



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Evaluation of Intramolecular Magnetic Interactions in Photo-excited States of Phthalocyaninato Lanthanide Complexes   |
| Author(s)    | 木崎, 和郎  |
| Citation     | 大阪大学, 2018, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/69365">https://hdl.handle.net/11094/69365</a>   |
| rights       |   |
| Note         | やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 ( 木崎 和郎 )

## 論文題名

Evaluation of Intramolecular Magnetic Interactions in Photo-excited States of Phthalocyaninato Lanthanide Complexes  
(フタロシアニナトランタニド錯体の光励起状態における分子内磁気相互作用の評価)

## 論文内容の要旨

希土類イオンや遷移金属イオンを含む単分子磁石における分子内磁気相互作用の研究が学術的興味のみならず、エレクトロニクスやスピントロニクスなどへの応用のために研究されている。これらの研究は化合物の基底状態を対象としたもので、励起状態に関する研究は進んでいない。フタロシアニン二層型錯体 ( $[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-$ ,  $\text{Ln}^{3+} = \text{ランタニドイオン}$ ,  $\text{pc}^{2-} = \text{フタロシアニナト配位子}$ ) において、希土類イオンの全角運動量  $J$  と錯体の光励起状態がもつ軌道角運動量  $L$  との間に磁気相互作用 ( $J$ - $L$ 相互作用) が存在することが報告された。しかし  $J$ - $L$ 相互作用の本質的な理解は得られていない。

$[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-$  錯体では、フロンティア軌道での  $\pi$  -  $\pi$  相互作用による軌道の混成、さらにエネルギーの近接した電子遷移間の配置間相互作用による電子状態の複雑化が  $J$ - $L$ 相互作用を理解する上での難点であった。この問題を解決する一つの方法は  $\text{Pc}$  配位子の数を減らし軌道の混成をなくすことである。もう一つの方法は、 $[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-$  を酸化して配置間相互作用を減少させる方法である。以上のことから本研究では、 $J$ - $L$ 相互作用の本質を明らかにするために、 $\text{Pc}$  配位子を一枚しか持たない単層型錯体と一電子酸化された  $[\text{Ln}(\text{pc})_2]^0$  を合成し、その磁気円偏光二色性 (MCD) 測定から  $J$ - $L$ 相互作用を観測評価することを目的とした。

$\text{Pc}$  配位子を一枚しか持たない錯体を合成するにあたり、二層型錯体の配位構造との類似性、環状  $\pi$  電子系がないことを念頭に錯体  $[\text{Ln}(\text{cyclen})(\text{pc})]\text{Cl}$  を設計、合成した。X線結晶構造解析から、本錯体はわずかにゆがんだスクエアアンチプリズム型の配位構造を有していることがわかった。これは二層型錯体の配位構造に近く、 $J$ - $L$ 相互作用の研究に適している。4f 電子を持たない Y 錯体では MCD 強度は温度に依存せず一定であったが、4f 電子を持つ他の錯体では温度の低下にしたがって MCD 強度が変化した。J および L の Zeeman 分裂と  $J$ - $L$ 相互作用を含めたモデルハミルトニアンを用いて、MCD 強度のフィッティングを行い  $J$ - $L$ 相互作用の値を得た。Dy 錯体のみ負の  $J$ - $L$ 相互作用を示し、他の錯体では正であった。

$[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-$  錯体では、Y 錯体は低温においてわずかな MCD 強度の減少を示し、これは酸化によって生じた  $\pi$  ラジカル電子のスピン角運動量  $S$  と  $L$  との  $L$ - $S$  相互作用による。他の錯体でも温度低下に従って MCD 強度が変化した。J, L, S の Zeeman 分裂、 $J$ -L, L-S, J-S 相互作用を含めたモデルハミルトニアンを用いてフィッティングを行い、各相互作用の値を得た。J-L 相互作用は Dy, Er, Tm 錯体において負を示し、他の錯体では正であった。

$[\text{Ln}(\text{cyclen})(\text{pc})]\text{Cl}$  と  $[\text{Ln}(\text{pc})_2]^0$  とで測定された  $J$ - $L$ 相互作用を  $J_L$  について整理すると、 $J$ - $L$ 相互作用は大きな  $J_L$  を持つ Tb, Dy, Ho, Yb 錯体で強く、対して小さな  $J_L$  を持つ Er, Tm 錯体では弱く現れた。これは  $J_L$  の値が  $J$ - $L$ 相互作用に大きく影響していることを意味する。

$J$ - $L$ 相互作用の原因を、強磁性的な磁気双極子相互作用と反強磁性的な交換相互作用を用いて説明した。 $[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-$  および  $[\text{Ln}(\text{pc})_2]^0$  では、Dy, Er, Tm 錯体で負の  $J$ - $L$ 相互作用が現れた。二層型錯体では、 $\pi$  電子系は上下から希土類イオンを挟んでいるため、4f 電子系と  $\pi$  電子系との重なりが大きく、強い交換相互作用が発現する。単層型錯体では Er, Tm 錯体は正の  $J$ - $L$ 相互作用を示した。単層型錯体では希土類イオンの一方のみに  $\pi$  電子系が局在化しているため、二層型錯体に比べると両電子系の重なりは小さく、交換相互作用は相対的に弱くなる。そのため、 $J_L$  が小さい Er, Tm 錯体において、単層型錯体では交換相互作用と磁気双極子相互作用が競合し、 $J$ - $L$ 相互作用が正またはゼロに近い値であったのに対して、二層型錯体ではより強い交換相互作用によって負の  $J$ - $L$ 相互作用が発現したと考えられる。以上のことから、 $J$ - $L$ 相互作用は上記の二種類の相互作用によって生じていると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 ( 木 崎 和 郎 )   |     |     |      |
|---|-----|-----|------|
|   | (職) | 氏 名 |      |
| 論文審査担当者   | 主 査 | 教授  | 石川直人 |
|   | 副 査 | 教授  | 今野巧  |
|   | 副 査 | 教授  | 宗像利明 |
| 論文審査の結果の要旨  |     |     |      |
| <p>希土類イオンや遷移金属イオンを含む単分子磁石における分子内磁気相互作用の研究が学術的興味のみならず、エレクトロニクスやスピントロニクスなどへの応用のために研究されている。これらの研究は化合物の基底状態を対象としたもので、励起状態に関する研究は進んでいない。フタロシアニン二層型錯体 (<math>[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-</math>, <math>\text{Ln}^{3+} =</math> ランタニドイオン、<math>\text{pc}^{2-} =</math> フタロシアニナト配位子)において、希土類イオンの全角運動量 <math>J</math> と錯体の光励起状態がもつ軌道角運動量 <math>L</math> との間に磁気相互作用 (<math>J</math>-<math>L</math> 相互作用)が存在することが報告された。しかし <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用の本質的な理解は得られていない。</p> <p><math>[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-</math> 錯体では、フロンティア軌道での <math>\pi</math>-<math>\pi</math> 相互作用による軌道の混成、さらにエネルギーの近接した電子遷移間の配置間相互作用による電子状態の複雑化が <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用を理解する上での難点であった。この問題を解決する一つの方法は <math>\text{Pc}</math> 配位子の数を減らし軌道の混成をなくすことである。もう一つの方法は、<math>[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-</math> を酸化して配置間相互作用を減少させる方法である。以上のことを背景として、本論文では、<math>J</math>-<math>L</math> 相互作用の本質を明らかにするために、上記の方法を用いて得られた系についての、磁気円偏光二色性 (MCD) 測定から <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用を観測評価することを目的とした。</p> <p><math>\text{Pc}</math> 配位子を一枚しか持たない錯体を合成するにあたり、二層型錯体の配位構造との類似性、環状 <math>\pi</math> 電子系がないことを念頭に錯体 <math>[\text{Ln}(\text{cyc1en})(\text{pc})]\text{Cl}</math> を設計、合成した。X線結晶構造解析から、本錯体はわずかにゆがんだスクエア-アンチプリズム型の配位構造を有していることがわかった。これは二層型錯体の配位構造に近く、<math>J</math>-<math>L</math> 相互作用の研究に適している。4f 電子を持たない Y 錯体では MCD 強度は温度に依存せず一定であったが、4f 電子を持つ他の錯体では温度の低下にしたがって MCD 強度が変化した。<math>J</math> および <math>L</math> の Zeeman 分裂と <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用を含めたモデルハミルトニアンを用いて、MCD 強度のフィッティングを行い <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用の値を得た。Dy 錯体のみ負の <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用を示し、他の錯体では正であった。</p> <p><math>J</math>-<math>L</math> 相互作用の原因を、強磁性的な磁気双極子相互作用と反強磁性的な交換相互作用を用いて説明した。<math>[\text{Ln}(\text{pc})_2]^-</math> および <math>[\text{Ln}(\text{pc})_2]^0</math> では、Dy, Er, Tm 錯体で負の <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用が現れた。二層型錯体では、<math>\pi</math> 電子系は上下から希土類イオンを挟んでいるため、4f 電子系と <math>\pi</math> 電子系との重なりが大きく、強い交換相互作用が発現する。単層型錯体では Er, Tm 錯体は正の <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用を示した。単層型錯体では希土類イオンの一方のみに <math>\pi</math> 電子系が局在化しているため、二層型錯体に比べると両電子系の重なりは小さく、交換相互作用は相対的に弱くなる。そのため、<math>J_2</math> が小さい Er, Tm 錯体において、単層型錯体では交換相互作用と磁気双極子相互作用が競合し、<math>J</math>-<math>L</math> 相互作用が正またはゼロに近い値であったのに対して、二層型錯体ではより強い交換相互作用によって負の <math>J</math>-<math>L</math> 相互作用が発現したと考えられる。以上のことから、<math>J</math>-<math>L</math> 相互作用には上記の二種類の機構が関与していることを示唆している。</p> <p>以上の研究成果は希土類イオンの全角運動量と錯体の光励起状態がもつ軌道角運動量との間の相互作用の本質的理解に対して重要な知見を与えていると評価できる。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文をして十分価値のあるものと認める。</p> |     |     |      |