

単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスへの創成

山下正廣¹, 加藤恵一¹, 米田忠弘²

東北大院理¹, 東北大多元研²

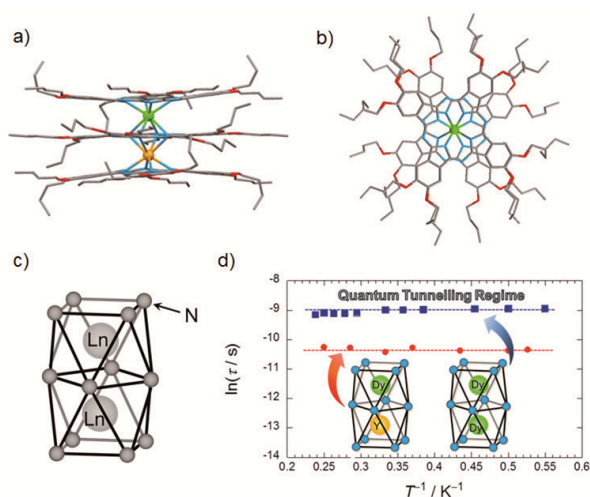


図 1. Dy-Pc 三層積層型 SMM 錯体の構造と磁気特性.
(a,b) Dy 単核錯体(2)の結晶構造(緑:Dy、橙色:Y、灰色:C、薄青:N、赤:O). (c) Square-antiprismatic coordination の模式図. (d) Dy 二核錯体(1)と Dy 単核錯体(2)の低温での磁気緩和挙動.

SMM 特性は中心ランタノイドイオンの配位環境に依存することが知られている。ランタノイドイオン間に働く磁気双極子相互作用が磁化緩和時間に与える影響を調べる目的で、同じ配位環境にある、Dy 二核錯体 (1) と Dy 単核錯体 (2) を合成した (図 1) [1]。単結晶 X 線構造解析の結果、1 と 2 は等構造であり、それぞれの Dy イオンは同じ配位環境下にあることがわかる。磁気測定の結果、1 では二つの Dy イオン間に強磁性的相互作用が働いているが、2 は単核錯体であり分子間距離が十分離れていることから、分子内・分子間の磁気相互作用は無視できる。磁化緩和挙動を調べたところ、どちらの錯体も単緩和挙動を示し、10 K 以下で温度に依存しないトンネル磁化緩和挙動を示した。この時の磁化緩和時間を比較すると、1 は 2 に対して一桁遅くなっていることがわかった。これは、単純に分子内磁気相互作用の有無が、磁化緩和時間に影響していると考えられる。

つまり、ランタノイドイオン間の磁気相互作用を利用することは、磁化緩和時間を制御することにつながり、結果 SMM 特性の設計上重要であると考えられる。

さらに、ランタノイド間に働く磁気相互作用の影響を調べる目的で、Tb 四核錯体[Tb₄] (3) を合成した (図 2) [2]。この分子は、二つの Pc がベンゼン環を共有している Fused-Pc 配位子を用いているため配位サイトを二つ持っており、SMM Tb₂(obPc)₃ (4) が二量化した構造となっている。分子内の Tb イオン間の磁気双極子相互作用には、4 ユニットに由来する強い相互作用(金属間距離 = 0.352 nm)と、Fused-Pc 部分を介した弱い相互作用(1.16 nm)が存在する。直流磁化率からは、四つの Tb イオン全てが強磁性的に相互作用していることが明らかとなった。一方で、交流磁化率から求められた磁化緩和時間や、磁化緩和過程の分裂が、4 のものと非常に良く似ていた。即ち、3 は、強磁性的に弱くカップルした 4 のダイマーであると解釈される。現在は、Fused-Pc 部分の相互作用を詳しく解明するために、Fused-Pc を用いた二核錯体を合成し、その磁気特性を調査している。この錯体はビラジカルを有しており、適当な酸化剤・還元剤を用いることにより、カチオン体・アニオン体も合成することが可能であるため、電荷状態における磁気特性の変化にも注目している。

また、SMM 化合物のランタノイドイオンが分子構造に与える影響については NMR による研究も進めている [3]。最近では、NMR 分光法を用いて、溶液中におけるたんぱく質などの巨大な生体分子の構造を解析できるようになってきている。その原理は、ランタノイドイオンを分子に導入することによって、常磁性種

に特有の長い NMR 緩和時間を利用し、擬コンタクトシフト (Pseudo Contact Shift; PCS) や残余双極子相互作用 (Residual Dipolar Coupling; RDC) を発現させることに
ある。PCS は、NMR 観測核と不対電子

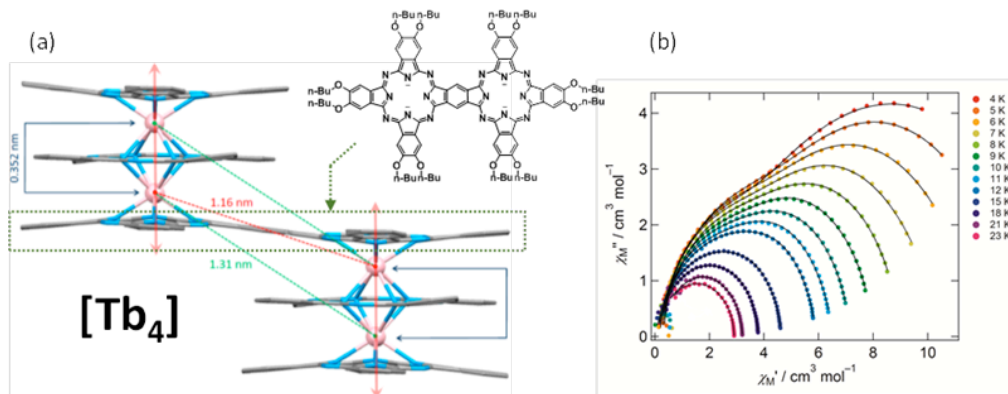


図 2. (a) テルビウム 4 核錯体の構造. (b) 0.4 T の磁場下での Cole-Cole Plot. 熱に依存しない緩和過程 (τ_1) と熱に依存する緩和過程 (τ_2) の二種類観測される。

のスピンの磁気双極子相互作用が起源であり、このパラメーターによって分子の磁気異方性を決定することができる。一方で RDC は、分子間における核スピンの磁気双極子相互作用によるもので、溶液中では平均化されてしまうが、磁気異方性を持つような分子では平均化されず、溶液中で分子が部分的に磁場に沿って配向する。これらの現象を詳細に解析することによって、溶液中の分子の構造を推定することができる。我々が研究してきた SMM **3** は、フタロシアニン環に対して垂直に強い磁気異方性を持つ分子で、単分子磁石の挙動を示す。これは前述の条件にまさに当てはまる。テルビウムによる長い NMR 緩和時間と強い磁気異方性によって大きな PCS と RDC が発現し、生体分子と同様にこれらを詳しく解析することによって溶液中での単分子磁石の構造を解析することに成功した (図 3)。この結果は、単分子磁石を含む常磁性種の NMR 分光法を普遍的に応用していくために大変価値のあるものであると考えている。今後の展開としては、ダブルデッカー型 $\text{Tb}(\text{obPc})_2$ 錯体を用いて、電子状態 (アニオン・カチオン・中性ラジカル) による PCS や RDC の化学シフトに対する寄与の変化を詳細に調べる予定である。これらの研究で得られた成果を分子スピントロニクスに生かしていく予定である。

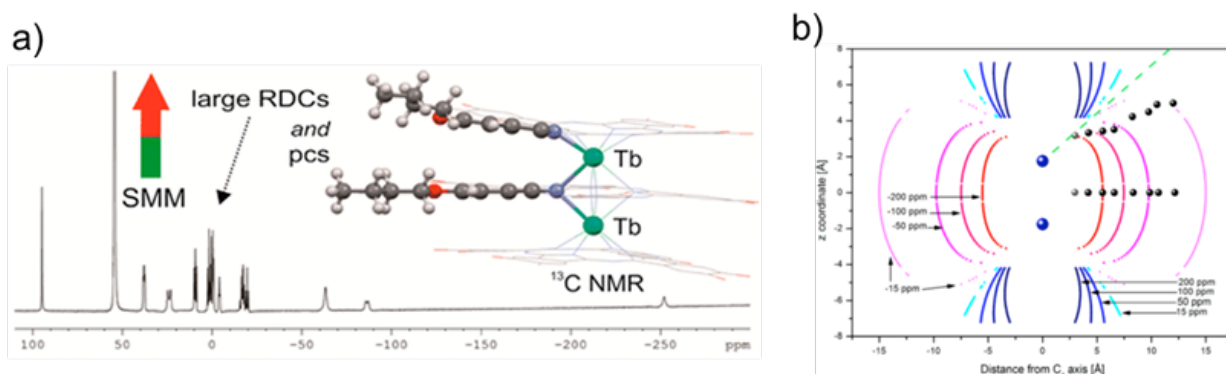


図 3. $\text{Tb}_2(\text{obPc})_3$ (**4**) の ^{13}C -NMR スペクトルと PCS の等シフト曲線。

【参考文献】

[1] K. Katoh, R. Asano, A. Miura, Yoji Horii, T. Morita, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Dalton Transactions*, (in press). (DOI: 10.1039/c4dt00042k). [2] T. Morita, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Inorganic Chemistry*, Vol. 52, pp13555-13561(2013). [3] M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, pp14349-14358(2013).