

## 2E07

### フタロシアニン希土類錯体の単分子磁石挙動と量子トンネリング緩和過程

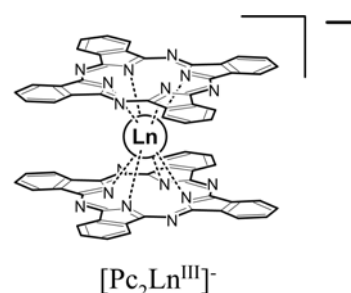
(中央大学理工学部応用化学科) ○石川 直人

いわゆる「単分子磁石」と呼ばれる高スピン3d遷移金属クラスターの磁化履歴曲線には量子論的効果に基づく階段状の構造が現れることがあることが報告されている。この現象は階段状構造の各ステップにおいて、磁化量子トンネリング(Quantum Tunneling of Magnetization, QTM)によって磁化緩和することに起因する。この現象の発見に基づき、単分子磁石の量子コンピューターへの応用の可能性が提案されている。

発表者らはこれまでに  $Tb^{3+}$  イオンおよび  $Dy^{3+}$  イオンがフタロシアニン積層型錯体中で大きな軸性磁気異方性ときわめて長い磁気緩和時間を持ち、典型的な単分子磁石としての挙動を示すことを報告した。

すなわち、これらの錯体において、交流磁場に対する磁化の応答の遅れが観測され、磁気緩和時間にはアレニウス型の温度依存性があった。

今回、これら希土類単分子磁石における量子トンネリング過程による磁気緩和の有無を調べるためにサブケルビン温度領域における磁場—磁化曲線の micro-SQUID 法による測定を行った。測定は  $[Pc_2Ln]^-TBA^+$  ( $Ln=Tb, Dy, Ho, or Gd$ ) を反磁性で同構造の  $[Pc_2Y]^-TBA^+$  中にドーピングした単結晶試料について行った。



**Tb 錯体** 図1(左)に示すように階段状構造がヒステリシスループ内に観測された。以前の研究で、本錯体の基底電子状態は  $|J, J_z\rangle = |6, \pm 6\rangle$  の二重項であることがわかっているが、この実験で用いた程度の磁場下では他の  $|6, J_z\rangle$  準位 ( $J_z \neq \pm 6$ ) との交差は起こりえないため、電子状態のみを考慮したモデルではこれらの現象を量子トンネリングによるものと帰属することはできない。これは、Tb の核磁気モーメントの存在をあらわに考えることで解決することがわかった。すなわち、Tb は核磁気モーメント ( $I = 3/2$ ) をもち(自然存在比

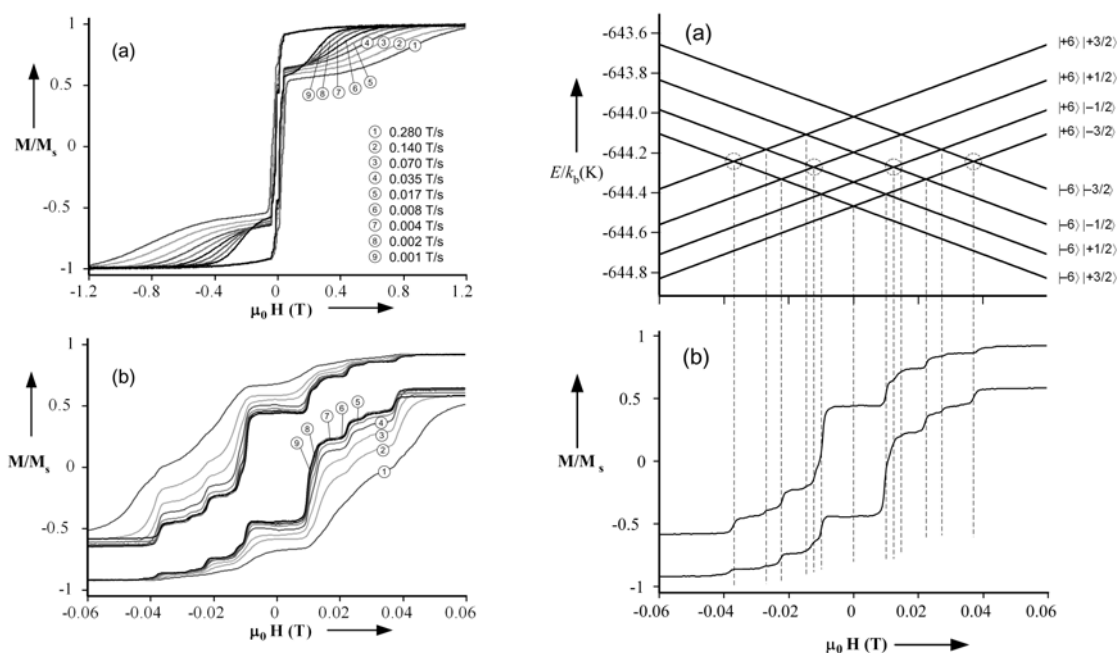


図1 左上:  $[Pc_2Tb]^-TBA^+$  の磁場—磁化曲線(0.04K)、左下: 拡大図、右上: 基底状態における Zeeman プロット

100%)、状態を表す波動関数として電子状態 $|6, \pm 6\rangle$ と核スピン状態 $|3/2, I_z\rangle$ の積を用いる必要がある。

図1(右上)は等方性 hyperfine 相互作用項  $A_{\text{hf}}\mathbf{J}\cdot\mathbf{I}$  と核四重極子相互作用項  $P\{I_z^2 - 1/3I(I+1)\}$  および以前に決定した配位子場パラメータをもちいて得られた Zeeman プロットである。 $A_{\text{hf}} = 0.0173 \text{ cm}^{-1}$  と  $P = 0.010 \text{ cm}^{-1}$  とした場合に実測のステップ位置をすべて再現した。これらの実測および解析から、希土類錯体の動的磁性を考える上で核スピンの存在を考慮することが不可欠であることが示された。また、希土類錯体によって「量子重ねあわせ状態」が実現できることが示された。

**Dy 錯体** Tb の場合とは異なり、ヒステリシスループ内にわずかに変曲点がみられるもののはっきりした階段状構造は観測されなかった(図2)。Dy には 7 つの同位体 ( $^{156}\text{Dy}$ ,  $^{158}\text{Dy}$ ,  $^{160}\text{Dy}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{162}\text{Dy}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{164}\text{Dy}$ ) が存在し、そのうち  $^{161}\text{Dy}$  と  $^{163}\text{Dy}$  のみが核スピン  $I = 5/2$  をもち、他は  $I = 0$  である。図2(b)の点線の位置は hyperfine 相互作用項  $A_{\text{hf}}\mathbf{J}\cdot\mathbf{I}$  ( $A_{\text{hf}} = 0.0042 \text{ cm}^{-1}$ ) を仮定することで再現する。

**Ho 錯体** sub-kelvin 温度領域でヒステリシスを示すことを新たに見出した。この錯体でも階段状構造が観測された(図3)。Tb の場合とは対照的に、Ho 錯体では階段状構造が等間隔に配置していた。Ho は自然存在比 100% で核磁気モーメント  $I = 7/2$  を持つ。以前の研究でこの錯体  $^5I_8$  基底多重項のうち、 $J_z = \pm 5$  二重項が最低エネルギーを持つことがわかっている。これと  $I = 7/2$  の核スピンとの間の hyperfine 相互作用  $A_{\text{hf}}\mathbf{J}\cdot\mathbf{I}$  ( $A_{\text{hf}} = 0.0276 \text{ cm}^{-1}$ ) を仮定することですべてのステップの位置が再現した。

希土類錯体における QTM 過程と遷移金属クラスター単分子磁石における QTM 過程では一つの本質的な相違点がある。後者はゼロ磁場分裂した  $2S+1$  個の基底多重項副準位のうち、ある二つの副準位がある外部磁場下に於いてエネルギーが一致する時に生じる。それに対し、希土類系では最低副準位が核スピンにより分裂し、そのうちの二準位がある外部磁場下において一致したときにおきる。

- (1) Ishikawa, Sugita, Wernsdorfer, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127, 3650-3651.
- (2) Ishikawa, Sugita, Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2931-2935.

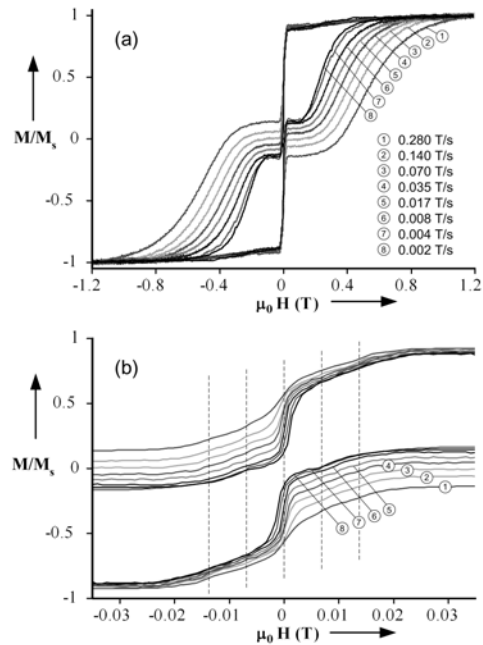


図 2 上:  $[\text{Pc}_2\text{Dy}]\text{-TBA}^+$  の磁場-磁化曲線 (0.04K)、下: 拡大図

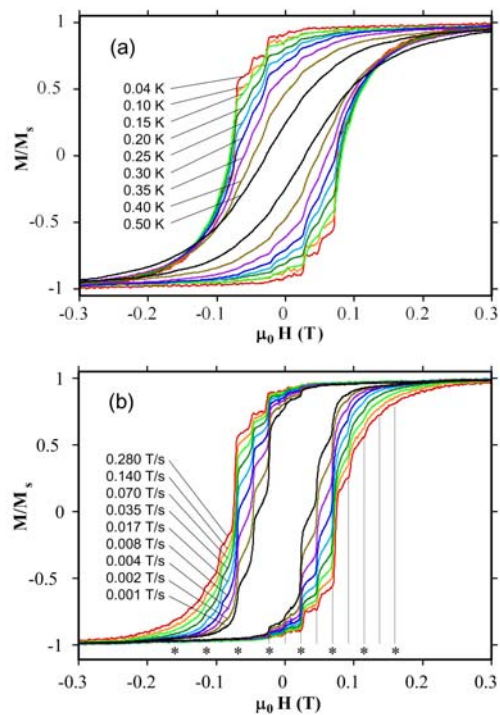


図 3  $[\text{Pc}_2\text{Ho}]\text{-TBA}^+$  の磁場-磁化曲線  
上: 磁場送引速度 = 0.28T/s 下:  $T = 0.04\text{K}$