The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Interactions between the Photo-Excited Cyclic π System and the 4f Electronic System in Phthalocyaninato Lanthanide Dinuclear Complexes
Author(s)	坂口, 裕太郎
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/81885
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　坂口　裕太郎　）	
論文題名	Interactions between the Photo-Excited Cyclic π System and the 4f Electronic System in Phthalocyaninato Lanthanide Dinuclear Complexes （フタロシアニナト希土類二核錯体における光励起環状π系と4f電子系間の相互作用）

論文内容の要旨

希土類イオンが持つ4f電子は外殻の5sや5p電子によって遮蔽されている。配位子との相互作用が小さいため4f軌道では軌道角運動量Lが残存する。これにより希土類イオンはスピン角運動量Sと軌道角運動量Lが結合した全角運動量Jを持ち、特異な物性を示す。

希土類錯体ではこの全角運動量Jにより基底状態が縮退しており、配位子場下で基底状態が分裂し大きな磁気異方性を示す。フタロシアニン(Pc)は環状π共役系であり、希土類イオンを挟み込むことで二層型錯体Pc_2Lnを形成することが知られている。特にPc_2Tbは大きな磁気異方性を示し、分子自体が磁石として振る舞う単分子磁石の挙動を示す。さらにJ-J間やJ-S間の磁気相互作用の研究がなされており、4f電子の学術的な知見の開拓と高密度情報記録媒体や分子スピントロニックデバイスなどへの応用が目指されている。三層型錯体Pc_3Ln_2は基底状態でJを二つ持つ。J-J間で相互作用し、磁気的な性質に影響を与えることが知られている。希土類錯体の角運動量間の相互作用について研究をされているが、そのほとんどが基底状態を対象としており励起状態における角運動量間の相互作用の研究はあまりなされていない。フタロシアニンはπ－π*励起状態で軌道角運動量Lを持つ。これによりPc_2Lnは光励起状態においてLとJを持つ特異な系となる。本研究室はPc_2Lnの光励起状態において、J-L間に磁気的な相互作用が存在することを初めて明らかにした。希土類錯体において初めて光磁性が報告された。この新しい相互作用により光磁性の新しい光磁性の分野が開拓できると期待できる。一方、Pc_3Ln_2の光励起状態ではLとふたつのJを持つ。本研究ではこのような系のπ－π*励起状態における電子構造を解明することを目的とし、MCD分光法による研究を行った。Lと二つのJが相互作用するのかどうかを調べるために、$PcLnPc(OMe)_8LnPc$ (Sym-[Ln, Ln]、 Ln=Tb, Dy) と比較対象としてSym-[Y, Y]について吸光度とMCD測定を行った。これらの分子はQ帯領域に二つの鋭い吸収帯(低エネルギー側からQ_L帯、Q_H帯と呼ぶ)を持つ。それらのMCDスペクトルは重なり合っていたため、pseudo－Voigt関数を用いたフィッティングにより分離した。MCDスペクトルからファラデーA項、B項の温度変化、磁場変化を調べた。Jを持たないY錯体ではA項、B項ともに変化が小さかったのに対し、Tb錯体、Dy錯体ではA項、B項ともに大きく変化した。Sym-[Y, Y]のA項からLを求めた。Sym-[Ln, Ln]はLと二つのJを持つ。励起準位に二つの同じ大きさのJ-L相互作用を考慮し、強磁性的J-J相互作用を考慮したモデルを新たに考案した。QL帯、QH帯のA項の温度依存性、磁場依存性を説明できた。モデルに基づいたシミュレーションにより、L、J-L相互作用、J-J相互作用を定量的に求めることができた。Lは二つのJと別々に相互作用しているのかを調べるために、$PcLnPcLnPc(OMe)_8$(Asym-[Ln, Ln]、Ln = Tb,Dy)と比較対象としてAsym-[Ln, Y]、Asym-[Y, Ln]、Asym-[Y, Y]について吸光度とMCD測定を行った。Asym-[Ln, Y]、Asym-[Y, Ln]はLとJを持つ。励起準位にJ-L相互作用を考慮したエネルギー準位により、Q_L帯、Q_H帯のA項の温度依存性、磁場依存性を説明できた。このモデルに基づいたシミュレーションにより、L、J-L相互作用の値を定量的に求めた。Asym-[Ln, Ln]はLと二つのJを持つ。励起準位に二つの異なる値のJ-L相互作用を考慮し、強磁性的J-J相互作用を考慮することでQ_L帯、Q_H帯のA項の温度依存性、磁場依存性を説明できた。このモデルとAsym-[Ln, Y]、Asym-[Y, Ln]のJ-L相互作用の値を用いてシミュレーションを行い、L、J-L相互作用、J-J相互作用を定量的に求めることができた。置換基の位置による相互作用への影響を調べるために、Pc_3Y_2、Sym-[Y, Y]、Aym-[Y, Y]の励起状態について量子化学計算を行った。Pc_3Y_2、Sym-[Y, Y]、Aym-[Y, Y]の電子遷移を調べると、Q_L帯Q_H帯それぞれに大きな差は見られなかった。基底状態、励起状態の電子密度を調べた。Sym-[Y, Y]、Aym-[Y, Y]のQ_L帯において励起状態のLが真ん中のPcに分布していた。Lが二つのJに近い位置に存在するためにQ_L帯のJ-L相互作用が大きくなると考えられる。Asym-[Y, Y]のQ_H帯はLが端のPcに分布している。Lの分布の違いにより、Aym-[Ln, Ln]のQ_H帯で二つのJ-L相互作用の値が異なると考えられる。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　坂口裕太郎　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	石川直人
	副 査　教授	舩橋靖博
	副 査　教授	水谷泰久

論文審査の結果の要旨

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($[Ln(pc)_2]^-$, Ln^{3+} = ランタニドイオン、pc^{2-} = 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と光励起状態にある環状π共役電子系の軌道角運動量 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。しかしこの励起状態における J-L 相互作用の本質的な理解は得られていない。

二つの希土類イオンと三つのフタロシアニン配位子から成る pc 三層型希土類二核錯体$[Ln_2(pc)_3]$では、配位子上に生成する軌道角運動量Ｌと、二つの希土類イオン上にそれぞれ存在する全角運動量Ｊからなる J-L-J３角運動量系を実現することができる。本論文では、この３つの角運動量がどのように相互作用するか、そしてどのような量子状態を形成するかを明らかにするために pc 対称型二核錯体、pc 非対称型二核錯体の磁気分光学測定と量子化学計算による研究を行った。

二つの J がそれぞれ L とどのように相互作用するかを明らかにするために、２つの非対称型希土類 Tb 単核錯体、[Tb,Y]、[Y,Yb]について可視領域に存在する二つのπ－π*励起状態における磁気円二色性の測定を温度可変、磁場可変条件下で行った。励起状態で発生する L と希土類の J の間の相互作用の大きさ（Δ_{JL})、および L の大きさ($|L_z|$)を理論モデルから得られる値と実験値とのフィッティングにより決定した。次に上記錯体と同構造を持つ二核錯体[Tb,Tb]について測定を行い、新たに構築した J-J 間の相互作用（Δ_{JJ}）および二つの J-L 間相互作用（Δ_{JL1}、Δ_{JL2}）を考慮した新しい理論モデルに基づく実験データの解析を行った。これにより、J-J 間の相互作用を決定した。実験的に決定したΔ_{JJ}値から、イオン間の磁気双極子相互作用が J-J 相互作用に対して主要な寄与を与えていることを明らかにした。同様の手続きに従い、Dy 錯体についても実験、計算的検討を行い、二つのπ－π*励起状態についてそれぞれΔ_{JL1}、Δ_{JL2}、Δ_{JJ}、の決定を行った。

量子化学計算により、二つのπ－π*励起状態において、L の発生する位置について検討を行い、励起状態による J-L 相互作用の大きさの違いについて合理的な説明を与えた。さらに、同じ励起状態にもかかわらず、二つのイオンで J-L 相互作用の違いが現れる理由を、Pc 間の幾何的な歪みの違いに原因があるという合理的な提言を行った。

以上の研究成果は多核希土類イオン錯体におけるの全角運動量と配位子光励起状態の間の相互作用の本質的理解に対して初めての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。