

研究課題名

フタロシアニン型配位子を用いた新規アクチノイド錯体の合成と性質

研究代表者名

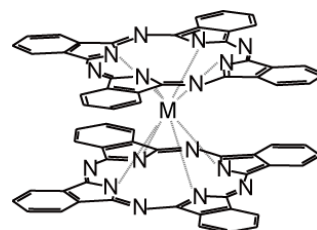
大阪大学・大学院理学研究科・福田貴光

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・山村朝雄, 大阪大学・大学院理学研究科・重吉奈都子

1. はじめに

2つのフタロシアニン (Pc) 配位子でランタノイドイオン (Ln) を挟んだサンドイッチ型の単核8座錯体 (右図) が, 4f 電子系の大きな全角運動量と磁気異方性に由来する, それまでに知られていた 3d 遷移金属クラスター型とは全く異なるメカニズムに基づく, 遅い磁気緩和現象を示すことが 2003 年に報告されて以来, 多くの Ln 錯体が「単分子磁石 (SMM)」として報告されるようになり, 近年においても活発な研究が進められている. また, 局在化した 4f 電子系に対して, 5f 電子系の多様性に着目した, アクチノイド錯体を用いた SMM 開発も精力的に進められている. しかし, 本来の f 電子系 SMM は, 配位子の高い対称性に基づく f 副殻準位の配位子場分裂に由来する現象であるため, 外部静磁場が存在しない条件であっても, 遅い磁気緩和が観測されるのが特徴であるのに対し, 後発で報告された錯体の多くは, 量子磁化トンネリング現象によって磁気緩和が促進されるため, これを抑制する外部静磁場の存在下においてのみ, 遅い磁気緩和を示すという点で Pc 型ランタノイド SMM とは一線を画したものとなっている. この点において, 高い対称性を有する Pc 配位子は依然としてアクチノイド SMM の構成要素として魅力的な可能性を有しており, アクチノイド Pc 錯体研究に向けた基礎研究として, Ln 型を含むサンドイッチ型 Pc 錯体の磁気緩和現象を詳細に理解することは重要である.

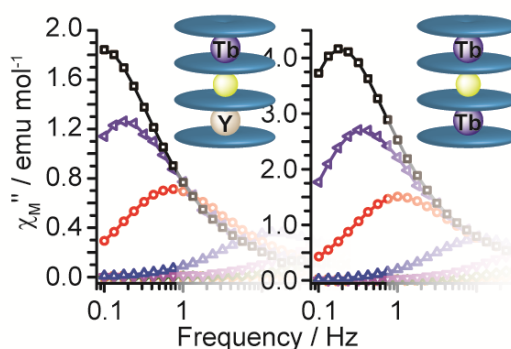


2. 研究経過

局在 f 電子系間の f-f 相互作用についての知見を得るために, クラマース系 4 層積層型 2 核テルビウム-テルビウム錯体, および対照実験のため, 同じ構造を持つテルビウム-イットリウム錯体を合成した. また, これらをイットリウム-イットリウム錯体で希釈したサンプルを調製し, 低温領域における動的磁気挙動を交流磁化率測定により評価した.

3. 研究成果

1000 Oe の静磁場を印加した条件での交流磁化率データの一部を右に示す. 横軸は印加交流磁場の周波数, 縦軸は交流磁化に追従しない磁化率成分 (複素磁化率の虚数成分) を表している. これまでの f 電子系 SMM 研究の知見では, f-f 相互作用の存在は, いわゆる量子磁化トンネリング現象による磁気緩和を抑制し, 結果として磁気緩和が遅くなる (右グラフにおいて, ピーク周波数が小さくなる) というのが通説であった. しかし, 右図ではテルビウム 2 核錯体の方が単核錯体と比べて, 明らかな磁気緩和の促進が見られた. 理論モデルを用いたシミュレーションにより, これは f 電子系全角運動量とテルビウム原子核の核スピン間の超微細相互作用に基づくものであると結論された.



4. まとめ

構造が制御された局在 f 電子系 2 核錯体を合成し, その動的磁気挙動を検討した. 通常, f 電子間の相互作用は量子磁化トンネリング現象を抑制すると考えられているが, 特定の条件を満たす場合には, むしろトンネリングが促進されることを実験的, また理論モデルを用いたシミュレーションによって示すことができた. 局在性の高い 4f 電子系に対し, 局在性が低くなるアクチノイド系において, このような磁気挙動がどのような影響を受けるかは非常に興味深く, 今後の研究課題としたい.