

2P031

ラジカル型フタロシアニン希土類錯体及び単分子磁石の
励起状態における磁気相互作用

(阪大院・理)○坂口裕太郎, 木崎和郎, 冬広明, 福田貴光, 石川直人

Magnetic interactions in excited states of phthalocyanine - lanthanide complexes with radical
(Osaka Univ.) ○Yutaro Sakaguchi, Kazuro Kizaki, Akira Fuyuhira,
Takamitsu Fukuda, Naoto Ishikawa

[序論]

希土類元素は 4f 電子が原子内に局在化し、全角運動量により基底状態が縮退しているため、配位子場に置かれることで様々な磁気異方性を生じる。石川らはフタロシアニン二層型錯体の中心金属が Tb, Dy の場合において、強い磁気異方性を得ることにより単分子磁石の挙動を示すことを初めて報告した¹。

フタロシアニン(Pc)は環状の π 電子系で非縮重の HOMO と 2 重に縮退した LUMO を持ち、可視領域に Q 帯と呼ばれる HOMO - LUMO 遷移に対応した強度の強い吸収帯が観測される。励起状態が二重に縮退しているので軌道角運動量に由来する磁気モーメントを持つ。この磁気モーメントを磁気円二色性分光法(MCD)により検出・定量することが出来る。

Pc 二層型希土類錯体は光励起により、Pc 由来の軌道角運動量 L と 4f 電子由来の全角運動量 J を持つ特異な系である。最近、当研究室で Pc 二層型希土類錯体アニオン種[Pc₂Ln]TBA について、この軌道角運動量の磁気モーメントと全角運動量の磁気モーメント間の相互作用について研究が行われた。本研究ではアニオン種を酸化して得られるラジカル種[Pc₂Ln]について、MCD の温度および磁場依存性の測定を行った。ラジカル種は L と J に加え Pc 由来のスピン角運動量 S を持つ系である。可視領域に HOMO - LUMO 遷移に対応した Q 帯と NIR 領域に SOMO - LUMO+1 に対応した吸収帯が観測される。本発表では主に Y, Tb, Dy 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。Pc 二層型錯体[Pc₂M] (M= Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) は PMMA にドープリ、分光測定に供した。

[結果と考察]

(1)Y 錯体[Pc₂Y]

配位子励起状態の情報を得るため、4f 電子を持たない Y 錯体の MCD 測定を行った。14000 - 16000cm⁻¹ 付近に吸収帯(Q 帯)が確認される。印加磁場 1T において 100K から 1.5K の温度範囲で Q 帯の MCD 測定を行ったところ。100K では $g_{\parallel}/g_{\perp}=1.67$ であり、低温側で MCD 強度がわずかに減少し、1.5K で 0.86 倍となった。f 電子を持たないにもかかわらず低温で g_{\parallel}/g_{\perp} が減少しているため、 π 電子系の軌道角運動量 L とスピン角運動量 S の相互作用が存在すると仮定してシミュレーションを行った。L - S 相互作用は -0.18cm⁻¹ と負の値であった。すなわちラジカル種には反強磁性的な L - S 相互作用が存在していると考えられる。

(2)Tb 錯体[Pc₂Tb]

f⁸電子($J=6$)を持ち、最低副準位は $J_z = \pm 6$ (J_z は J の4回対称軸への射影)である²。角運動量ベクトルはPc面と垂直な方向に向いた容易軸方向型磁気異方性を持つ。低温においてMCDスペクトルが増大した。(Fig. 1)Q帯に対する励起状態の磁気モーメントは100Kで $a_1/D_0=1.89$ でPc₂Yの100Kでの値と同様であった。1.5Kでは3.3倍に増大した(Fig.2 上)

これはJとLが強磁性的に相互作用すると仮定することで解釈が出来る。J-L相互作用とL-S相互作用が存在する仮定してシミュレーションを行った。J-L相互作用は 1.1cm^{-1} ,L-S相互作用は -1.0cm^{-1} であった。

(3)Dy 錯体[Pc₂Dy]

f⁹電子($J=15/2$)を持ち、最低副準位は $J_z = \pm 13/2$ である。角運動量ベクトルがPc面と垂直な方向に向いた擬容易軸型である。100Kで $a_1/D_0=1.34$,1.5Kで -1.6 倍となった。(Fig.2 下)

擬容易軸型磁気異方性であるにも関わらず、低温における a_1/D_0 の符号が逆転するというTb錯体とは明らかに異なる挙動が観測された。J-L相互作用,L-S相互作用を仮定してシミュレーションを行ったところ、J-L相互作用は -0.50cm^{-1} ,L-S相互作用は -0.74cm^{-1} であった。Tb錯体と異なりJ-L相互作用の値が負であるため、反強磁性的相互作用であると考えられる。

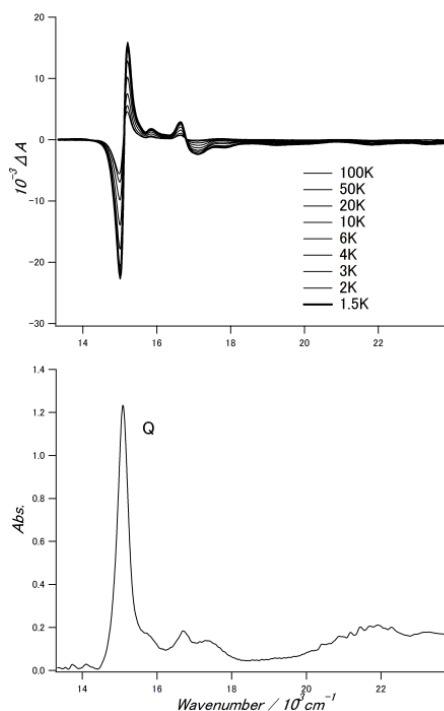


Fig.1 Pc₂Tbについて
上:MCD(1T)
下:吸収スペクトル

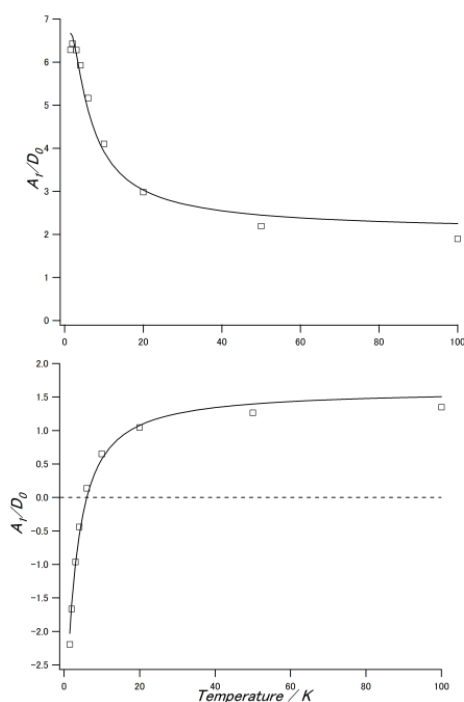


Fig.2 a_1/D_0 の温度変化
実験値(□)とフィッティング(—)
上:Tb 下:Dy

(1)Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694-8695.

(2)N.Ishikawa, M.Sugita, T.Okubo, N.Tanaka, T.Iino, and Y.Kaizu, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2440-2446.