

分子・物質合成プラットフォームにおける利用成果

「超分子の示す磁性に関する研究」

^a京都大学国際高等教育院, ^b首都大学東京, ^c新潟大学

加藤 立久^a, 兒玉 健^b, 古川 貢^c

【目的】

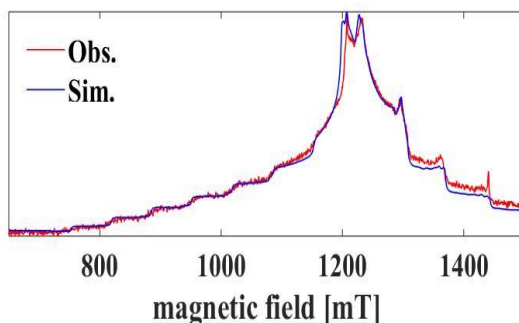
分子錯体(超分子)中に複数のラジカル電子を持っている場合, スピンが結合して特徴的な分子磁性を示す. そこで電子スピン共鳴(ESR)分光法を用いて, この結合電子系のスピン状態を明らかにすることが研究目的である.

実際の系として, 炭素ネットワーク系試料として, 複核の金属内包フラーレン $Gd_2@C_{80}$ と $Gd_2@C_{78}$ のアニオンラジカルをESR測定して, 内包される2個のGd イオンの4f 軌道を半占有する合計14 個のラジカル電子と還元電子間のスピン結合性を明らかにする.

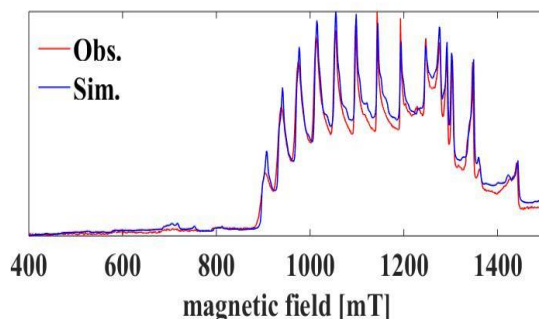
【成果】

$Gd_2@C_{80}$ と $Gd_2@C_{78}$ のアニオンラジカル($(Gd_2@C_{80})^-$, $(Gd_2@C_{78})^-$)について, Q-バンド・パルスESR装置を用いて電子スピンエコー磁場スキャン(ESEFS)スペクトルを記録した. その結果, 2個のGd イオンの4f 軌道を半占有する14 個のラジカル電子と還元電子の合計で15個の電子スピンが強磁性的に結合したESEFSスペクトルが得られた. そのスペクトルは, 複数のラジカルスピン間の微細構造で特徴付けられる.

それぞれのESEFSスペクトルを計算機にてシミュレーションし, 微細構造パラメータを決定することに成功した. その結果, $(Gd_2@C_{80})^-$ の軸対称性からのズレを表すパラメータEが, $(Gd_2@C_{78})^-$ の値より大きいことをつきとめた. この結果は, 2個のGd イオンの4f 軌道を半占有する14 個のラジカル電子と還元電子の強磁性的なスピン結合構造を明らかにする重要な情報を与えている.



$(Gd_2@C_{80})^-$ のESEFSスペクトル.
赤線は実測, 青線はシミュレーション結果.
シミュレーションパラメータは, $S=15/2$,
 $g=1.99$, D 値=36.5 mT, E 値=11.0 mT



$(Gd_2@C_{78})^-$ のESEFSスペクトル.
赤線は実測, 青線はシミュレーション結果.
シミュレーションパラメータは, $S=15/2$,
 $g=1.99$, D 値=53.8 mT, E 値=0.25 mT