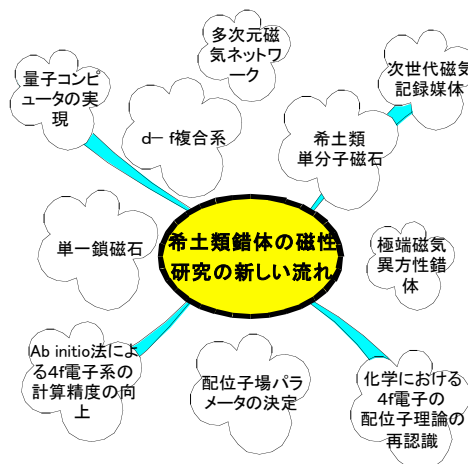


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-1. 錯体の磁性
小項目	1-1-6. 希土類錯体の分子磁性

概要（200字以内）

化学において希土類錯体の磁性は4f電子系の基底多重項分裂構造の決定が困難であることからあまり注目されていなかった。しかし、近年、配位子場パラメータと多重項分裂構造の定量的決定に関する研究が行われ、単分子磁石挙動の発見など、希土類錯体の磁性についての新たな展開が見られた。物理学における4f電子が主要な役割を果たす固体物性の発展にみられるように、希土類錯体は広い基礎研究領域と応用に発展する可能性を持つ物質群である。



現状と最前線

【1】希土類錯体の磁性研究のこれまでの状況

希土類元素を含む化合物は、典型元素、dブロック遷移元素のみを含む化合物には見られない、原子内に強く局在した開殻4f電子系の存在に基づく特徴的な磁気的性質を示す。これまで、希土類元素を含む物質の磁性の研究は、特に物理学における金属、金属間化合物、高温超伝導酸化物などを初めとする固体物質について盛んに行われている。これに対し、主に化学の研究領域に属している、希土類の「金属錯体」の磁性についての研究は物理における固体物性と比較して驚くほど進んでいない。その理由として、化学者の扱う錯体の構造が複雑であり、基底多重項の配位子場分裂構造を取り扱うのが困難であることがあげられる。そのため、化学の分野では希土類錯体の「電子構造」や「磁性」は研究の対象になりにくかったといえる。

【2】希土類錯体の電子状態と磁性の研究の新しい流れ

最近、一連の「希土類ビスフタロシアニナト錯体」について、基底多重項の配位子場分裂構造と、配位子場パラメータを決定するという研究がなされた。これは希土類錯体群における磁化率の特徴的な温度依存性やNMRにおける常磁性シフトについての最初の定量的な研究例である。さらに分子磁性におけるホットトピックの一つである単分子磁石（ Mn_{12} に代表される3d金属複核錯体で実現されていた）の特性が、希土類の単核錯体で発現され、かつそれが飛躍的に高い温度領域で実現できることが見いだされた。これらは希土類錯体の分子磁性体

としての新しい可能性を示しており、また希土類錯体においても、磁気異方性や、磁気緩和に関する定量的な議論が可能であることを示すものである。一方、高い磁気異方性をもつ配位希土類イオンと3d電子との相互作用による単分子磁石挙動発現の報告がなされ、4f—3d多核錯体の磁性研究は無機化学における一つの流れとなっている。物理分野では希土類内包フラーレン・カーボンナノチューブ、充填スクッテルダイト化合物など新しい希土類内包かご構造が最近、重点的に研究されている。

【3】化学における4f電子磁気物性研究の意義と将来

化学者が4f電子系を扱うことのアドバンテージは「分子設計」の考え方を持っていることであろう。物理学における4f電子物性の多様な研究成果と化学における分子設計の手法を合わせることにより、これまでにはない新しい機能や特徴をもった物質を創成することができる。一方で、金属錯体の量子論的かつ定量的に取り扱う理論的ツールについての研究がますます重要となるであろう。その意味で、すでに典型元素分子では成功を収めているab initio量子化学計算法の4f電子系における発展が待たれる。今後はこれらの実験データの理論的解析をどう進めるかに今後の化学における希土類化合物の発展がかかっていると考えられる。

【4】無機化学基礎教育における4f電子の認識

現在、化学の分野では「錯体中の4f電子系は裸のイオンのそれと基本的に同じ」という認識が一般的である。例えば多くの配位子理論の入門書や無機化学の教科書において、dブロック錯体を対象とした配位子場理論の展開を記述しているのに対し、4f電子系に対しては、「配位子場の影響はあまり重要ではない」という趣旨の記述がなされている。これは物理における認識とは全く逆である。化学者による4f物性研究領域の開拓を促すためにも、現在の無機化学基礎教育における4f電子と配位子場の関係についての認識を変える必要があるであろう。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 主要な希土類錯体の基底副準位構造の決定
 - 極端磁気異方性錯体群の探索、超高密度磁気情報記録媒体、磁歪素子への応用
 - 多核4f電子系探索、それらの電子構造と磁性の研究
 - 4f電子を含む分子の高精度なAb initio法計算の実現
 - 4f電子系と他の不対電子系との相互作用の定量的予測
(対一有機ラジカル、配位子上の π 不対電子、同一分子内の他原子内のd電子、f電子)
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 4f電子系による量子ビットの実現
 - 化学における4f電子系の配位子理論の再認識

キーワード

多重項副準位構造 4f電子 極端磁気異方性錯体 f—d相互作用 単分子磁石