

報告番号

※ 甲 第 1420号

主論文の要旨

題名

常磁性銅(II)錯体の窒素14核四極共鳴

氏名 浅地 哲夫

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号氏名

浅地哲夫

題目：常磁性銅(II)錯体の窒素14核四極共鳴

窒素14核四極共鳴は共鳴周波数が低いため、信号強度が弱く、共鳴線の観測は容易ではない。共鳴信号の飽和が無視できる限り、コイルおよび試料の温度を下げて分光器の感度を上げるとともにスピン分極を大きくするのが有利である。しかし、反磁性化合物の中の窒素14核の場合、一般に磁気緩和時間 T_1 , T_2 が長いので、極低温になると、低レベル発振器を用いても、飽和のため共鳴線の観測が困難になることがしばしばある。この点を改善するため、含窒素有機化合物や、含窒素無機イオンを配位子あるいは付加物とする常磁性錯体について窒素14核四極共鳴の測定を試みた。銅(II)イオンを常磁性イオンとして含む窒素化合物では、極低温でも全く、共鳴線が飽和を示さず、きわめて強い信号が得られた。しかし、電子スピン系と強く結合していると考えられる核の場合には、共鳴線の検出が困難である場合もあった。

ヘキサニトロ銅(II)錯塩では、常磁性銅(II)イオンに直接結合している窒素原子の窒素14核四極共鳴を初めて検出することに成功した。核四極結合定数の解析より、銅(II)イオンと窒素原子の共有結合性が約10%であると推定された。

$R_2PbCu(NO_2)_6$ 型錯塩の低温相における結晶構造について、窒素14核四極共鳴のデータから議論した。

常磁性イオンを含む化合物の磁気共鳴で興味ある点は、常磁性状態から磁氣的秩序状態への転移を明確に検出できることである。電子スピン間の相互作用エネルギーが熱運動のエネルギーより大きくなるくらい低温になると、電子スピンの三次元的に規則正しく配列した状態(強磁性状態、

反強磁性状態, フェリ磁性状態など)が実現されることか、よくある。このような長距離秩序状態では、結晶中の原子は電子スピンのつくる、時間的に変動しない磁場(内部磁場)を感ずることになる。この磁場と核スピンの Zeeman 相互作用のため、核四極共鳴周波数は、転移点において明瞭なシフトを示す。種々の磁性体における磁気転移の研究に、これまでハロゲン核四極共鳴が用いられてきた。本研究では、磁気転移の研究に窒素14核四極共鳴を初めて応用した。

擬二次元ハセーベルグ反強磁性体であるキ酸銅(II)・ビス尿素・二水和物では、2-90 Kの温度領域の各温度で、窒素14核四極共鳴線 ν^I , ν^{II} それぞれの本数が観測された。この結果は結晶学的に非等価な二種類の窒素原子が存在することを示している。室温におけるX線結晶構造解析の結果と比較して、この二種類の窒素原子は、尿素分子内の、結晶学的に非等価な二つの窒素原子に対応すると考えられる。核四極結合定数の値、および、その温度変化と水素結合の強さ、についての考察から、それぞれの共鳴線に対応する窒素原子を決定した。そのものの共鳴周波数の温度変化は、16 Kで異常を示した。16 Kにおける共鳴周波数のシフトは、長距離秩序の出現によるものと考えられる。共鳴線の本数、共鳴周波数のシフトの解析から、結晶学的に非等価な二種類の窒素原子の、それぞれの位置における内部磁場を推算した。内部磁場の大きさを、温度の関数として決定した。還元温度に対する還元内部磁場の変化を表わす曲線は、分子場近似による理論曲線と比較すると、低温領域では理論曲線より値が小さくなり、逆に転移点付近では大きくなる傾向がみられた。絶対零度に外挿した内部磁場の大きさは、二つの窒素原子の位置に対して、 250 ± 20 Oeと 150 ± 20 Oeと推定された。双極子モデルを用いて、結晶軸系における内部磁場

の方向についても推測した。これらの結果から、秩序状態における電子スピンの時間平均値の大きさ、や方向について興味ある情報が得られた。電子スピンの容易軸は、結晶のC軸に、ほぼ平行であった。絶対零度における、銅(II)イオン上の電子スピンの時間平均値の大きさ $\langle S_0 \rangle$ は 0.31 と推測された。この値は $\{1/2 - \langle S_0 \rangle\}$ で定義される、"スピンの系宿み", が 0.19 であることを示す。この結果は、電子スピン $S=1/2$ の二次元ハイゼンベルグ反強磁性体に対する理論値 0.197 とよく一致している。

ジクロロ(ジメチルニトロサミン)銅(II)、および、ジクロロ(4H-1,2,4-トリアゾール)銅(II)は、結晶中に銅(II)イオンの一次元鎖をもつ。隣り合う銅(II)イオンは、二つの塩基原子と一つの有機配位子によって橋かけされている。

ジクロロ(ジメチルニトロサミン)銅(II)では、ニトロ窒素に帰属できる一対の共鳴線 ν^I , ν^{II} と、アミノ窒素に帰属できる一対の共鳴線 ν^I , ν^{II} とが、6 K 以上で観測された。アミノ窒素の共鳴周波数 ν^I , ν^{II} は 6 K でシフトを示し、この温度以下で、それぞれ共鳴線は2本に分裂した。一方、ニトロ窒素の共鳴線は 6 K 以下では検出できなかった。これらの結果は、ジクロロ(ジメチルニトロサミン)銅(II)が 6 K で相転移を起こすことを示している。磁化率の温度変化は、約 14 K に一次元反強磁性体に特有な幅広い極大を示した。しかし、6 K で急激な減少を示し、約 5 K 以下では、ほぼ一定の値となった。窒素14核四極共鳴と磁化率の結果をあわせて解析すると、ジクロロ(ジメチルニトロサミン)銅(II)は、擬一次元反強磁性体であり、6 K において長距離秩序状態へ転移すると考えられる。磁気的に異なると考えられる二つのアミノ窒素の位置における内部磁場の大きさを、2 K において、 170 ± 60 Oe および 110 ± 60 Oe と推定した。

ジクロロ(4H-1,2,4-トリアゾール)銅(II)は、擬一次元反強磁性体である。この化合物の窒素14核四極共鳴では、

アミノ窒素に帰属できる一組の共鳴線 ν^I , ν^{II} , ν^{III} のみか観測された。共鳴周波数 ν^I は, 3.3 K で高周波数側へシフトし, シフトした共鳴線は温度が下がるにつれて次第に分裂した。 ν^{II} , ν^{III} は 3.3 K 以下では非常に弱く, 1.7 K においてのみ検出された。この温度では, ν^{II} , ν^{III} はそれぞれ強度比 1 対 1 の二重線として検出され, 3.3 K における共鳴周波数よりも, ν^{II} は高周波数側に, ν^{III} は低周波数側に出現した。核四極共鳴の結果は, 3.3 K で相転移が起こることを示している。交流法により, 磁化率の測定を 4.2 K から 1.7 K まで拡張した。4.2 K から温度を下げていくと, 磁化率は 3.3 K 近傍で急激に増大し, 非常に大きな値をもつようになった。また, この温度以下では, 一次コイルのつくる交流磁場の強さに依存して, 異なる磁化率が得られた。このような磁化率の挙動から, 窒素 14 核四極共鳴において検出された相転移は, 常磁性状態から長距離秩序状態への磁気転移と考えられる。3.3 K 以下で観測された, おのおの共鳴線の分裂は, アミノプロトンと窒素 14 核との双極子相互作用で説明することができた。アミノ窒素の位置における内部磁場の大きさを, 1.7 K において, 419 ± 10 Oe と算定した。