

希土類単分子磁石と 4f 電子の物理化学



研究ノート

石川 直人*

Lanthanide Single-Molecule Magnet and
Physical Chemistry of 4f Electrons

Key Words : Lanthanide, 4f Electron, Molecular Magnetism

単分子磁石について

分子磁性の分野で20年ほど前から単分子磁石 (Single Molecule Magnets, SMM) と呼ばれる物質群が盛んに研究されている。この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バルブ、量子ビットなどへの展開が期待されている。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る。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る。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ような挙動を示す。

2003年に筆者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示すことを報告した。^{1,2} この錯体を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る。単分子磁石挙動も

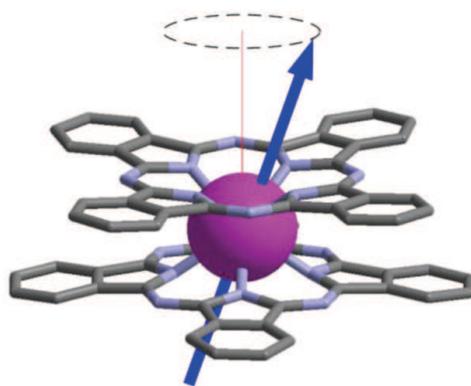


図1 希土類単分子磁石 (ビスフタロシアニナトテルビウム)

異なる機構から生じている。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を有することから、注目を集めた。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る。

分子磁性化学における 4f 電子

つい最近まで、化学分野、特に分子磁性分野では4f電子はd電子のそれに比べて圧倒的に「マイナー」な存在であった。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、一般的には化学的観点からは面白みがないかのごとく認識されていることとも関係していると思われる。このことは、無機化学教育において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・安定性の議論が大きな柱になっていることと対照的である。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る。

上で述べた希土類単分子磁石は希土類イオンとフ



*Naoto ISHIKAWA

1965年2月生
東京工業大学 大学院理工学研究科 博士
後期課程 化学専攻修了 (1993年)
現在、大阪大学 大学院理学研究科 化学
専攻 教授 理学博士 無機化学
TEL : 06-6850-5408
FAX : 06-6850-5408
E-mail : iskw@chem.sci.osaka-u.ac.jp

タロシアンと呼ばれる平面構造を持つ有機分子で構成されている。この有機分子は分子全体に広がった π 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る。もともと著者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 π 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た。研究当初は希土類イオンを π 電子系をつなぐ単なる架橋子と認識していた。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った。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なかった。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の研究を始めた。

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、 $2J+1$ 重に縮重している。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、 $2J+1$ 重項は分裂する。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る。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ある。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いえる。

著者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 $^1\text{H-NMR}$ 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た。^{3,4} これによってフタロシアン積層型錯体の基底多重項の副準位構造を決定した(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った。

希土類錯体の単分子磁石挙動の発見

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る。このことは3d金属錯体では一般的に

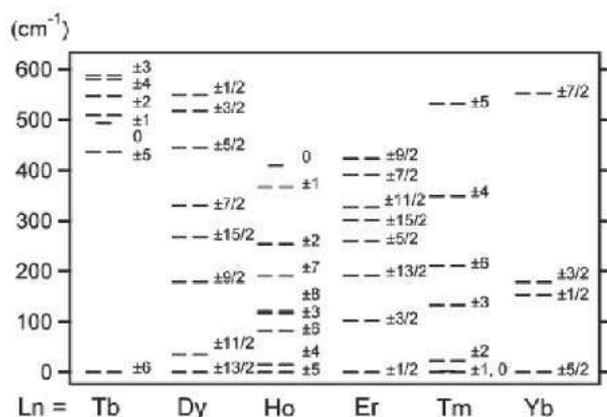


図2 ビスフタロシアニート希土類錯体 $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^- \text{TBA}^+$ の基底多重項副準位のエネルギー。数字はその準位の J_z の値

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ある。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」であるといえる。

ビスフタロシアニート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 ± 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^{-1} と極端に大きいことが分かる。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った。その結果 $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ 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た。一方、 $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ の場合はこのような緩和現象は観測されなかった。

交流磁化率虚数成分 χ''_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 であった。これに対し、それまで知られていた 3d 金属多核錯体の場合の最高温度は約 7 K であり、この希土類錯体ははるかに高い温度で「単分子磁石」としての性質を示すことがわかった。

4f電子系の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ることが報告されている。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 Tun

neling of Magnetization) によって磁化緩和することに起因する。この緩和過程は $|M_s\rangle$ 状態と $|-M_s\rangle$ 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る。この時生じる混合状態を、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る。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る。

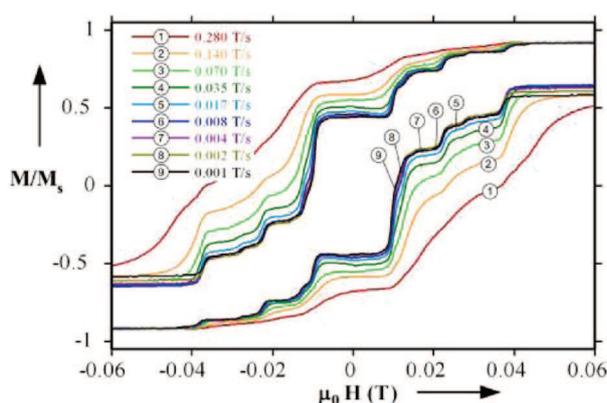


図3 [Pc₂Tb]⁻TBA⁺ 希土単結晶試料の磁場-磁化曲線 (一部)。測定温度は0.04K。

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た (図3)⁵。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る。テルビウムは ¹⁵⁹Tb 核が自然存在比 100% であり、これは核スピン $I=3/2$ をもつ。この核スピンの存在のため、状態を記述する波動関数は $|J_z\rangle|I_z\rangle$ となり、 $J_z = \pm 6$ 、 $I_z = \pm 3/2$ または $\pm 1/2$ の 8 準位に分裂する。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た。同様の構造は Ho 錯体でも観測された⁶。Ho 錯体では 1.8K 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なかったが、数 10mK 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た。これらは希土類イオンの磁気緩和に 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初めての重要な結果といえる。

最近の展開と課題

希土類錯体の単分子磁石挙動を決める要因として、いくつかの因子があげられる。それらについて基礎的な研究を引き続き行っている。これまでに配位子場の対称性に対する依存性⁷、配位子場のサイズや電荷に対する依存性⁸、複核錯体の磁気緩和における f-f 相互作用の効果⁹、長距離 f-f 相互作用の磁気緩和に対する効果¹⁰ などについて、新しい知見が得られている。

一方、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る。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る。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、期待される。

とはいえ、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まだいくつも存在する。たとえば 4f 電子系の配位子場分裂を量子化学計算により決定することはいまだに困難な問題である。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る。その他、多核錯体中の 4f 電子系間の相互作用、 π 電子系との相互作用、核スピンの相互作用、磁気緩和時間の本質など、解明すべき問題が山積している。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。

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.
- (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.
- (7) Sakaue, S.; Fuyuhiko, A.; Fukuda, T.; Ishikawa, N. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5337-5339
- (8) (a) Takamatsu, S.; Ishikawa, N. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1859-1862. (b) Ishikawa, N.; Mizuno, Y.; Takamatsu, S.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10217-10219 (c) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498-5500.
- (9) Ishikawa, N.; Otsuka, S.; Kaizu, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 731-733.
- (10) (a) Fukuda, T.; Hata, K.; Ishikawa, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 14698-14701, (b) Fukuda, T.; Kuroda, W.; Ishikawa N. *Chem. Commun.*, **2011**, 11686-11688.

