

### 3A01 一般化フェリ磁性の孤立系モデルにおける交換相互作用と基底スピン状態

(阪市大院理<sup>1</sup>・科学技術振興機構さきがけ<sup>2</sup>) ○前川健典<sup>1</sup>, 伊瀬智章<sup>1,2</sup>, 塩見大輔<sup>1,2</sup>, 佐藤和信<sup>1</sup>, 工位武治<sup>1</sup>

以前我々は、二重項モノラジカル( $S = 1/2$ )と基底一重項ビラジカル( $S = 0$ )からなる反強磁性交互1次元鎖(図1)について、Heisenbergモデルを用いた理論的考察を報告している[1]. この理論計算から、交互1次元鎖は分子内( $J_1$ )および分子間交換相互作用( $J_2, J_3$ )の相対的な大きさにより三種の基底状態を取り得ることを指摘した. 一つは非磁性(反磁性), 他の二つはフェリ磁性(一般化フェリ磁性)状態である.

本研究では、上記の交互1次元系(分子集合系)の一部を取り出した孤立モデル系として、基底一重項ビラジカルと遷移金属イオンからなるバタフライ型二核錯体(図2)の理論的考察を行った. バタフライ型二核錯体は、交互1次元鎖(図1)から、一般化フェリ磁性の本質である、基底一重項ビラジカルを含む三角フラストレーション系のみを抽出したものである. ビラジカル( $S_{R1} = S_{R2} = 1/2$ )内の交換相互作用 $J_1$ , 及びビラジカル-金属イオン( $S_M$ )間の交換相互作用 $J_2, J_3, J_4, J_5$ は反強磁性的であると仮定している. また遷移金属イオンとしてCu(II)( $S_M = 1/2$ ), Ni(II)( $S_M = 1$ ), Mn(II)( $S_M = 5/2$ )を想定した. このモデルのスピンハミルトニアンは

$$H = -2J_1 \mathbf{S}_{R1} \cdot \mathbf{S}_{R2} - 2J_2 \mathbf{S}_{R1} \cdot \mathbf{S}_{M1} - 2J_3 \mathbf{S}_{R2} \cdot \mathbf{S}_{M1} - 2J_4 \mathbf{S}_{R1} \cdot \mathbf{S}_{M2} - 2J_5 \mathbf{S}_{R2} \cdot \mathbf{S}_{M2} \quad (1)$$

と書ける. ビラジカル-金属イオン間の交換相互作用を全て共通( $J_2 = J_3 = J_4 = J_5$ : モデル1)としたスピンハミルトニアン(1式)の厳密対角化から、バタフライ型二核錯体は交換相互作用の相対的な大小関係に依存して二種の基底状態A, B(図3)をとることがわかった. 基底状態Aでは全スピンは $S_T = 2S_M - 1$ となり、ビラジカル部のスピン $\mathbf{S}_b \equiv \mathbf{S}_{R1} + \mathbf{S}_{R2}$ の期待値 $\langle \mathbf{S}_b^2 \rangle$ は $\langle \mathbf{S}_b^2 \rangle \sim 2(S_{R1} + S_{R2} \sim 1)$ となった. 基底状態Aは、上記の交互1次元鎖における一般化フェリ磁性状態と本質的に同等のものである. 一方、基底状態Bは $(2S_M + 1)$ 重に縮退していた( $S_T = 0, 1, \dots, 2S_M$ の状態からなる). このスピン縮退は、ビラジカル部がほぼ純粋な一重項( $S = 0$ )になっているためであると考えられる. 実際、基底状態Bのビラジカル部のスピンの期待値を計算すると $\langle \mathbf{S}_b^2 \rangle \sim 0(S_{R1} + S_{R2} \sim 0)$ であることが確かめられた. また、ビラジカル-金属イオン間の交換相互作用の空間的対称性が異なる3種のモデル( $J_2 = J_5, J_3 = J_4$ : モデル2), ( $J_2 = J_4, J_3 = J_5$ : モデル3), ( $J_2 = J_3, J_4 = J_5$ : モデル4)でも同様の理論計算を行った. モデル2から4においても、上述した二種の基底状態A, Bをとることがわかった. さらに、交換相互作用の空間的対称性、及び金属イオンのもつ

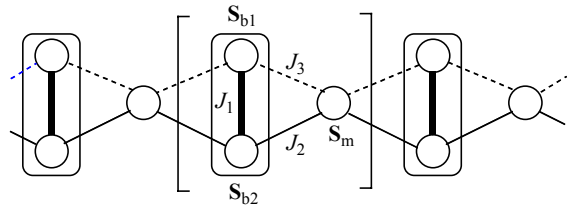


図1 基底一重項( $S = 0$ )ビラジカルと二重項( $S = 1/2$ )モノラジカルの交互1次元鎖モデル

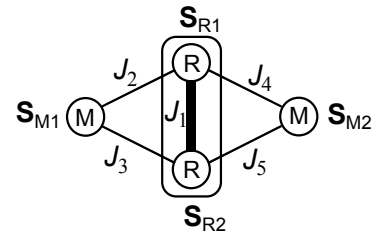


図2 バタフライ型モデル ( $S_{R1} = S_{R2} \equiv S_R = 1/2, S_{M1} = S_{M2} \equiv S_M = 1/2, 1, 5/2$ )

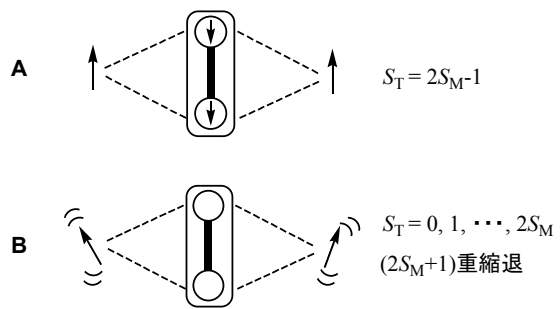


図3 バタフライ型二核錯体の基底状態

スピン量子数の違いを反映した特異な基底状態も存在しており、複雑な基底スピン状態をとることがわかった。

現実の分子系でバタフライ型フラストレーション系錯体を得るために、基底一重項ビラジカルとしてニトロニルニトロキシドビラジカル **bnn** とイミノニトロキシドビラジカル **bin**(図 4)を用いて錯体の合成を試みた[2]. **bnn** からは理論モデル 1 の, **bin** からは理論モデル 2, もしくは理論モデル 4 のモデル錯体を得られる可能性がある。すでに **bnn** と Mn(II)(hfac)<sub>2</sub> からなるバタフライ型

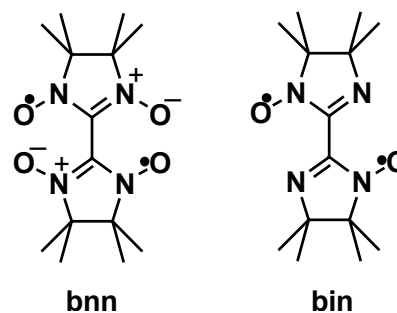


図 4 基底一重項ビラジカル

二核錯体[3]が一例のみ報告されており、磁化率や強磁場磁化曲線の測定から、この錯体の基底スピン量子数は  $S_T = 4$  (我々のモデル計算の基底状態 A に相当する) であると結論されている [3]. 金属イオンのスピン量子数  $S_M$  を反映した特異な基底状態を探索するため、Mn(II)のほかに、Cu(II)や Ni(II)の塩を用いて錯体を合成した。

CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub> と **bin** から二種の錯体[(CuCl<sub>2</sub>)(**bin**)] (**1**), [(CuBr<sub>2</sub>)(**bin**)] (**2**)を得た。元素分析の結果から CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub> と **bin** の比が 1:1 であることを確認した。これらの磁化率  $\chi_p$  の測定結果を図 5 と図 6 に示す。元素分析から得られた組成からは、交互 1 次元系、もしくは孤立系としての 3 スピン系 (バタフライ型錯体から  $S_{M2}$  を除いたもの) [1], [5]ができていていると考えられる。これらのモデルを仮定して磁化率の解析を行ったが、実測を再現することはできていない。正しいモデルを得るために、現在錯体(**1**)と(**2**)の X 線結晶構造解析を行っている。

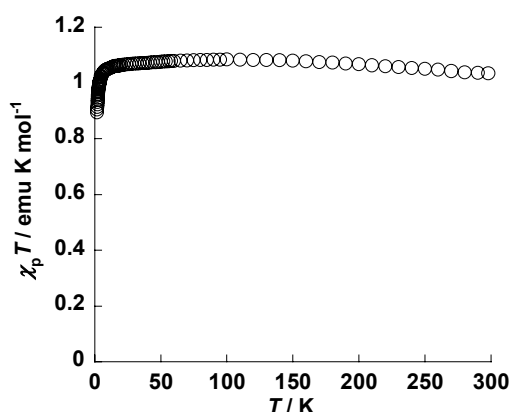


図 5 錯体[(CuCl<sub>2</sub>)(**bin**)](**1**)の  $\chi_p T$ - $T$  プロット

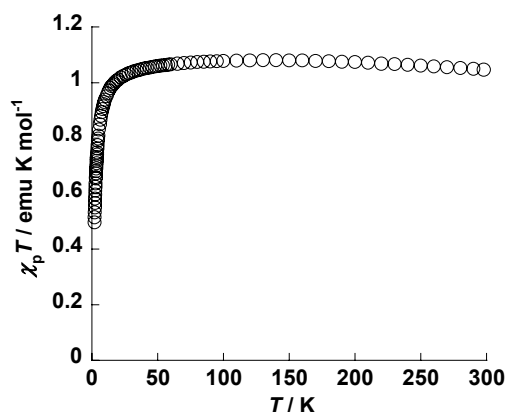


図 6 錯体[(CuBr<sub>2</sub>)(**bin**)](**2**)の  $\chi_p T$ - $T$  プロット

[1] D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 2932(2001).

[2] (a) E. F. Ullman and D. G. B. Boocock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1161(1969). (b) R. Weiss and N. Krant, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **41**, 311(2002).

[3] (a) M. Tanaka, K. Matsuda, T. Itoh, and H. Iwamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **37**, 810(1998). (b) Y. Inagaki, T. Asano, Y. Ajiro, T. Kawae, K. Takeda, H. Nojiri, M. Motokawa, H. Mitamura, T. Goto, M. Tanaka, K. Matsuda and H. Iwamura, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **343**, 115(2000).

[4] 前川健典・伊瀬智章・塩見大輔・佐藤和信・工位武治, 第 84 化学会年会, 2A306(2004).