

3C06

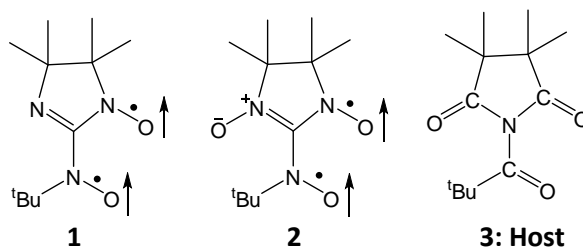
イミノニトロキシド-ニトロキシド基底三重項ジラジカル ESR 二量子遷移のメカニズムの研究

(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・バイオスピソ社製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)のスピソ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

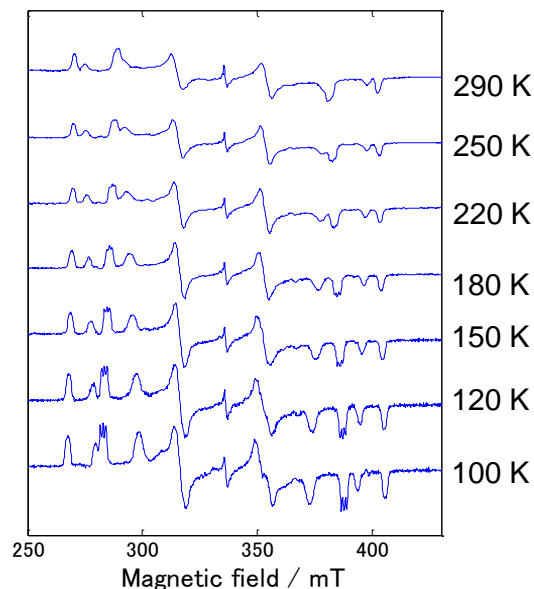


図1 ジラジカル1の粉末状態のESRスペクトルの温度可逆変化

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組のスピソ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.