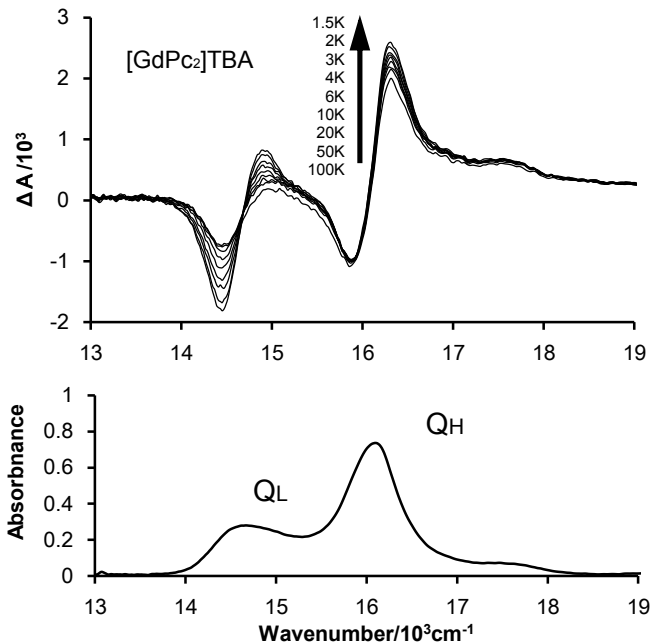


図 1 上: MCD (磁場 1T) の温度変化、下: 吸収スペクトル

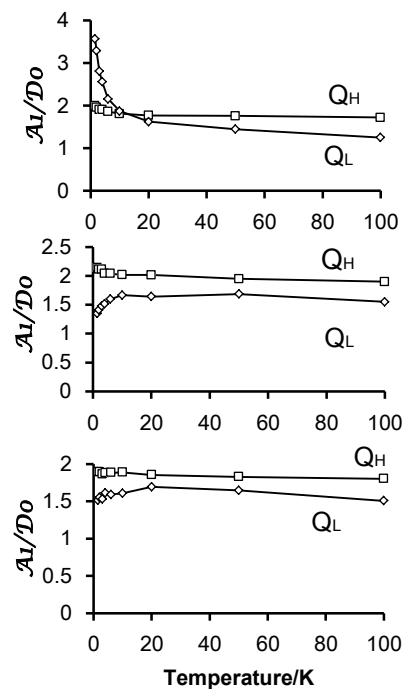


図 2 A_1/D_0 値の温度変化
上 Gd 中 Er 下 Tm

⁴ Ishikawa, N.; Tanaka, N.; Kaizu, Y., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2181-2184

ダブルデッカー型フタロシアニン Tb(III)錯体の 構造および電子状態に関する理論的研究

(阪大院理¹・東北大院理²・JST CREST³)○北河康隆^{1,3}・吉村翔平¹・加藤恵一^{2,3}・
川上貴資¹・山中秀介¹・山下正廣^{2,3}・奥村光隆¹

Theoretical studies on structure and electronic structure of double-decker Tb(III)-phthalocyanine complex.

(Osaka Univ.¹, Tohoku Univ.², JST CREST³)

○Yasutaka Kitagawa^{1,3}, Shohei Yoshimura¹, Keiichi Katoh^{2,3}, Takashi Kawakami¹,
Shusuke Yamanaka¹, Masahiro Yamashita^{2,3}, Mitsutaka Okumura¹

【序】 デバイスの微細化は年々進んでおり、例えば近年発売された Intel の Haswell は 22nm プロセスまできている。他方、その限界は近づいていると考えられており、そのような背景から分子デバイスの実現が期待されている。磁性分子は高密度記憶デバイスの観点から注目を集めており、なかでも負の磁気異方性パラメータ (D) 値をもつ単分子磁石はそのもっとも有力な候補である。一般的な SMM では分子のスピサイズを S とすると、スピが反転する転移温度は DS^2 に比例する為に、大きな D あるいは S を有する系が望ましい。ランタノイド三価イオンを内包するダブルデッカー型フタロシアニン錯体 (LnPc_2^- , $\text{Ln}=\text{Tb(III)}$, Y(III)) が SMM としての振る舞いを示すことを 2003 年に石川らが報告して以来¹、多くの類似錯体が報告されてきた。ランタノイド系列の希土類イオンは f 電子による大きな $J(L+S)$ を有することから高いブロッキング温度が期待され、Tb(III) に関しては、 $J=\pm 6$ と ± 5 の大きなエネルギー差が遅い磁化緩和速度の理由とも考えられている¹。このような理由から本研究では Tb(III) の TbPc_2^- 錯体に注目する。 TbPc_2^- の X 線構造解析結果は CSD に 2 例報告されているが、いずれの場合も 2 つのフタロシアニンは歪み、反った構造であった (図 1(A), (B))。また近年、アニオン錯体 (TbPc_2^-) に加え、加藤・山下らは中性分子 (LnPc_2 , $\text{Ln}=\text{Tb(III)}$, Y(III)) の合成・構造解析を報告している²。興味深いことに、本錯体の 2 つのフタロシアニンは対称で平行に配置している (図 1(C))。分子構造は磁性にもっとも重要な因子のひとつであるため、本研究では TbPc_2^- (中性/アニオン) の分子構造を理論計算により最適化し、安定構造を見積もるとともに、電子およびスピ状態を議論した。

【計算手法】 本系では π 電子を多く有するフタロシアニン同士が面間距離約 2.8~2.9Å で接することから、分散力が重要となることが予測される。通常密度汎関数法では分散力の取り込みは弱いとされていることから、これを経験的パラメータとして含んだ、B3LYP-D を使用した。比較の為に、

B3LYP による計算も行った。基底関数としては Tb には Dolg らの Stuttgart ECP を使用し、他の元素には 6-31G* を使用した。

【結果】 構造最適化結果を図 1(D)、(E) に示す。(D) が B3LYP で最適化したもの、(E) が B3LYP-D で最適化したものである。一見して分かるように、B3LYP 構造はフタロシアンニンが大きく反り上がっているが、B3LYP-D 構造では平行に保たれている。例えば、(D) では A-C 間距離が 1.463Å であるが、(E) では 0.262Å である。この結果は TbPc_2 構造における分散力の重要性を示している。(D)、(E) ともにアニオンで構造最適化を行ったが、実験 (A)、(B) とは異なった結果となった。次いで同様に、B3LYP-D 法で中性分子を計算したところ、加藤らの実験結果と良く一致した。以上の結果は、B3LYP-D 計算は分子の構造を良く記述できていることを示すとともに、(A)、(B) のアニオン種における X 線構造のゆがみは、何らかの要因が作用している可能性が示唆された³。得られた構造での電子状態を調べたところ、フロンティア軌道は Pc の軌道からなり、その性質を良く反映していることが示された。その他、磁気的性質などは当日報告する。

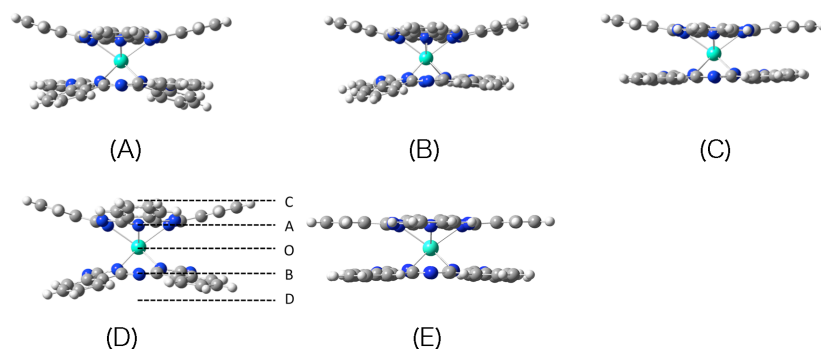


図 1 TbPc_2 の分子構造。(A) Loosli ら(アニオン)、(B)Branzoli ら(アニオン)、(C)加藤ら(中性)、(D) B3LYP 構造(アニオン)、(E) B3LYP-D 構造(アニオン)

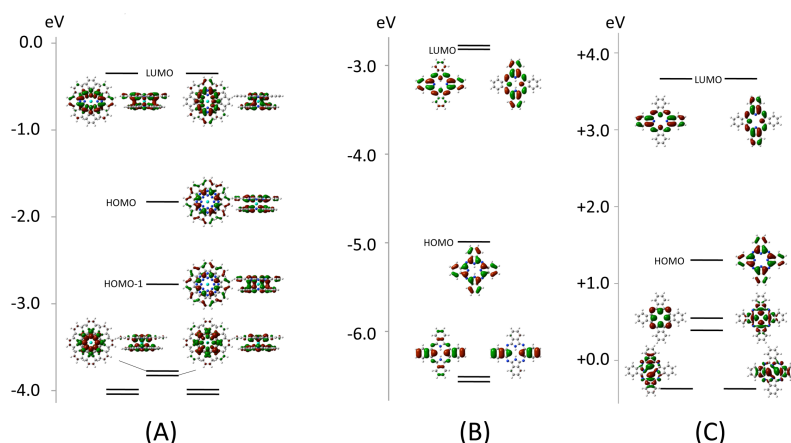


図 2 (A) TbPc_2^- 、(B) PcH_2 、(C) Pc^{2-} のフロンティア軌道

References

1. N. Ishikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8694; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 11265.
2. K. Katoh, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9967.
3. Y. Kitagawa *et al.*, *Mol. Phys. in press*. DOI:10.1080/00268976.2013.825341