



Title	4f電子と単分子磁石
Author(s)	石川, 直人
Citation	大阪大学低温センターだより. 2012, 159, p. 18-21
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/23328">https://hdl.handle.net/11094/23328</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 4f電子と単分子磁石

理学研究科化学専攻 石川 直人 (内線5408)

E-mail: iskw@chem.sci.osaka-u.ac.jp

私は理学研究科化学専攻にて金属錯体に関する研究を行っています。現職には2008年4月に赴任いたしましたが、阪大のすばらしいインフラにとても感激し、現在も日々この研究環境を気軽に利用できることに感謝の念を深めています。阪大に来る前には低温実験をしたいときは高額な液体ヘリウムを購入するか、他大学に出向いて装置をお借りするしか手がありませんでしたが、今では回収ラインが整備された環境で安定・安価に寒剤を使用でき、これも低温センターの皆様のおかげと感謝しております。今回この「談話室」に話題を提供する機会をいただきましたので、私が研究している興味深い化合物について紹介させていただきたく思います。

## 単分子磁石の新しい流れ

単分子磁石 (Single Molecule Magnets, SMM) と呼ばれる物質群が分子磁性の分野で20年ほど前から盛んに研究されています。この分子性化合物は電子スピン由来の磁気モーメントが、その分子に固定したある一定方向に向きやすく（一軸性の磁気異方性を持つ）かつスピン反転速度が極めて小さい（磁気緩和時間が極めて長い）分子を指します。応用面では高密度メモリー素子、スピントロニクスにおけるスピントルーピング、量子ビットなどへの展開が期待されています。この分野の初期から研究されているのは、3dブロック元素の多核金属錯体であり、多くのバリエーションが知られています。なかでも12個のマンガンイオンが酸素イオンおよび酢酸イオンにより架橋された構造を持つ分子「 $Mn_{12}$ 」が代表的な単分子磁石とされており、多くの研究がなされています。これらの分子は大きなスピン角運動量 $S$ 、典型的には $S = 10$ 、を持ち、極低温下で磁気ヒステリシスが観測され、文字通り1分子で古典的磁石と同じ挙動を示します。

2003年に私はそれまで知られていた3d金属多核錯体型の単分子磁石とは全く異なる4fブロック金属の単核錯体（図1）が単分子磁石挙動を

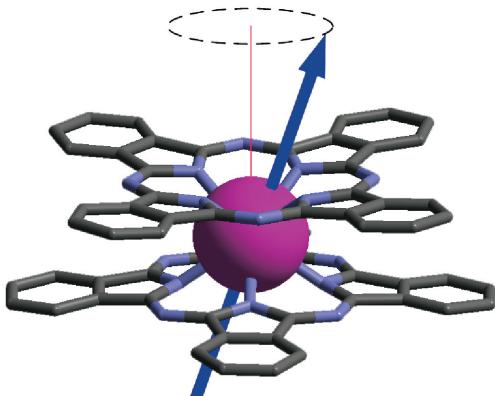


図1 希土類単分子磁石（ビスマルクニアナトテルビウム）

示すことを報告しました<sup>[1,2]</sup>。この錯体が持つ磁性金属イオンは希土類イオン ( $Tb^{3+}$ または $Dy^{3+}$ ) 1個のみであり、3d多核錯体の場合とは異なっています。単分子磁石挙動も異なる機構から生じています。この化合物は、単核錯体であるだけでなく、3d多核の場合よりはるかに高い温度で長い磁気緩和時間有することから、注目を集めました。この化合物以後、多くの希土類錯体ベースの単分子磁石が報告され、新しい研究分野として広がりを見せています。

## 化学分野における4f電子

化学分野、特に分子磁性分野では4f電子を取り扱う研究者はd電子のそれに比べて圧倒的に「少数派」といえます。これは、希土類元素の4f電子が「内殻」電子で、結合にはほとんど関与せず、化学的観点からは全く面白みがないと一般的には認識されていることとも関係していると思います。このことは、d電子系の分光特性や磁性の結晶場・配位子場理論に基づく取り扱いやdブロック金属錯体の反応性・安定性の議論が無機化学教育において大きな柱になっていることと対照的です。逆に言えば、配位子場下に置かれた4f電子の性質に関してはまだまだ知られていないことが数多くあり、新しい研究分野を開拓できると期待できます。

上で述べた希土類単分子磁石は希土類イオンとフタロシアニンと呼ばれる平面構造を持つ有機分子で構成されています。この有機分子は分子全体に広がった 共役系を持ち、これに加えて金属イオンと配位結合を形成できる孤立電子対を持っています。もともと私はこの有機分子を積層させた構造体に興味があり、この積層 電子系の電子構造や分光特性、磁性に関して研究を行っていました。初めは希土類イオンを 電子系をつなぐ単なる架橋剤と認識していました。研究を進めていくうちに、希土類イオンの持つ4f電子系についても興味を持ち、研究を始めようとしたが、大きな問題に突き当たりました。そもそも化学の分野では希土類錯体の4f電子構造をまともに取り扱った研究が非常に少なく、実用的な量子化学的方法もありません。そこで、4f電子系の配位子場分裂構造を実験的に決定する方法を研究することにしました。

孤立希土類イオンの電子状態はスピン角運動量S、軌道角運動量L、全角運動量Jで表され、 $2J+1$ 重に縮重しています。この希土類イオンが結晶場または配位子場におかれたとき、 $2J+1$ 重項は分裂します。これらの分裂構造は4f - 4f光学遷移が観測され、かつ線幅が十分に狭く微細構造が分離可能であれば、それらスペクトルの解析により決めることができます。しかし、このような系は例外的であり、ほとんどの場合多重項分裂構造を決めることは困難です。もし光学スペクトルを用いた方法に代わる新たな決定法があれば、4fブロック化合物の多重項副準位構造の知識を基にした研究領域を大きく広げることができると考えました。

私は等構造をもつ複数の希土類錯体の磁化率の温度依存性と<sup>1</sup>H-NMRの常磁性シフトを再現するような配位子場パラメータを、それらを原子番号の一次関数として、同時に決定するという方法を用いました<sup>[3,4]</sup>。

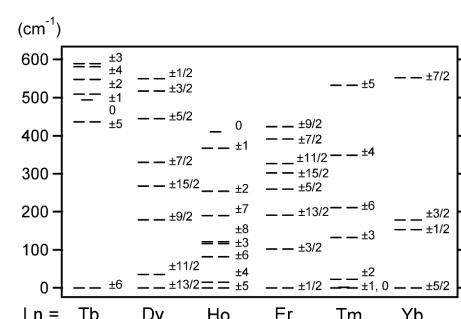


図 2 ビスマスフタロシアニナト希土類錯体  $[Pc_2Ln] \cdot TBA^+$  の基底多重項副準位のエネルギー。数字はその準位の  $J_z$  の値

これによってフタロシアニン積層型錯体の基底多重項の副準位構造を決定しました（図2）。このような情報はそれまでになかったもので、これを足掛りとして、この錯体群の未知の興味深い性質を見いだすことにつながりました。

### 希土類錯体の遅い磁気緩和

希土類錯体では4f電子系の全角運動量に伴う磁気モーメントが存在し、軌道角運動量成分と配位子場ポテンシャルの相互作用によって大きな磁気異方性が現れます。このことは3d金属錯体では一般的に軌道角運動量成分が消滅し、磁気モーメントがスピン角運動量のみに起因しており、磁気異方性が空間的に離れた複数のスピン間の相互作用によって表れるのとは対照的です。この磁気異方性発現機構の相違が顕著に現れた例が「希土類単分子磁石」であるといえます。

ビスマスフタロシアニнат希土類錯体の基底多重項副準位構造（図2）を見ると、Tb錯体では最低副準位の $J_z$ 値が $\pm 6$ と大きく、さらに最低副準位と次の準位との差が約400 cm<sup>-1</sup>と極端に大きいことが分かります。この錯体が長い磁化緩和速度を持つと予想し、6種類の同構造希土類錯体について交流磁化率測定を行いました。その結果 Ln = Tb, Dy の場合に単分子磁石の特徴的である極端に遅い磁化緩和が観測されました。一方、Ln = Ho, Er, Tm, Yb の場合はこのような緩和現象は観測されませんでした。

交流磁化率虚数成分  $\chi_M$  が極大値をとる温度（交流磁場の角周波数の逆数が試料の磁化緩和時間に一致する温度）は1000 HzのAC磁場下でTb錯体が40 K、Dy錯体が10 Kでした。これに対し3d金属多核錯体の場合の最高で約7 Kであり、はるかに高い温度で「単分子磁石」としての性質を示しています。

### 希土類単分子磁石における磁化量子トンネリング

3d多核単分子磁石の磁化曲線には量子論的效果に基づく階段状の構造が現れることがあります。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）によって磁化緩和することに起因します。この現象は  $M_s$  状態と  $-M_s$  状態のエネルギーが一致するような磁場下においての二つの状態が混合することによって起きます。この状態を、up-spin状態とdown-spin状態の「量子重ねあわせ状態」と見なすことができます。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ます。

同様な階段状構造が希土類単分子磁石においても観測されました（図3）<sup>[5]</sup>。希土類錯体におけるこれらの階段状構造の原因を考える上で、核の磁気モーメントの存在を考慮する必要があります。テルビウムは<sup>159</sup>Tb核が自然存在比100%であり、これは核スピン $I = 3/2$ を持ちます。この核スピンの存在の

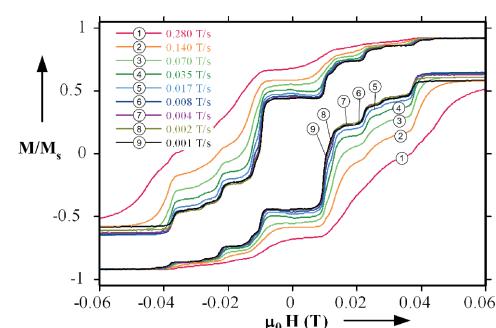


図3 [Pc<sub>2</sub>Tb] TBA・希釈単結晶試料の磁場 - 磁化曲線（一部）。測定温度は0.04 K

ため、状態を記述する波動関数は  $J_z = I_z$  となり、 $J_z = \pm 6$ 、 $I_z = \pm 3/2$  または  $\pm 1/2$  の 8 準位に分裂します。4f電子系と核スピンの間の等方的hyperfine相互作用と核四重極子相互作用を考慮することで実測の階段状構造が説明できました。同様の構造はHo錯体でも観測されました<sup>[6]</sup>。Ho錯体では1.8 K以上の温度領域での交流磁化率測定では遅い磁気緩和が観測されませんでしたが、数10 mKの温度領域では磁場 - 磁化曲線に階段状構造を伴うヒステリシスが観測されました。Tb錯体の場合と異なり、階段状構造は等間隔に並んでおり、これらは等方的hyperfine相互作用のみを考慮することで再現しました。これらは希土類イオンの磁気緩和と4f電子系と核スピンの相互作用が大きく関わっていることを示す重要な結果といえます。

## 最近の展開と課題

最近、スピントロニクス分野でこの希土類単分子磁石を用いた新しい展開が見られます。この化合物をグラフェンやカーボンナノチューブに結合させた系が構築されており、実際にそれらナノワイヤーを流れる電流に対して単分子磁石によるバルブ効果が観測されたという報告もなされています。これらの新しい工学的視点からの研究分野の広がりも大変興味深く、期待されます。一方、基礎科学的観点から見たとき、4f電子系について解決しなければならない問題はまだいくつも存在します。たとえば4f電子系の配位子場分裂を量子化学的に決定することはいまだに困難な問題です。また多くの希土類錯体は対称性が低く、このような場合の取り扱いも大変に難しく、一般的な系への展開を困難にしています。その他、多核錯体中の4f電子系間の相互作用、電子系との相互作用、核スピンとの相互作用、磁気緩和時間の本質など、解明すべき問題が山積しています。今後これらの未解決の問題について取り組んでいきたいと思っております。

## References

- [ 1 ] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8694-8695.
- [ 2 ] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11265-11271.
- [ 3 ] Ishikawa, N. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 5831-5835.
- [ 4 ] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Okubo, T.; Tanaka, N.; Iino, T.; Kaizu, Y. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 2440-2446.
- [ 5 ] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2931-2935.
- [ 6 ] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 3650-3651.