

f 電子の新しい物理化学を目指して - これまでと最近の話題 -



研究室紹介

石川直人*

Towards new physical chemistry of f electrons
- Past and recent topics -

Key Words : ランタニド, f 電子, π 電子, 分子磁性, 磁気分光学

大阪大学理学研究科化学専攻無機化学講座にて研究教育活動をさせていただいております。現職には2008年4月に着任いたしました。今回「研究室紹介」として話題を提供する機会をいただきましたので、私たちが行っている研究について紹介させていただきます。

4f 電子を用いた分子磁性分野の新しい流れ

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1900年代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。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。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。

2003年に私たち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が単分子磁石挙動を示すことを報告しました。^{1,2} 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を有することから、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、現在では分子磁性分野の中の一つの大きな領域になっています。

化学分野における4f 電子

2000年代に入るまで、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」でした。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、化学的観点からは全く面白くないという一般的な認識にも関係していたかと思われます。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、新しい研究分野の開拓の大きな余地があるといえます。

希土類錯体の4f 電子構造の解析法の開発

大学で助手の職を得て間もない時、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のですが、大きな問題に突き当たりまし



* Naoto ISHIKAWA

1965年2月生まれ
東京工業大学大学院 理工学研究科
化学専攻博士後期課程 (1993年)
現在、大阪大学大学院 理学研究科
化学専攻 無機化学講座 教授
理学博士
専門/無機化学
TEL : 06-6850-5408
E-mail : iskw@chem.sci.osaka-u.ac.jp

た。当時分子磁性分野では希土類錯体の4f電子構造と磁性の関係をまともに取り扱った研究が少なく、実用的な量子化学的方法もありませんでした。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と軌道角運動量の和である全角運動量 J で表され、 $2J+1$ 重に縮重しています。希土類イオンが結晶場または配位子場におかれたとき、その縮重は分裂します。どのように分裂するかは、電子遷移の良質な光学スペクトルを測定できれば、それら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、等構造をもつ複数の希土類錯体に対して同時に決定するという方法を提唱しました。³ これによってフタロシアンニ積層型錯体の基底多重項の副準位構造を決定しました。⁴ このような情報はそれまでになかったものです。これを足掛りとして、先に述べた、希土類単分子磁石の発見につながりました。

4f電子と環状 π 電子の相互作用

2008年に現職に着任した時、実験室には先代の教授が使っておられた「液体ヘリウムクライオスタット超電導磁石を組み込んだ磁気円二色性分光計」が置かれていました。たいへん高価で、かつ非常に珍しい装置で、どこでも使える装置ではありません。ただ、動かすとなると、メンテナンスが必要だったり、かなり大掛かりな真空ポンプなどの周辺装置が必要だったり、お金もそれなりにかかりそうだったので、しばらくは放置しておりました。そんな中、阪大内で、古い装置をリノベーションし、共同利用に供するプログラムがあることを知り、これを活用することとしました。このプログラムを主宰されているリノベーションセンターの皆様のおかげで、装置のオーバーホールに加えて周辺装置を設置することもでき、フル性能での稼働ができるようになりました。

この装置を稼働させたのには、一つの理由がありました。先に述べた希土類単分子磁石ですが、私たちの見つけた分子群は4f電子系とは別の観点からの特徴を持っています。それは、金属イオンに結合している「配位子」が「環状の π 共役系」を持っているということです。この環状 π 共役系は、環状に結合した16原子からできていて、特定の可視領域の光を照射すると、 π 電子に軌道角運動量を与えることができます。つまり「電子が π 共役系に沿って右回りか左回りのどちらかに回転する状態」を作り出すことができます。その結果、環状 π 電子系に新たに作り出された角運動量と、もともと4f電子系がもつ角運動量の二種類の角運動量が共存することになり、あらたな量子状態が生まれます。この状態がどのようなものであるのかについて、この装置を用いて調べられるのではないかと考えました。この装置を使い、磁気円二色性の温度変化を測定したところ、これまでにはない新しい現象が見つかりました。この現象を解析することにより、二つの角運動量間にこれまで知られていなかった相互作用が存在することを明らかにし、さらにその性質と強度の定量を行いました。⁵ さらに、この相互作用が、希土類元素ごと、また配位子側の励起状態ごとに、異なる性質を示すことを見出しました。⁶ 現在、このf電子と π 電子の相互作用の元素依存性と励起状態依存性の理論的な解明をめざして更なる研究を行っています。

終わりに

阪大の充実した研究インフラ、優れた研究環境の下で優秀な学生たちと研究活動ができることに日々感謝の念を深めております。このような環境はこれまでの長い歴史の中で阪大にかかわる皆様方のたゆまぬ努力によって築き上げられたものであり、自分自身も少しでも貢献できるよう努力しなければならぬと改めて思います。今後も阪大ならではの、阪大だからこそできる研究を追求していきたいと考えております。

参考文献

- 1) Ishikawa, Sugita, Ishikawa, Koshihara, Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8694-8695.
- 2) Ishikawa, Sugita, Ishikawa, Koshihara, Kaizu, *J.*

- Phys. Chem. B* **2004**, *108*(31), 11265-11271.
- 3) Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9543-9550.
- 4) Ishikawa, Sugita, Okubo, Tanaka, Iino, Kaizu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2440-2446.
- 5) Kizaki, Ozawa, Kobayashi, Matsuoka, Sakaguchi, Fuyuhiko, Fukuda, Ishikawa, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 6168-6171.
- 6) Fukuda, Ozawa, Sakaguchi, Kizaki, Kobayashi, Fuyuhiko, Ishikawa, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16357-16364.

