

二電子酸化型フタロシアニナトランタニド錯体における 4f 電子系と励起環状 π 電子系の相互作用

¹大阪大院・理

○下村優¹, 坂口裕太郎¹, 木崎和郎¹, 福田貴光¹, 冬広明¹, 石川直人¹

Interaction between 4f electrons and photo-excited cyclic π electrons in two-electron oxidized phthalocyaninato lanthanide complexes

○Yu Shimomura¹, Yutaro Sakaguchi¹, Kazuro Kizaki¹, Takamitsu Fukuda¹, Akira Fuyuhiko¹,
Naoto Ishikawa¹

¹ Department of Chemistry, Osaka University, Japan

【Abstract】

Phthalocyaninato lanthanide complexes have been attracted attention because of their electronic and magnetic properties. Lanthanide ion has a total angular momentum J which causes large magnetic anisotropy. Phthalocyanine ligand has an orbital angular momentum L in photo-excited state. The interaction between these angular momenta causes a great deal of interest.

In the previous research on complex **1**, we revealed existence of the J-L interaction in the two excited states in visible light range. However, because of the mixing of the excited configurations, the study of the mechanism had been complicated (Fig.1).

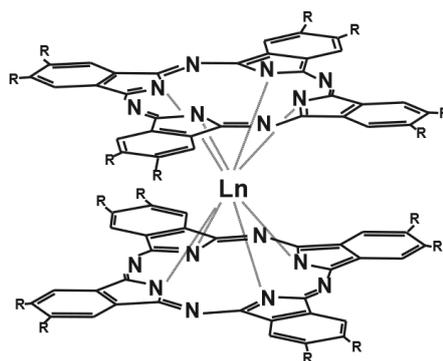
In order to simplify the situation, we performed two-electron oxidization of an analogue of **1**, and synthesized complex **2**, which is expected to have only one absorption band. Through measurement of magnetic circular dichroism (MCD), we determined the value of J-L interaction ($\Delta_{JL}=6.8\text{cm}^{-1}$). We found that the Δ_{JL} value is significantly increased by reducing the number of absorption band.

【序】

フタロシアニナトランタニド錯体は単イオン磁石として注目を集め¹⁾、現在、有機デバイスや量子コンピュータなどへの応用が期待されており、研究がなされている。

ランタニドイオンは配位子場下でも軌道角運動量が残存しており、スピン角運動量と結合することで全角運動量 J を有している。この J は 4f 電子に見られる大きな磁気異方性の源となっている。一方、配位子であるフタロシアニンは環状 π 電子系をもち、可視領域の $\pi-\pi^*$ 許容励起状態が二重に縮退しており、光励起により軌道角運動量 L を獲得する。

我々は、錯体 **1** がこれら 2 つの角運動量を併せ持つことから、2 つの角運動量間に相互作用が存在すると考え、研究を行ってきた。これまでの研究で、この 2 つの角運動量間には相互作用が存在することを、温度と磁場を変化させた磁気円二色性 (MCD) スペクトルから明らかにした²⁾。この相互作用を J-L 相互作用と呼んでいる。



Complex 1. Ln= Tb, R=H
Complex 2. Ln= Y, Tb, R=OBu

1は可視領域にエネルギーの近い吸収帯を2つもつが、それらは2つの異なる励起配置の配置間相互作用により生じている。2つの遷移の混ざりのため、J-L相互作用の機構解明が困難であった。本研究では、二電子酸化型の錯体2を合成することで、2つあった吸収帯の数を1つに減らし、より簡単な系でJとLの相互作用を明らかにすることを試みた (Fig. 1)。

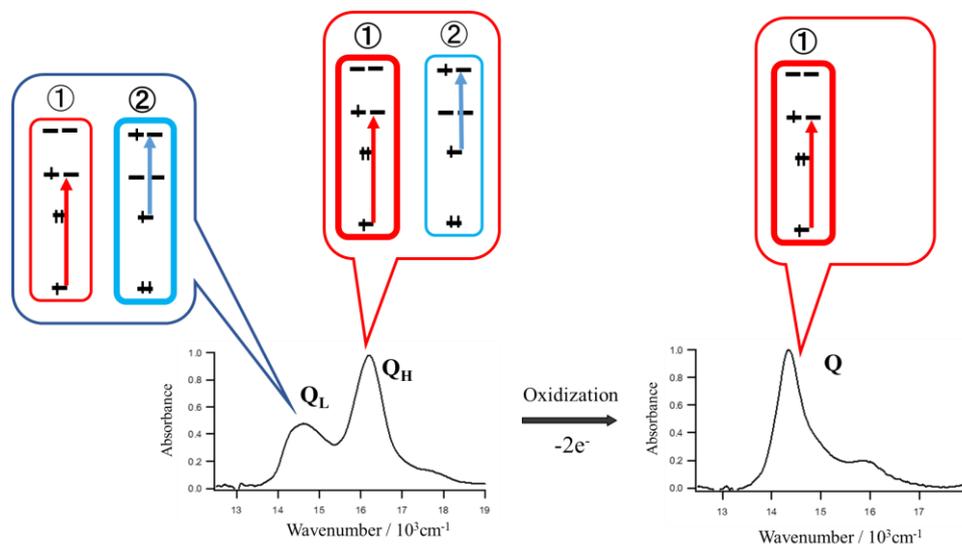


Fig. 1. Electronic transitions and energy level.
Right side is those of 1, and left side is those of 2.

【実験】

二電子酸化型無置換フタロシアニナトランタニド錯体の有機溶媒への溶解度の向上とカチオンの安定化のため、配位子であるフタロシアニンに電子供与基のブトキシ基を導入した化合物2を合成した。2をPMMAにドーピングした薄膜を作成した。

作成した薄膜のMCD測定はOxford SpectroMag SM4000-7型クライオスタットを組み込んだ日本分光J-720型CD分光器で行った。1.5Kから100Kの温度範囲、0T~6Tの磁場範囲で測定を行った。

【結果・考察】

2-Y, 2-Tbの吸収スペクトルにおいて吸収帯が1つに減少していることを確認した。これにより吸収帯の重なりや遷移の混ざりが解消されたため、簡単な系でJ-L相互作用を見ることができる。

2-YのMCD測定から、Jとの相互作用を含まないフタロシアニン由来のみのLを得ることができる。基底状態は縮退していないため、温度によるスペクトル強度の変化は見られず、磁場による強度変化は線形であった。

一方、2-Tbは2-Yと異なる挙動を示した。100Kから1.5Kに温度を変化させると、スペクトル強度が約9.3倍増大した。そして磁場による強度変化が非線形であった。この現象はJとLの量子化されている向きが同じであればエネルギー準位が安定化し、逆であれば不安定化するというJ-L相互作用の存在により説明できる。

得られたMCDスペクトルについてpseud-Voigt関数を用いた解析を行い、J-L相互作用の大きさ Δ_{JL} を算出した ($\Delta_{JL}=6.8 \text{ cm}^{-1}$)。この値は先行研究で求められた値 ($\Delta_{JL}=2.6, 1.4 \text{ cm}^{-1}$) より大きく、遷移の混合が消失したことに起因していると考えられる。現在、量子化学計算によるJ-L相互作用の機構について検討している。

【参考文献】

- [1] Naoto Ishikawa *et al.*, *Inorganic Chem.*, **2003**, 42 (7), pp 2440.
[2] K. Kizaki. *et al.*, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 6168.