

## $\pi$ ラジカルを有する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) ○木崎和郎、坂口裕太郎、冬弘明、福田貴光、石川直人

#### Magnetic interactions in excited states of lanthanide single-molecule magnets with radical

(Osaka Univ.) ○Kazuro Kizaki, Yutaro Sakaguchi, Akira Fuyuhiko, Takamitsu Fukuda, Naoto Ishikawa

【序】フタロシアニン希土類二層型錯体( $\text{Pc}_2\text{Ln}$ )は2003年に単分子磁石として機能することが報告されて以来盛んに研究されている<sup>1)</sup>。 $\text{Pc}_2\text{Ln}$ は酸化還元によって $\pm 1$ 価、そして0価の三種類の酸化状態をとることができ、 $\pm 1$ 価の錯体が閉殻 $\pi$ 電子系であるのに対して、0価の錯体(以下 $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^0$ )は配位子 $\pi$ 電子系に孤立電子を一つ持つラジカルである。

$[\text{Pc}_2\text{Ln}]^0$ 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( $\pi$ - $\pi^*$ )遷移が $15000\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測される。LUMOが二重に縮重していることから、軌道角運動量に基づく磁気モーメントを持つために磁場下で分裂する。この磁気モーメントは磁気円偏光二色性分光法(MCD)によって検出定量することができる。

$[\text{Pc}_2\text{Ln}]^0$ は光励起によって配位子の $\pi$ 共役系に軌道角運動量が生じるため、配位子 $\pi$ 電子系に由来する軌道角運動量 $L$ とラジカル電子によるスピン角運動量 $S$ 、そして希土類イオンによる全角運動量 $J$ といった三者が共存する珍しい状態を形成する。このような系では、角運動量による磁気モーメント間に相互作用が存在すると考えられる。

これまでの希土類単分子磁石の研究においては、単分子磁石としての機能性向上を目指して希土類イオン間や希土類イオンと遷移金属イオンとの間の磁気的な相互作用について精力的に研究されてきた。しかし上述のような配位子の軌道角運動量やスピン角運動量による磁気モーメントと希土類イオンの全角運動量による磁気モーメントとの相互作用については研究されていなかった。この相互作用を研究することによって希土類イオンの $4f$ 電子系と $\pi$ 電子系との相互作用における新たな分野を開拓できるとともに、スピントロニクスやエレクトロニクスの分野において新たな応用を生み出すことが期待できる。

本発表では、対照物質として $4f$ 電子を持たない $[\text{Pc}_2\text{Y}]^0$ 、そして容易軸型磁気異方性および容易面型磁気異方性を持つ $4f$ 電子系についての結果を報告する。

【実験】MCDスペクトルはJASCO J-720W円二色性分光計にOxford Instruments社SM4000型Spectromagクライオスタットを備え付けて温度範囲1.5 Kから100 K、磁場範囲1 Tから6 Tの間で測定した。分光測定には $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^0$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ )をPMMAにドープした薄膜を用いた。定量的に議論するためにMCDスペクトルのシグナル強度を励起状態の軌道角運動量に関連する $g$ / $g_0$ に換算して議論した。

#### 【結果と考察】

##### (1) Y 錯体( $[\text{Pc}_2\text{Y}]^0$ )

Y 錯体では、温度の低下とともにわずかにQ帯のMCD強度の減少が見られている。 $g$ / $g_0$ につ

いては、100-10 K の間で 1.6 程度とほぼ変化していないが、5 K 以下でわずかに減少し 1.5 K で  $\alpha/\vartheta$  は 1.44 である。Y は 4f 電子を持っていない。錯体が励起状態に L しか持たない場合は  $\alpha/\vartheta$  は温度に依存しないため、低温での  $\alpha/\vartheta$  の減少は  $\pi$  ラジカル電子のスピン角運動量  $S$  と励起状態の軌道角運動量  $L$  による  $S$ - $L$  相互作用による。 $S$ - $L$  間に相互作用があると仮定したモデルによるシミュレーションの結果、 $S$ - $L$  相互作用は  $-0.18 \text{ cm}^{-1}$  であった。

### (2) Tb 錯体([Pc<sub>2</sub>Tb]<sup>0</sup>)

Tb 錯体では、温度低下にしたがって Q 帯の MCD 強度は増加している。温度の低下とともに  $\alpha/\vartheta$  は増加していき、最高で 6.43 に達している。Tb は  $f^7(F_6)$  であり、4f 電子系の最低副準位  $M_J = \pm 6$  と第一励起副準位  $M_J = \pm 5$  との配位子場分裂が大きく容易軸型の磁気異方性を持つ。この系においては  $J$  と  $S$  との間の相互作用は小さく無視できると仮定して  $S$ - $L$  間と  $J$ - $L$  間の相互作用を考えたモデルによるシミュレーションの結果、 $S$ - $L$  相互作用は  $-1.03 \text{ cm}^{-1}$ 、 $J$ - $L$  相互作用は  $1.14 \text{ cm}^{-1}$  と見積もられた。

### (3) Er 錯体([Pc<sub>2</sub>Er]<sup>0</sup>)

Er 錯体は Y 錯体とほぼ同様の挙動を示し、10 K より低温において  $\alpha/\vartheta$  の減少が見られている。この減少は Y 錯体のそれよりもわずかに大きく、1.5 K で  $\alpha/\vartheta$  は 1.21 である。Er は  $f^7(4I_{15/2})$  であり、この系の最低副準位は  $M_J = \pm 1/2$  である。この小さな  $M_J$  によって希土類の全角運動量ベクトルは Pc 面内を向いた容易面型の磁気異方性を持っている。Tb 錯体同様に  $S$ - $L$  間と  $J$ - $L$  間の相互作用についてシミュレーションした結果、 $S$ - $L$  相互作用は  $-0.59 \text{ cm}^{-1}$ 、 $J$ - $L$  相互作用は  $-0.33 \text{ cm}^{-1}$  であった。

容易軸型異方性を持つ Tb 錯体と容易面型異方性を持つ Er 錯体とでは異なる温度依存性が観測された。Tb 錯体では 4f 電子系の磁気モーメントは Pc の分子軸と同じ方向に、Er 錯体では Pc 面内方向に向いている。Pc 励起状態の磁気モーメントは分子軸方向に向いているため相互作用が磁気双極子-磁気双極子型と仮定すれば、Tb 錯体では磁気モーメント間に相互作用が生じる。一方磁気モーメントの直交した成分間の相互作用はゼロとなることから、容易面型磁気異方性の Er 錯体では磁気モーメント間の相互作用はほとんどないと考えることができる。Tb 錯体と Er 錯体の  $\alpha/\vartheta$  の挙動や  $J$ - $L$  相互作用の値の違いは磁気双極子を介した相互作用と考えることができる。またシミュレーションの結果  $J$  と  $S$  との間の相互作用を無視しても実験結果を再現できることがわかった。本研究では [Pc<sub>2</sub>Ln]<sup>0</sup> において Pc 励起状態の角運動量と 4f 電子系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。

1), N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Kosihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8694

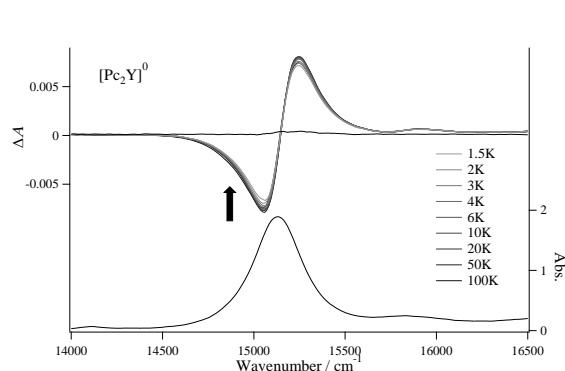


Fig. 1. Temperature dependence of MCD spectra at 1 T (top) and absorption spectrum at 0 T 1.5 K (bottom).

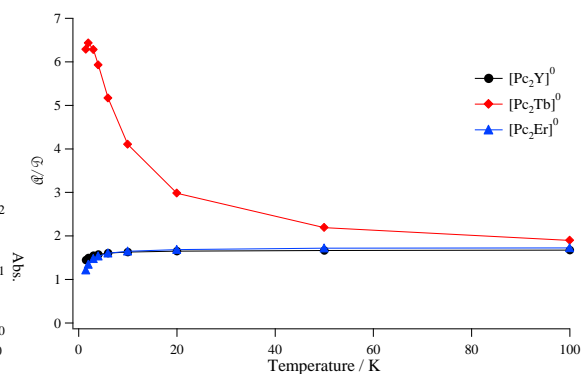


Fig. 2. Temperature dependence of  $\alpha/\vartheta$  values at 1 T.