

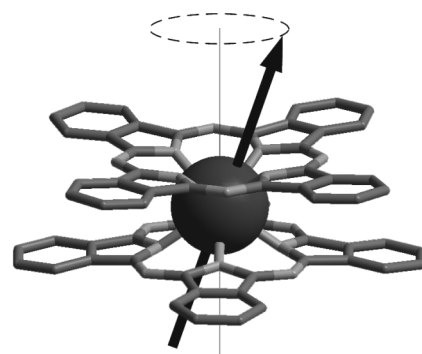
希土類単分子磁石の励起状態における分子内磁気相互作用

(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

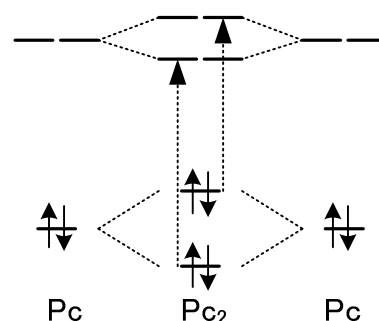
¹ Ishikawa et.al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 8694-8695

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。

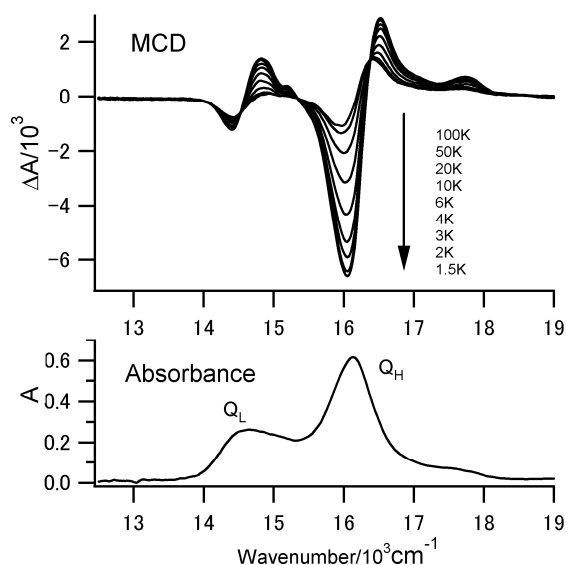


図 1 上: MCD (磁場 1T) の温度変化、下: 吸収スペクトル

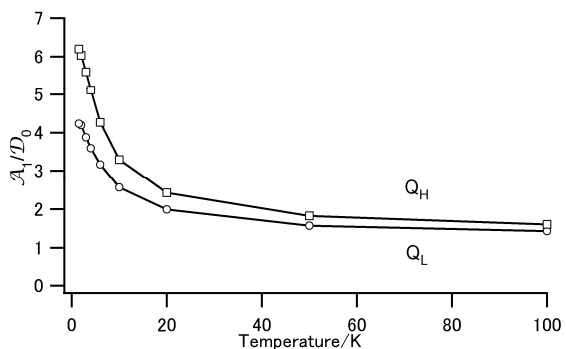


図 2 $\mathcal{A}_1/\mathcal{D}_0$ 値の温度変化