

## 4P051

### ポルフィリン二層型希土類単分子磁石の励起状態における $f - \pi$ 相互作用

(阪大院・理) ○中江 雄大, 冬広 明, 福田 貴光, 石川 直人

### $f-\pi$ interaction in excited states of porphyrin double-decker lanthanide single-molecule magnets

(Graduate School of Science, Osaka Univ.)

○Yudai Nakae, Akira Fuyuhiko, Takamitsu Fukuda, Naoto Ishikawa

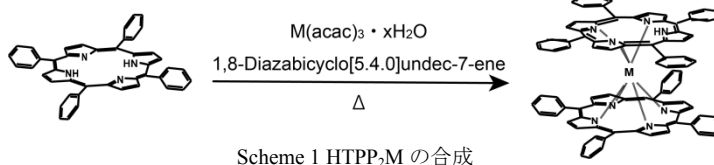
#### 【序】

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し、配位子場下に置かれることで様々な磁気異方性が生じる。石川らは正方逆プリズム型配位子場をもつタロシアン二層型錯体のうち、金属が  $Tb, Dy$  の場合に強い Ising 型磁気異方性をもち<sup>1)</sup>、希土類錯体として初めて単分子磁石(SMM)として挙動することを見出した<sup>2)</sup>。近年、同様の配位子場構造をもつポルフィリン二層型希土類錯体が SMM として挙動することが報告された<sup>3)</sup>。 $Tb$  二層型錯体( $TPP_2Tb^+TBA^+$ )では、 $J = 6$  の基底多重項のうち  $M_J = \pm 6$  ( $M_J$  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。

一方、この希土類単分子磁石の配位子として用いられているポルフィリンは環状  $\pi$  共役系をもち、 $(\pi, \pi^*)$  遷移が  $17000\text{cm}^{-1}$  付近(Q 帯)と  $24000\text{cm}^{-1}$  付近(Soret 帯)に観測される。これら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もつ。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。すなわち、この系は光励起によって、配位子に局在した軌道角運動量と  $4f$  電子系の全角運動量が共存した特異な状態を形成する。この  $(\pi, \pi^*)$  励起状態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もつことが予想される。本研究ではこの相互作用の検出・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。本発表では主に  $Y$  イオン( $4f^0$ ) および  $Tb$  イオン( $4f^8$ )について報告する。

#### 【実験方法】

5,10,15,20-メソテトラフェニルポルフィリン(TPP)とトリスアセチルアセトナト錯体( $M(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )からポルフィリン二層型錯体  $H\text{TPP}_2M$  を合成



(Scheme 1)し、錯体のアニオン種  $TPP_2M^+TBA^+$  ( $M=Y, Tb; TBA=\text{tetrabutylammonium}$ )のアセトン溶液を用いて PMMA 樹脂を溶解後に薄膜として成型した。その後、作成した薄膜の MCD 測定を 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。

#### 【結果】

##### ● $Y$ 二層型錯体( $TPP_2Y^+TBA^+$ )

配位子励起状態に関する情報を得るため、 $4f$  電子をもたない同構造  $Y$  錯体についての測定を行った。 $16000\text{-}18000\text{cm}^{-1}$  付近には主に 2 つの吸収帯(低エネルギー側:  $Q_2$  帯、高エネルギー側:  $Q_3$  帯)

が観測される。それぞれの吸収帯の印加磁場 1T における MCD 測定を行ったところ、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 における印加磁場 1T から 7T までの測定で、MCD 強度は磁場に比例していた。 $Q_2$  帯、 $Q_3$  帯に対応する励起状態の磁気モーメントはそれぞれ  $\mathcal{A}_1/D_0 = 0.30$ ,  $\mathcal{A}_1/D_0 = 0.14$  (ともに Bohr 磁子単位) と見積もられた。

### ●Tb 二層型錯体( $TPP_2TbTBA^+$ )

Tb 錯体についての印加磁場 1T における吸収および MCD スペクトルを示す(Fig. 1)。測定温度の低下に伴って MCD 強度の著しい上昇が観測された。これは非磁性の Y 錯体では観測されなかった現象であり、Ising 型の磁気異方性をもつ Tb 錯体固有の挙動であることが強く示唆される。1.5K の  $Q_2$  帯、 $Q_3$  帯に対応する  $\mathcal{A}_1/D_0$  値は、それぞれ 100K の値の 5.0 倍、4.7 倍となった(Fig. 2)。

#### 【考察】

Y 二層型錯体は中心金属由来の磁気モーメントをもたないため、測定で得られた MCD はポルフィリン配位子の( $\pi, \pi^*$ )励起状態の角運動量にのみ依存するものであると考えることができる。一方、Tb 二層型錯体は中心金属の 4f 電子に由来する角運動量をもち、これがポルフィリン配位子の角運動量と磁気的な相互作用を起こしたことにより、MCD 強度や線形が変化したと考えられる。この結果は次のように解釈できる。4f 電子系の最低副準位を  $M_J = \pm 6$ 、( $\pi, \pi^*$ )励起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。可能な遷移は  $|-6\rangle \rightarrow |-6, \pm 1\rangle$  と  $|6\rangle \rightarrow |6, \pm 1\rangle$  である。磁場下では  $|-6\rangle$  状態が安定化するため、低温になるほど前者の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  $M_L$  が同符号のとき安定化、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  $\mathcal{A}_1/D_0$  値は大きくなる。今回の実験により希土類単分子磁石  $TPP_2Tb$  において、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となった。

#### 【参考文献】

- 1) N.Ishikawa, M.Sugita, T.Okubo, N.Tanaka, T.Iino, and Y.Kaizu, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2440–2446.
- 2) N.Ishikawa, M.Sugita, T.Ishikawa, S.Koshihara, and Y.Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694–8695.
- 3) D.Tanaka, T.Inose, H.Tanaka, S.Lee, N.Ishikawa and T.Ogawa, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7796–7798.

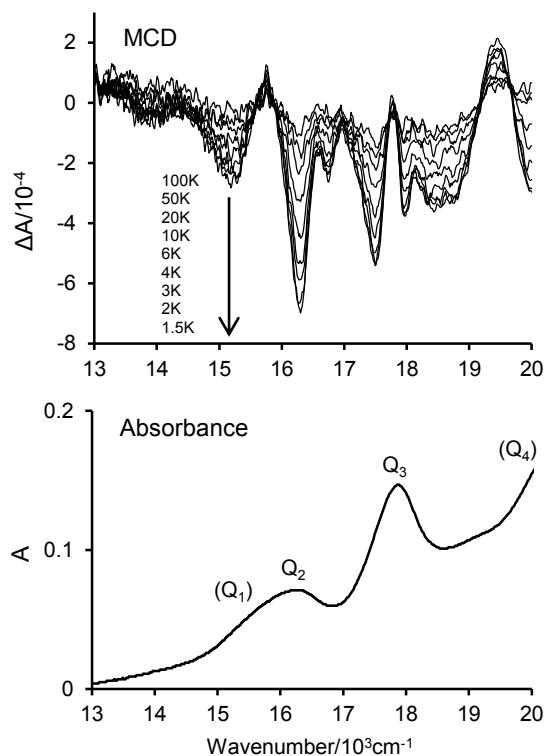


Fig. 1 上: MCD(1T)の温度依存、下: 吸収スペクトル

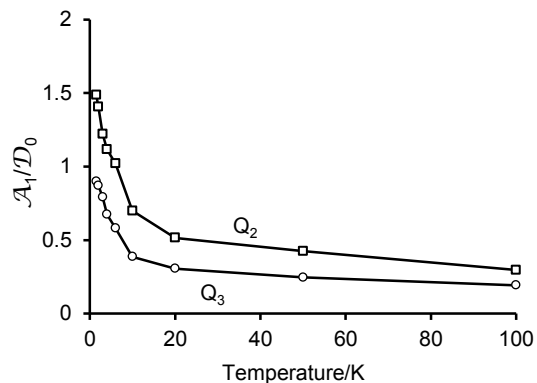


Fig. 2  $\mathcal{A}_1/D_0$  値の温度依存性