

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 Fuyuhira,  
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  $\pi$  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 ( $\pi, \pi^*$ ) 励起状態<sup>1</sup>や、多段階酸化還元は  $\pi$  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<sup>2</sup>や磁気異方性<sup>3</sup>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 ( $\pi, \pi^*$ ) 電子遷移が  $15000\text{cm}^{-1}$  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  $\text{Pc}_2\text{Ln}^-$  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 ( $\pi, \pi^*$ ) 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  $\text{Pc}_2\text{Ln}^- \text{TBA}^+$  (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; TBA = 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 ( $^8S_{7/2}$ ) をもち、配位子場による分裂が  $0.5\text{cm}^{-1}$  程度と、他の  $f^n$  電子系 ( $n \neq 7$ ) に比

<sup>1</sup> (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.

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

<sup>3</sup> 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<sup>4</sup>。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 $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{Pc}_2\text{Y}$  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 ( $\pi, \pi^*$ ) 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 ( $\pi, \pi^*$ ) 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。

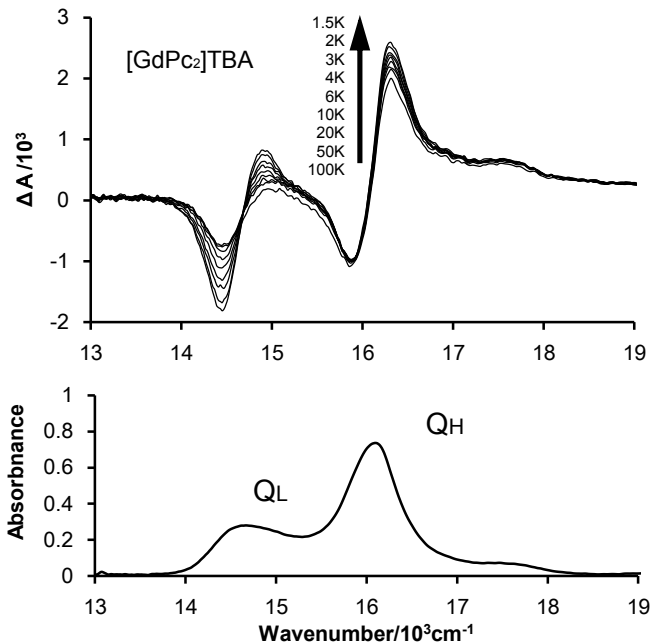


図 1 上: MCD (磁場 1T) の温度変化、下: 吸収スペクトル

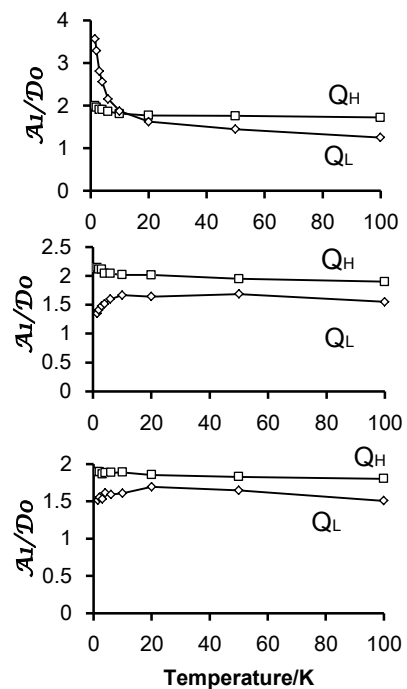


図 2  $A_1/D_0$  値の温度変化  
上 Gd 中 Er 下 Tm

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