

固体高分解能 NMR によるピリダジン架橋銅(II)錯体の電子スピン密度分布と磁氣的相互作用経路の決定

(北大院理)○山田哲也・丸田悟朗・武田定

【はじめに】 $S=1/2$ 反強磁性スピン鎖の研究はすでに多くの実験的、理論的研究が行なわれており、磁気励起についてエネルギーギャップをもたないということが定説となっていた。しかし近年、磁場印加により Cu benzoate にギャップが誘起されることが中性子非弾性散乱によって見出され、再び注目されている。これは結晶中での g -テンソルの交替または Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用が原因と考えられている。

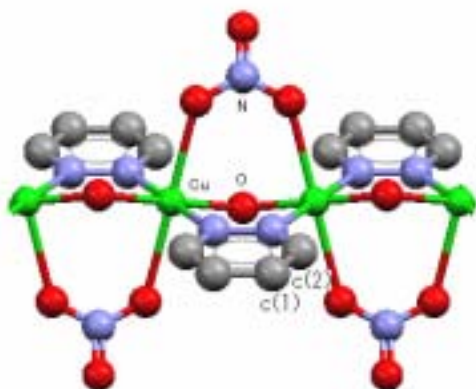


図1 catena-[Cu(pydz)(NO₃)(OH)]

本研究では、この相互作用が期待される反強磁性物質としてピリダジン(以後 pydz と表す)架橋銅(II)錯体に注目し、CuCl₂(pydz)および [Cu(pydz)(NO₃)(OH)]H₂O (図1)の磁化率測定と固体高分解能 ¹³C-, ²H-NMR スペクトル測定をそれぞれおこなった。また結晶構造からモデルクラスターを切り出して、量子化学計算をおこなった。これらにより2つの錯体の炭素原子と水素原子の超微細結合定数を決定し、磁性軌道の広がりについて考察した。

【実験方法】両錯体は共に文献(a,b)に従って合成した。磁化率は磁場 10000G 条件下で 5~300K の範囲でその温度依存性を調べた。¹³C-NMR および ²H-NMR は、200K~270K の温度範囲で共鳴周波数 75MHz および 46MHz で、マジック角回転法(回転数 9kHz)により測定を行なった。量子化学計算は Gaussian98 の UB3LYP/LanL2DZ 密度汎関数法 SCF 計算を使った。

【結果】[Cu(pydz)(NO₃)(OH)]H₂O の微結晶無配向試料の磁化率の温度依存性を図2に示す。

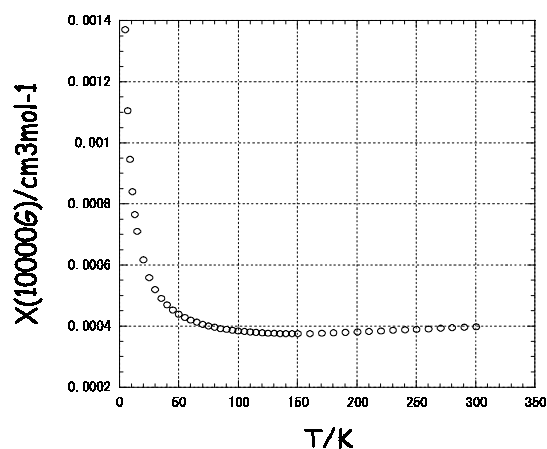


図2 [Cu(pydz)(NO₃)(OH)]H₂O の磁化率

300K における有効磁気モーメントは $1.0\mu_B$ (文献値 $1.08\mu_B$) で、すでに報告されているように銅イオン間に強い反強磁性的相互作用がはたらいっていることがわかる。温度を下げると磁化率は 150K まで単調に減少し、それ以下の温度では、キュリー常磁性的な成分がみられた。この磁化率の大幅な増大が、 g -テンソルの交替や Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用に起因する磁場誘起ギャップに対応していると考えられるが、現時点では詳細は不明である。現在、磁化率の異方性を測定するために、単結晶試料の育成を試みている。

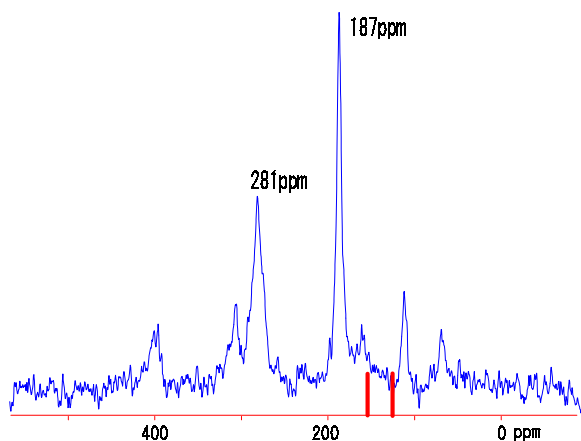


図3 $[\text{Cu}(\text{pydz})(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ の ^{13}C -NMR スペクトル

このような強い反強磁性的相互作用は、架橋配位子である pydz と OH を介した相互作用であると考えられる。次に pydz にまで非局在化して広がっている磁性軌道を調べるために測定した、室温における ^{13}C -NMR スペクトルを図3に示す。図1の C(1)、C(2)の2種類のCに対応するピークが 187ppm と 281ppm にそれぞれ観測された。図3の他のピークはスピニングサイドバンドである。遊離のピリダジンのピーク(それぞれ 126, 151 ppm : 図3に棒線で示した)から高周波数側にシフトしていることがわかる。

これらのピーク位置の温度依存性を測定したところ、室温からの温度低下に従ってピークの低周波数側シフトがみられた。これらのピークのシフトは磁化率と超微細結合定数に比例するので、シフトを測定した磁化率に対してプロットし、得られた直線の傾きから2種類のC原子の超微細結合定数を得た。実験値と量子化学計算結果を表1に示す。

	実験値(MHz)	理論値(MHz)
C(1)	2.32	1.25
C(2)	4.77	4.28

表1 実験と理論により求めた超微細結合定数の比較

実験値が理論値よりやや大きく出ているが、この比較をもとに ^{13}C -NMR のピークの帰属をした。超微細結合定数の値が共に正であることから、これらの炭素原子の電子スピン密度は正符号であって、ピリダジン配位子には銅原子と同じ向きのスピンが誘起されていることがわかる。

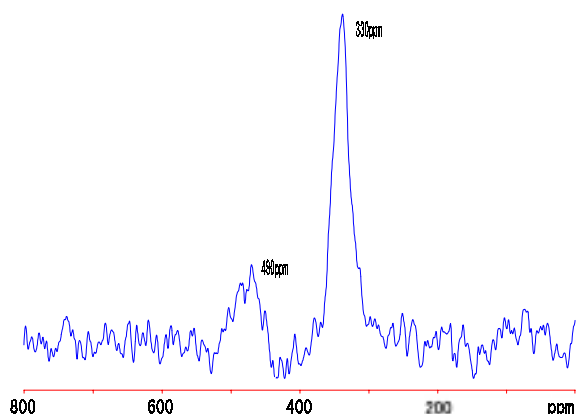


図4 $\text{CuCl}_2(\text{pydz})$ の ^{13}C -NMR スペクトル

最後に $\text{CuCl}_2(\text{pydz})$ の室温 ^{13}C -NMR スペクトルを図4に示す。 $[\text{Cu}(\text{pydz})(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ と同様にピリダジン内の2種類のC原子に対応して2つのピークがあるが、 $\text{CuCl}_2(\text{pydz})$ では 200ppm ほどより高周波数にシフトしている。これはおもに、二つの物質の磁化率の違いによるものであり、 $\text{CuCl}_2(\text{pydz})$ においても、ピリダジン配位子には銅原子と同じ向きのスピンが誘起されていることがわかった。OH を介した相互作用を調べるために測定した ^2H -NMR の結果については、当日に報告する。

【参考文献】

- T.Fetzer, A.Lentz, T.Debaerdemaeker and O.Abou-El-Wafa, Z.Naturforsch., Teil B, **1990**, 45, 199.
- L.Carlucci, G.Ciani, M.Moret and A.Sironi, J.Chem. Soc., Dalton Trans., **1994**, 2397.