

1D17

ポルフィリン二層型希土類錯体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- π interaction in excited states of porphyrin double-decker lanthanide complexes

(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を生じる。石川らは正方逆プリズム型配位子場をもつフタロシアニン二層型錯体のうち、金属が Tb や Dy の場合に強い Ising 型磁気異方性を発現することを見いだした¹⁾。また近年では、同様の配位子場構造をもつポルフィリン二層型 Tb 錯体についても同様の挙動を示すことが報告された²⁾。

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 π 共役系をもち、 $\pi-\pi^*$ 遷移が 14000~22000 cm^{-1} 付近(Q 帯)と 24000 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 L 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(MCD)分光法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った。今回の発表では非磁性の Y ($4f^0$)、および磁性金属である Gd ($4f^7$)、Tb ($4f^8$)、Dy ($4f^9$) の同構造錯体について報告する。

【実験】

MCD 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。テトラフェニルポルフィリン二層型錯体 $[\text{TPP}_2\text{M}]^-(\text{TBA})^+$ ($\text{M} = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$; TBA=tetrabutylammonium) は PMMA にドープし、分光測定に供した。

【結果】

●Y 二層型錯体 $[\text{TPP}_2\text{Y}]^-(\text{TBA})^+$

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 Y 錯体の MCD 測定を行った。15000-18000 cm^{-1} 付近には明確な MCDA 項を示す 3 つの吸収帯(低エネルギー側から Q_2 帯、 Q_3 帯、 Q_5 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、100 K から 1.5 K の温度範囲で MCD 強度はほぼ不変であった。また、1.5 K における印加磁場 1 T から 7 T 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、 Q_5 帯に対応する励起状態の磁気モーメントはそれぞれ $\mathcal{A}_1/D_0 = 0.67$, $\mathcal{A}_1/D_0 = 0.58$, $\mathcal{A}_1/D_0 = 0.34$ (全て Bohr 磁子単位)と見積もられた。

●Tb 二層型錯体 $[\text{TPP}_2\text{Ln}]^-(\text{TBA})^+$

f^8 電子系 ($J = 6$) をもつこの系の最低副準位は $J_z = \pm 6$ (J_z は J の 4 回対称軸への射影) であり、角運動量ベクトルは TPP 面と垂直な方向に向いている。Tb 錯体の吸収および印加磁場 1 T における MCD スペクトルを示す (Fig. 1)。測定温度の低下に伴い、各吸収帯の MCD 強度は著しく上昇した。

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。1.5 K における Q₂ 帯、Q₅ 帯に対応する \mathcal{A}_1/D_0 値は、それぞれ 100 K の 6.0 倍、5.8 倍となった(Fig. 2 上)。

●Dy 二層型錯体[TPP₂Dy]⁻(TBA)⁺

f⁹ 電子系($J = 15/2$)をもつこの系の最低副準位は $J_z = \pm 13/2$ であり、Tb 錯体と同様に角運動量ベクトルは TPP 面と垂直な方向に向いている。この錯体でも低温に伴う MCD 強度の上昇が著しく、1.5 K における Q₂ 帯、Q₅ 帯に対応する \mathcal{A}_1/D_0 値は、それぞれ 100 K の 4.4 倍、2.4 倍となった(Fig. 2 中)。

●Gd 二層型錯体[TPP₂Gd]⁻(TBA)⁺

この系は f⁷ 電子系($J = 7/2$)をもち、配位子場による分裂幅が 0.5 cm⁻¹ 程度と他の fⁿ 電子系($n \neq 7$) に比べて小さいため、その磁気異方性は等方的と見なせる。この錯体の MCD 強度の温度変化は Tb 錯体や Dy 錯体と比べると小さく、その強度は低温で僅かに上昇した。1.5 K における Q₂ 帯、Q₃ 帯、Q₅ 帯に対応する \mathcal{A}_1/D_0 値は、それぞれ 100 K の 1.4 倍、1.5 倍、1.6 倍となった(Fig. 2 下)。

【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のみ依存するものであると考えることができる。一方、Ln(=Gd, Tb, Dy)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 強度が変化したと考えられる。例えば、Tb 錯体で得られた結果は次のように解釈できる。4f 電子系の最低副準位を $J_z = \pm 6$ 、 $\pi-\pi^*$ 励起状態の二つの副準位を $L_z = \pm 1$ と書くと基底状態は $|J_z\rangle = |\pm 6\rangle$ 、励起状態は $|J_z, L_z\rangle = |\pm 6, \pm 1\rangle$ 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、 J_z と L_z 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 値は大きくなると考えられる。本研究によりポルフィリン二層型希土類錯体 [TPP₂Ln]⁻(TBA)⁺ において、二つの角運動量が磁气的に相互作用することが明らかとなった。

【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) D.Tanaka, T.Inose, H.Tanaka, S.Lee, N.Ishikawa and T.Ogawa, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7796–7798.

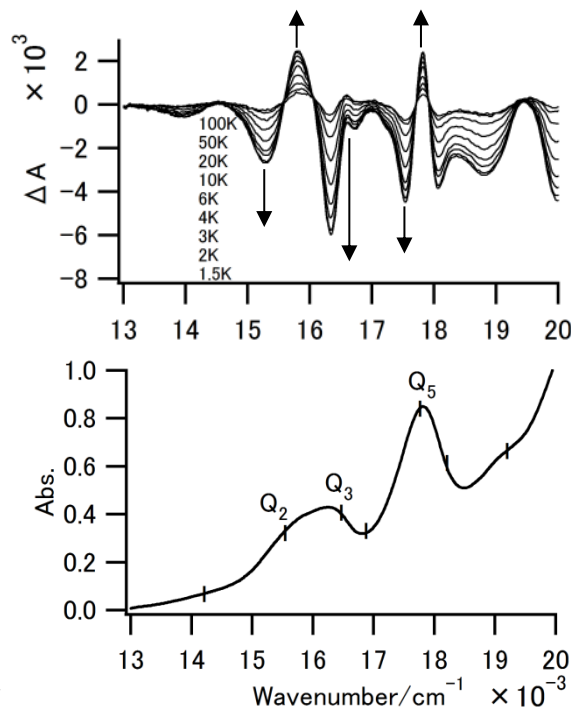


Fig. 1 上: MCD(1 T)の温度依存性 下: 吸収スペクトル

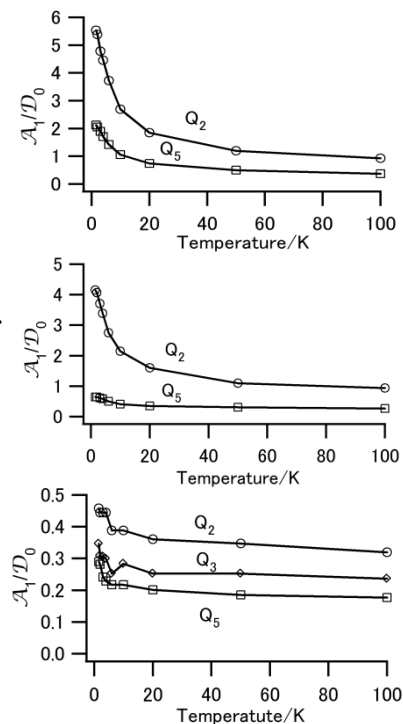


Fig. 2 \mathcal{A}_1/D_0 値の温度依存性

上: Tb 中: Dy 下: Gd