

4f ブロック化合物の多重項副準位構造の新しい決定法

(東工大院理工) ○石川直人 海津洋行

【序】4f ブロック化合物の多様な物性を量子論的立場から理解するためには、多重項の分裂構造についての情報が不可欠である。これまでは、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なごく限られた系においてのみ、スペクトル解析により多重項副準位構造の決定が可能であった。しかし、ほとんどの場合この方法は適用できない。もし電子スペクトルを用いない決定法があれば、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が飛躍的に広がることになる。

我々はこれまでに、基底多重項の副準位構造をf-f光学遷移のデータを用いずに、 f^8 から f^{13} 電子系を持つ等骨格構造の錯体について同時に決定する新しい方法によって、いくつかの希土類錯体群の電子構造と磁性について研究を行ってきた。本発表では、この新手法の詳細について述べ、用いる実験データセットの選択によって解の一義性がどのように高められるかという観点から検討する。さらに、この方法によって行うことが可能になった研究例について述べる。

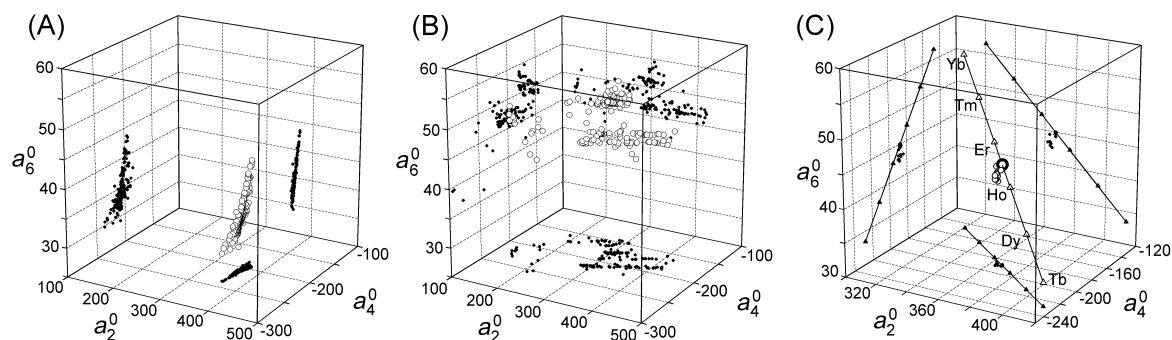
【方法^{1,2,3}と実例】 f^8 から f^{13} 電子系の外部磁場下における基底多重項の副準位は次のハミルトニアンによって記述できる

$$\hat{H} = \beta(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} + \sum_{q=0}^2 A_2^q \langle r^2 \rangle \alpha \mathbf{O}_2^q + \sum_{q=0}^4 A_4^q \langle r^4 \rangle \beta \mathbf{O}_4^q + \sum_{q=0}^6 A_6^q \langle r^6 \rangle \gamma \mathbf{O}_6^q$$

最後の3項は配位子場ポテンシャルの等価演算子表現である。ここで、各項の定義は ref. 4 に従った。 α, β, γ は Stevens により定義された定数である。係数 $A_k^q \langle r^k \rangle$ が今決定すべきパラメータである。

これらのパラメータについて次のように仮定する。「各 $A_k^q \langle r^k \rangle$ は f 電子数の (あるいは原子番号) の一次関数である。」すなわち、 n を f 電子数として、 $A_k^q \langle r^k \rangle (n) = a_k^q + b_k^q (n - n_0)$ 、 $n = 8, 9, \dots, 13$ 、とあらわす。 n_0 は任意の定数であるが、 n の中間値(10.5)を使うと収束が早い。この制限の下で複数の等骨格構造とみなせる希土類錯体について、次の実験値(1)および(2)と理論値との相対RMS誤差が極小値をとるような配位子場パラメータ $\{a_k^q\}$ 、 $\{b_k^q\}$ を多次元最適化アルゴリズムを用いて決定する。(1)配位子上の適当な(ただしFermi接触項が無視できる程度に希土類イオンから離れた)原子核のNMR常磁性シフト $\Delta\delta$ 、(2)粉末試料の磁化率 χ_M の温度変化。多次元最適化アルゴリズムとしてsimplex法を用いた。

実際の例として、 D_{4d} 対称性を持つフタロシアニン二層型錯体($\text{Pc}_2\text{Ln}^-\text{TBA}^+$, Pc = dianion of phthalocyanine, $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ or Yb , $\text{TBA} = (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$)について行った計算を示す。図は決



定した配位子場パラメータ (cm^{-1} 単位) のうち $\{a_k^q\}$ を三次元表示したものである。図(A)、(B)の白丸で示した点はそれぞれ、(1)、(2)の相対RMS誤差が3.5%以下であるパラメータである。ともに、パラメータがとり得る範囲をある程度決めることができた。このことは6種類の希土類錯体を同時に扱うことで、**overdetermined system**になることを示している。しかしながら、解の十分な一義性は達成されていない。図(C)は二つの相対RMS誤差の和の極小値を与える点を探索した結果である。両方の実験データをそれぞれ3.5%以下の誤差で再現する点を白丸で示した。二種類の実験を同時に満足するパラメータを決定することで解の十分な一義性が得られることが示されている。直線で結んだ△印はそれぞれ決定した6つの希土類イオンの配位子場パラメータ $A_k^q \langle r^k \rangle$ をあらわしている。

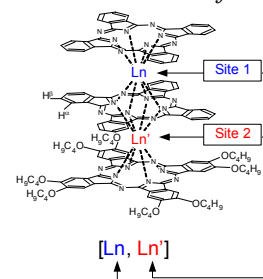
これまでにいくつかの積層型希土類錯体についてこの方法で f 電子系構造を決定し、それらに基づいて次のようないくつかの興味深い現象について理論的解析を行い、解明することができた。

(1) 初めての「希土類単分子磁石」⁵

上記の解析により、 $\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^-$ のうち $\text{Ln} = \text{Tb}$ の場合、最低副準位の J_z 値が最大の ± 6 をとり、さらに次の副準位までのエネルギーが数百 cm^{-1} 離れていることがわかった。このことは遷移金属クラスター単分子磁石が磁石として振舞うための要請と同等の条件を満たし、さらにははるかに高いスピン反転 potential barrier を持つ磁石として振舞う可能性を示唆している。 f^8 から f^{13} 電子系の錯体について AC 磁化率を測定したところ、 Tb と Dy の場合に単分子の性質として磁気緩和速度が極めて長くなる現象がこれまでにない高温で観測された。特に、 Tb 錯体では 1000Hz の振動磁場下での臨界温度は 40K に達した。なぜこの挙動が見られるのか、なぜ Tb と Dy だけなのか、 Tb と Dy の臨界温度の差の原因は何か、という疑問に対し上の方法で決定した副準位構造によって説明できた。

(2) 希土類二核錯体における f 電子系間相互作用の研究^{3,6}

ポルフィリンおよびフタロシアニンは希土類二核錯体を形成することが知られている。二つの f 電子系間の相互作用 ($f-f$ 相互作用) の性質と起源を明らかにするために以下の研究を行った。まず、それぞれの希土類イオンにおける配位子パラメータを決定するために、ヘテロ二核錯体 $[\text{Y}, \text{Ln}]$ 、 $[\text{Ln}, \text{Y}]$ (右図) を新規合成した。 $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Yb}$ の錯体に上の方法を適用し、二種類の希土類サイトの配位子場項パラメータを決定した^{3,6}。次にホモ二核錯体 $[\text{Ln}, \text{Ln}]$ の磁化率の温度依存性を測定し、ヘテロ二核錯体からのずれ ($\Delta\chi_M T$ 値) を得た。 $\text{Ln} = \text{Tb}$ 、 Dy 、 Ho で強磁性的、 $\text{Ln} = \text{Er}$ 、 Tm で反強磁性的な相互作用が観測され、 $\text{Ln} = \text{Yb}$ では相互作用が非常に小さいことがわかった。 $\Delta\chi_M T$ 値の温度依存性は磁気双極子相互作用項のみを考慮した理論計算で高い精度で再現され、この項が $f-f$ 相互作用の主たる寄与を与えていることが明らかになった⁶。



(3) 二層型希土類錯体の単結晶異方性磁化率の温度依存性、磁化容易軸の温度による逆転現象

$\text{Pc}_2\text{Ln}^+\text{TBA}^-$ は磁化率の大きな異方性を示す単結晶を生成する。それぞれ特徴的な磁化率の温度依存性を示し、とくに、 $\text{Ln} = \text{Yb}$ のときに 150K 付近で磁化容易軸の逆転が観測された。粉末試料と溶液の実験値を用いて上記の方法により決定した配位子場項、副準位構造¹ から、これら単結晶の異方性磁化率の温度変化を正しく予測することができた。

References (1) Ishikawa; Sugita; Tanaka; Iino; Okubo; Kaizu *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2440. (2) Ishikawa *J. Phys. Chem. A* 2003, web release Jul 10. (3) Ishikawa; Iino; Kaizu *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9543. (4) Abragam; Bleaney “Electron Paramagnetic Resonance”, Clarendon Press, Oxford, **1970**. (5) Ishikawa, N.; Sugita; Ishikawa, T.; Koshihara; Kaizu *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694-8695. (6) Ishikawa; Iino; Kaizu *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11440.