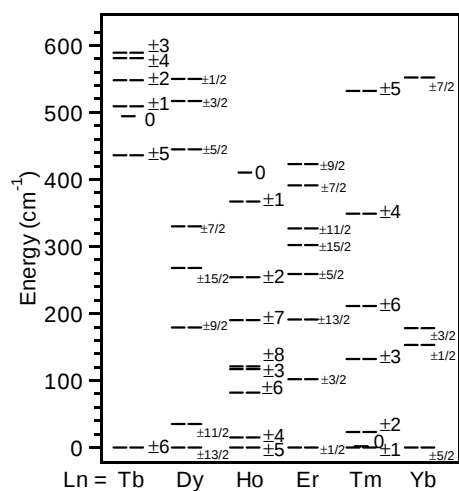
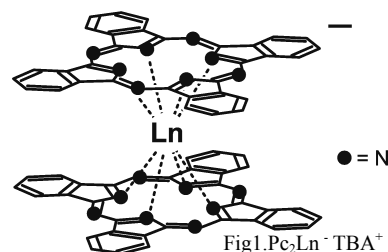


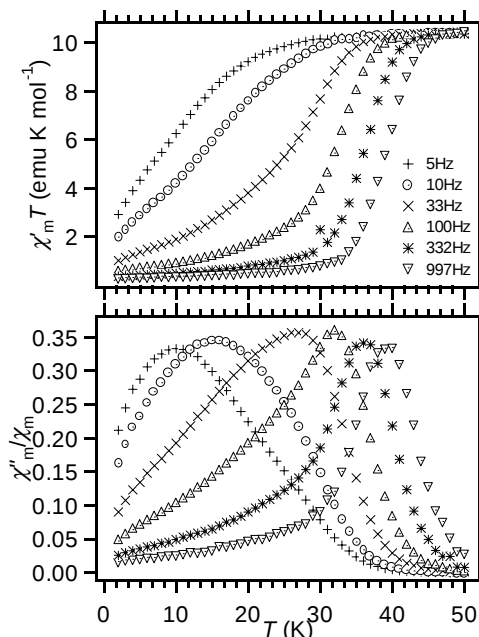
【序】スピン反転速度が低温において極めて小さくなる分子は単分子磁石と呼ばれている。単分子磁石は将来的に極小デバイス等への応用が期待されており、近年注目を集めている。これまでに報告された単分子磁石は遷移金属クラスターであり、単分子磁石の挙動を示すためには分子内の遷移金属間の相互作用によって大きな S を実現し、さらに最低準位の S_z 値が最大になることが必要とされている。希土類錯体は大きな全角運動量 J を持ち、配位子場を選ぶことで最低副準位の J_z を大きくすることができる。また先頃、我々が決定した希土類錯体 $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^+$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$, TBA はテトラブチルアンモニウム)(Fig1)の配位子場パラメータおよび基底多重項副準位構造(Fig2)から、 $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^+$ では最低副準位の J_z が ± 6 と大きく最低副準位と次の準位との差も約 400cm^{-1} と大きいことが分かった。そこで我々は希土類錯体、とくに $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^+$ で単分子磁石的挙動を実現できると予想し実験を行った。その結果、交流磁化率の測定か

Fig2. f-electronic structures of $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^+$

ら $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^+$ および $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^+$ が Mn_{12} 等の遷移金属クラスターより高い温度で単分子磁石的挙動を示すことを見いだした。さらにこれらの錯体についてヒステリシスを測定したところ双方に履歴が見られ、特に $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^+$ では明らかな残留磁化が観測され単分子磁石であることが裏付けられた。

【実験】 $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^+$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$, TBA = tetrabutylammonium) は常法により合成した。交流磁化率及びヒステリシスは SQUID 法により Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer を用いて測定した。

【結果・考察】交流磁化率は全ての $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^+$ について測定した。交流磁化率の実数成分を χ_m' 、虚数成分を χ_m'' で表した。 χ_m'' は物質の磁気緩和速度が十分速く磁化率が磁場の振動に完全に追従する高温部分ではゼロとなっており、磁気緩和速度が遅く、磁化率が磁場の変化に追従できない低温部分では χ_m'' が値を持っている。 $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^+$ の系では $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ のみで、温度(T)を変化させた場合 χ_m'' がある T (=臨界温度)でピークをとり、 χ_m' はある T で急に減少する、という単分子磁石に特徴的な挙動が観測された。 $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^+$ の測定結果を Fig3. に示す。

Fig3. Plot of $\chi_m'T$ and χ_m''/χ_m' against T for $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^+$

このように臨界温度は $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ の場合、1000Hz の AC 磁場下で 40K であり、 $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$ では 12K であった。これに対し今までに知られている Mn_{12} 等の遷移金属クラスターでは対応する温度は最高で約 7K であり、今回我々が見いだした $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^-$ の系の臨界温度は 5K 以上高かった。また $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ 、 $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$ を反磁性の $\text{Pc}_2\text{Y}^+\text{TBA}^-$ で希釈して測定したところピーク温度が $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ いずれの場合も高温側にシフトするか希釈しない場合と同じになった。このことから $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^-$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) において単分子磁石的挙動は分子自身の性質に由来し、分子間相互作用は磁気緩和速度をむしろ速める働きをすることが確かめられた。臨界温度と周波数のアレニウスプロットからスピン反転のエネルギー障壁を見積もった。見積もったエネルギー障壁が $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ では 230 cm^{-1} 、 $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$ では 28 cm^{-1} であったのに対し基底多重項副準位構造の最低準位と次の準位とのエネルギー差は $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ では $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$ では $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ でありオーダーが一致していた。このことは磁気緩和速度と基底多重項副準位構造の間には密接な関係があることを示しており、最低副準位の J_z が大きくかつ次の準位とのエネルギー差が大きいときに磁気緩和速度が遅いと結論できる。

$\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ 、 $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$ の粉末試料について 1.7K でヒステリシスループを測定した。測定時間は 1 cycle 約 20 分であった。試料は分子間相互作用を少なくするために $\text{Pc}_2\text{Y}^+\text{TBA}^-$ で希釈した。その結果どちらの場合にも履歴が観測され、 $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ のヒステリシスループは Fig4、 $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$ のヒステリシスループは Fig5 のようになった。 $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ は約 2500 emu/mol の残留磁化を持っており、単分子磁石であることが裏付けられた。

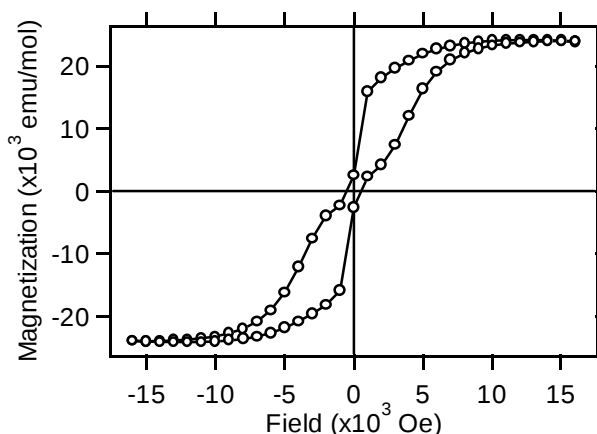


Fig4. The hysteresis loop measured for $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$

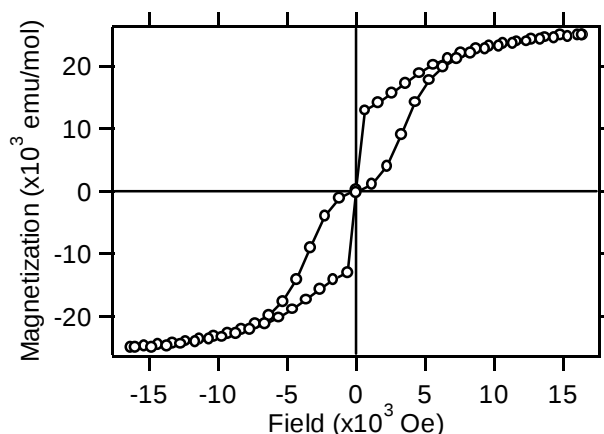


Fig5. The hysteresis loop measured for $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$

【結論】我々は $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ 、 $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$ が単分子磁石的挙動を示すことを見いだし、ヒステリシスループの測定により $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ に残留磁化があることを見いだした。 $\text{Pc}_2\text{Tb}^+\text{TBA}^-$ 、 $\text{Pc}_2\text{Dy}^+\text{TBA}^-$ は希土類錯体が単分子磁石的挙動を示す初めての例である。希土類錯体では希土類イオンの大きな全角運動量 J および、配位子場によって実現される最低副準位の大きな J_z が単分子磁石的挙動の起源であり、これまで報告されてきた遷移金属クラスターが分子内の遷移金属間の相互作用を起源とした機構とは異なっている。

【謝辞】磁化率測定にあたり装置を使わせていただき、様々な助言を頂いた、東京工業大学大学院理工学研究科腰原伸也教授、石川忠彦博士に深く感謝いたします。

【参考文献】

- N. Ishikawa, M. Sugita, T. Okubo, N. Tanaka, T. Iino, Y. Kaizu, *Inorg.Chem.*, 2003, 42, 2440.
- N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J.Am.Chem.Soc.*, 2003, 125, 8694.