偏極中性子回折によるコバルト錯体の磁気特性の解明

山形大学 崎山博史

Hiroshi SAKIYAMA: Polarized Neutron Diffraction Study on a Paramagnetic Cobalt Compound

Polarized neutron diffraction (PND) investigations were conducted for a single-crystal of a dinuclear octahedral high-spin cobalt(II) complex, using the local site susceptibility tensor method. The local induced magnetic moments were observed on cobalt(II) ions, revealing an angle of $37(1)^\circ$. Previously the compound was found to show a characteristic magnetic behavior, which was thought to be due to the significant magnetic anisotropy caused by an angle between the local axes of cobalt(II) ions. The angle obtained by PND was in good agreement with the result of magnetic analysis, and PND methods were shown to be very useful for studying highly-anisotropic molecular paramagnetic compounds.

1. はじめに

数年前にフランスのDominique Luneau先生から、私の研究室で作ったコバルト錯体について、偏極中性子回折(polarized neutron diffraction, 以下PND)を測定してみたいというお話がありました。X線結晶構造解析になじみのある皆様は、X線回折のデータから電子密度マップがで上がる過程を御存知かと思いますが、ちょうど同じ要領でPNDのデータからスピン密度マップがで上がるというのです。すなわち理論計算でよく見かける α スピンと β スピンの空間分布の差が実測できるのです。分子レベルの三次元構造と合わせて、不対電子がどの軌道に分布しているかといったことがわかるので、磁気特性の研究にはまさにもってこいの手法です。私たちが行ったのはPNDの利用法の1つ(スピン反転率法による測定と局所磁化率テンソル法による解析)ですが、ここでその内容を紹介させていただこうと思います。本稿ではまず簡単にPNDについて述べさせていただき、そのあとで私たちが扱っているコバルト錯体について、研究の背景、磁気特性、PNDによる各コバルト上の誘起磁気モーメント(ベクトル)の観測の順に記していきたいと思います。

2. 偏極中性子回折 (PND)

2.1 偏極中性子回折 (PND) の概略¹⁾

中性子は電荷をもっていませんが、スピン量子数 $s = 1/2$ によって表されるスピン角運動量をもっており、スピンモーメントと逆向きの磁気モーメントをもっています。原子炉などで原子核反応によって発生し、飛び出した中性子には、アップ(上向き)スピンの中性子($m_s = 1/2$)とダウン(下向き)スピンの中性子($m_s = -1/2$)が混ざって

ますが、これを一方のスピンだけに揃えたものが偏極中性子と呼ばれます。偏極中性子は磁気モーメントをもつがゆえに物質中の電子スピンによって散乱し、さらにアップスピンとダウンスピンとでは磁場中の電子スピンとの相互作用の様式が異なるため、この違いを利用することで電子スピンの観測に用いることができます。ここで結晶構造解析に用いられるX線と中性子を比較すると、X線は電子によって散乱されるのに対し、中性子は原子核と電子スピンによって散乱されます。X線も中性子も結晶試料では回折現象を示すので、単結晶試料を用いて回折データを集め、フーリエ変換を行うことで三次元的な情報(分子の立体構造やスピン密度など)を得ることができます。特に偏極中性子による測定と非偏極の中性子による測定を組み合わせることで、原子核による影響を差し引いて、電子スピンの情報だけを得ることができます。

2.2 スピン反転率法^{1),2)}

ここでPNDの測定法と磁化密度の決定法について少しお話しします。2.1で述べたとおり、中性子は原子核と電子スピンによって散乱され、回折現象を示します。まず非偏極の中性子回折の場合には、回折強度 I は、原子核の構造因子(核構造因子)を F_N 、不対電子の構造因子(磁気構造因子)を F_M として、式(1)のように表されます。

$$I = (F_N)^2 + (F_M)^2 \quad (1)$$

次にPNDの場合を考えると、アップスピンでは、原子核由来の回折強度に電子スピン由来の回折強度が上乗せされる形になりますが、ダウンスピンでは、原子核由来の回折強度から電子スピン由来の回折強度が差し引かれる形になります。もっと正確に式で表すと、アップスピンとダウンスピンそれぞれの偏極中性子の回折強度 I^+ および I^-

は、式 (2) のように表されます。

$$I^+ = (F_N + F_M)^2 \text{ および } I^- = (F_N - F_M)^2 \quad (2)$$

実際の測定では、各回折点に対してアップスピンとダウンスピンの偏極中性子の回折強度の比率 (反転率 flipping ratio) R を測定します (式 (3))。こうすることで、 I^+ と I^- をそれぞれ測定するよりも短い時間で測定することができます。

$$R = \frac{I^+}{I^-} = \left(\frac{F_N + F_M}{F_N - F_M} \right)^2 = \left(\frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \right)^2 \text{ ただし, } \gamma = \frac{F_M}{F_N} \quad (3)$$

理由はあとで述べますが、非偏極の中性子回折では磁気構造因子が無視できるため、非偏極の中性子回折によって核構造因子 F_N を求めておくと、磁気構造因子 F_M を決定することができます。そしてさらに、得られた磁気構造因子をフーリエ変換すると磁化密度マップが得られます。

ここで非偏極の中性子回折において磁気構造因子が無視できる理由を補足しますと、仮に磁気構造因子が核構造因子の 10 % だとしても、式 (1) において $(F_M)^2$ は $(F_N)^2$ の 1 % にしかならず、非偏極の中性子回折における磁気構造因子の影響は非常に小さくなります。これとは対照的に、PND の場合には I^+ で 21 % の増加、 I^- で 19 % の減少、さらに反転率 R では約 49 % の顕著な増加として観測されます。

ラジカルやマンガニ (II) 錯体、ニッケル (II) 錯体、銅 (II) 錯体など、軌道角運動量の寄与がほとんどない場合には、外部磁場によって誘起される誘起磁気モーメントが磁場方向によく整列するため、上記の方法で得られた磁化密度からスピン密度マップを得ることができます。しかし軌道角運動量の影響が大きいコバルト (II) 錯体 (後述) の場合には、そうはいきません。磁気異方性が非常に大きい化合物では、誘起磁気モーメントが磁場方向に整列せず、誘起磁気モーメントと磁場のなす角度がわからないためにスピン密度マップを作ることができないのです。

2.3 局所磁化率テンソル法²⁾

磁気異方性が大きく、PND のデータからスピン密度マップを作ることができない場合のために、いくつかの試みが行われてきました。最近、各原子の局所磁化率テンソルを用いる方法が開発され、大きな磁気異方性をもつ無機酸化物などで成果が収められています。^{3),4)} 本稿で紹介するコバルト (II) 錯体では、磁気異方性が大きいため、この局所磁化率テンソル法が用いられており、これは局所磁化率テンソル法が分子性の化合物に用いられた最初の例になります。局所磁化率テンソル法で用いる磁化率テンソルは、温度因子と同じ二階テンソルですので、温度因子をイメージすると理解しやすいと思います。ただしここでは、原子変位パラメータのかわりに原子磁化率パラメータを用いています。各原子の局所磁化率テンソルが決まれば磁化密度の空間分布が決まるので、PND で求めた磁化密度

を再現するよう、すべての局所磁化率テンソル成分を精密化し、決定します。このようにして得られた局所磁化率テンソルは、温度因子と同様にフットボール型の楕円球として表すことができ、異方性が大きい場合には、特定の方向だけに伸びた楕円球となります。

3. 二核コバルト錯体の磁気特性

3.1 コバルト錯体の磁性研究の歴史

磁気現象は、電子のスピン角運動量だけでなく、軌道角運動量にも由来すると考えられますが、対称性などの理由によって軌道角運動量が打ち消され、なくなってしまう場合がたくさんあります。⁵⁾ しかし、正八面体型高スピンコバルト (II) 錯体 (正八面体型の環境に置かれたコバルト (II) イオンが高スピンの状態をとっている) では、その電子配置ゆえに軌道角運動量が消えずに残り、第 1 遷移元素の中では軌道角運動量が一番大きく表れます。このため磁気特性 (磁化率の温度変化など) の解釈は、軌道角運動量の影響がない場合と比べて格段に複雑になります。これまで単に「コバルト錯体」と表現してきましたが、私たちが注目しているのは、この正八面体型高スピンコバルト (II) 錯体です。

1960 年代に Brian Figgis 先生は、軌道角運動量が顕著に働く金属錯体の磁気理論を展開されました。^{6),9)} まず 1961 年に、正八面体型で低スピン型 d^5 電子配置の鉄 (III) 錯体など $^2T_{2g}$ が基底項となる場合について報告され、次に 1966 年には正四面体型 d^8 電子配置のニッケル (II) 錯体など 3T_1 が基底項となる場合、ついで 1967 年には正八面体型高スピン鉄 (II) 錯体など d^6 電子配置で $^5T_{2g}$ が基底項の場合、1968 年には正八面体型高スピンコバルト (II) 錯体など d^7 電子配置で $^4T_{1g}$ が基底項の場合について報告されました。正八面体型高スピンコバルト (II) 錯体については、Lines 先生のほうが先に報告されていますが (1963 年)、¹⁰⁾ Figgis 先生の一連のご研究を尊重してお二人を先駆者として挙げたいと思います。ここでお二人は、コバルト (II) 錯体の磁気特性を考えるうえで、コバルト周りのわずかな構造のひずみ (正八面体型構造の四回軸方向や三回軸方向への伸びや縮み) を考えることが重要だと指摘され、この構造ひずみとスピン軌道相互作用を考慮することで見事な磁気解析理論を作られました。

化合物の中に正八面体型高スピンコバルト (II) イオンが 1 つだけ含まれる単核コバルト (II) 錯体については、Figgis 先生と Lines 先生の理論によって磁気解析が可能になりました。しかし、化合物の中に複数のコバルト (II) イオンが含まれ、磁気的に相互作用している場合には、磁気特性を解析することができませんでした。その後 1971 年になって、Lines 先生は 2 つのコバルト (II) イオンが接近した二核コバルト (II) 錯体の磁化率の理論式を導かれました。¹¹⁾ この理論は Lines 理論と呼ばれ、これによって軌道

図1 最初の二核コバルト錯体の構造 (a) と磁化率と有効磁気モーメントの温度変化 (b). ((a) Structure and (b) temperature dependences of magnetic susceptibility and effective magnetic moment for the first dinuclear cobalt (II) complex.)

角運動量が顕著な二核コバルト(II) 錯体のコバルト間の磁気的な相互作用が評価できるようになりました。

3.2 コバルト(II) 錯体の深み

ここで、私がコバルト(II) 錯体の磁性研究の深みにはまってしまった(笑)理由について述べたいと思います。私は、金属元素を含む酵素(金属酵素)の活性中心周りの構造を、低分子量の人工化合物で再現し、酵素類似機能を発現させる研究を行っていました。その一環で、活性中心に二核コバルト(II) 構造をもつメチオニニアミノペプチダーゼにも興味をもち、活性中心をまねた二核コバルト(II) 錯体を作っていました。参考までにメチオニニアミノペプチダーゼはN末端のペプチド結合を加水分解する酵素で、私たちヒトももっています。山形大学赴任後、最初に作った二核コバルト(II) 錯体の磁気測定は、分子科学研究所にいらっしゃった井上克也先生(現在は広島大学)にお願いしました。このとき私は、Lines 先生の理論式があるから解析できるだろうと気楽に考えていました。井上先生から磁化率のデータを送っていただいて、さっそくデータ解析を始めましたが、まったくうまくいきません。Lines 先生の理論式では、先の研究で重要であると指摘されていたコバルト周りの構造ひずみが考慮されておらず、ひずみがある場合には適していないことが次第にわかってきました。しかも、ひずみを考慮した二核コバルト錯体の理論式は当時ありませんでした。お気楽な私もさすがに悩みました。論文にできなければ井上先生に申しわけなく、合わせる顔がありません。なんとかしなければという一心で、みずから磁化率の式を作ることを心に誓い、Olivier Kahn 先生の本¹²⁾やFiggis 先生・Lines 先生の論文⁶⁻¹⁰⁾などを勉強し、ついに三ヶ月後にA4用紙7枚ほどになる長い理論式ができ上がりました。この理論式を用いた解析結果は、二核コバルト(II) 錯体のコバルト周りのひずみを考慮して行った最初の磁気解析になりました(図1)¹³⁾。この論文が1つの引き金になったのではないか(?)と思うのですが、その後二核コバルト(II) 錯体の磁性の研究が増えて

図2 磁化率(上段)と有効磁気モーメント(下段)の理論曲線。(Theoretical curves of magnetic susceptibility (above) and effective magnetic moment (below).) 左は軌道角運動量がない場合、右はある場合。

いきました。

3.3 軌道角運動量と二核コバルト(II) 錯体の磁化率

ここで、さらに話を進めるために、二核コバルト(II) 錯体の磁化率や有効磁気モーメントの温度変化について述べさせていただきます。軌道角運動量がない場合については、教科書などにもよく記載されていますが、軌道角運動量が顕著に働く場合については、あまりお目にかけませんので、軌道角運動量がない場合とある場合を対比させて、簡単に説明いたします。まず軌道角運動量がないとき(図2左)、金属間の磁気的相互作用もなければ、磁化率は絶対温度に反比例し(キュリー則)(図2左上)、有効磁気モーメントは温度によらず一定です(図2左下)。金属間に磁気的相互作用がある場合には温度が下がるほどキュリー則から外れ、相互作用が強磁性的であれば磁化率も有効磁気モーメントも大きくなるほうにずれ、反強磁性的であれば逆に小さくなるほうにずれていきます。ゆえに、有効磁気モーメントが温度の低下とともに増大すれば強磁性的相互作用が働いており、減少すれば反強磁性的相互作用が働いているという判断が成り立ちます。ところが軌道角運動量の影響がある場合にはそれほど単純ではありません(図2右)。この場合、スピン軌道相互作用によって基底状態が複数のエネルギー準位に分裂するため、それらの準位に熱分布することで、金属間に磁気的相互作用がなくとも有効磁気モーメントは温度変化します(図2右下)。それゆえ、仮に弱い強磁性的相互作用があったとしても、有効磁気モーメントが温度の低下とともに減少することもあり、有効磁気モーメントのグラフの形状から、安易に磁気的相互作用を判定することができなくなります。その

図3 特徴的な磁化率の理論曲線。(Characteristic curve of magnetic susceptibility.)

ため、現象を正しく解釈するためには、軌道角運動量を考慮して磁気解析を行うことが必須です。

3.4 磁気異方性と磁気特性に関する理論的予測

スピン軌道相互作用を正しく考慮するためには、コバルト周りのひずみについても考慮しなければなりません。自分自身で理論式を導き、プログラミングを行い、磁化率や有効磁気モーメントの温度変化のシミュレーションを行っていくうちに、特定の条件下で一見奇妙な磁化率のグラフが描かれることに気がきました。^{14),15)}例えばコバルト周りの構造が四回軸方向に圧縮されるとき、反強磁性的相互作用が働いているにもかかわらず、低温部分の磁化率の極大値より低い温度で磁化率が再び上昇するというものです(図3)。これは磁気異方性によって生じ、磁場方向によって異なる磁化率の挙動を示すために、その平均をとることで一見奇妙なグラフになっています。

3.5 磁気異方性が大きい二核コバルト(II) 錯体

研究室にいた戸根克也君という学生が、興味深い二核コバルト(II) 錯体 $[\text{Co}_2(\text{sym-hmp})_2](\text{BPh}_4)_2$ を作ってくれました(図4)。¹⁶⁾ この錯体の磁化率測定は、関西学院大学の御厨正博先生にお願いしました。図5のような結果が送られてきて、最初は驚きました。コバルト間に反強磁性的相互作用が働いているらしく、低温部で磁化率は極大値をもち、極低温では磁化率は小さくなると考えられたにもかかわらず、磁化率は極低温で増大していました。二核構造同士がくっついて、次元性(一次元や二次元など)の構造になっている可能性も考えましたが、結晶中で二核構造同士は十分に離れており、ずっと続いている水素結合などありませんでした。錯体の精製が不十分で、常磁性の不純物が入っていたのかと思い、戸根君にきれいな試料を作ってくれるよう頼みました。彼は配位子からきれいに作り直し、錯体も再結晶を繰り返すことで高純度の試料が得られました。御厨先生にはもう一度お願いし、新しい試料で磁化率を測定していただきました。しかし結果は前回と同じでした。仕方がないので常磁性不純物を考慮して磁化率を解析したところ、常磁性不純物が5~6%入っている計算になりました。これはおかしいと思いました。常磁性不純

図4 二核コバルト(II)錯体 $[\text{Co}_2(\text{sym-hmp})_2]^{2+}$ の構造。(Structure of a dinuclear cobalt(II) complex $[\text{Co}_2(\text{sym-hmp})_2]^{2+}$.)

図5 $[\text{Co}_2(\text{sym-hmp})_2](\text{BPh}_4)_2$ の磁化率。(Magnetic susceptibility of $[\text{Co}_2(\text{sym-hmp})_2](\text{BPh}_4)_2$.)

物が5~6%も入っていて、それが繰り返されることなどありえません。以前に、磁気異方性によって、反強磁性的相互作用にもかかわらず極低温で磁化率が增大する現象を理論的に予測していましたが、このときの実測は、予測をはるかに上回る増大で、当時のモデルでは、どうしても理論的に再現することができませんでした。

しかし、しばらくしてコバルト周りの主軸の傾きという概念に至りました。二核錯体を考えるとき、多くの場合は2つの金属に対して同じ座標系を用い、それぞれの金属の主軸が平行であると仮定します。磁気異方性が小さく等方的な近似が妥当なときには問題ありませんが、異方性が大きいコバルト(II) 錯体では、主軸の傾きを考えなければならないのだと思いました。さっそく2つのコバルトの主軸が互いにねじれて傾くモデルを作って磁化率の温度変化をシミュレーションしたところ、反強磁性的相互作用にもかかわらず、傾きが大きくなるほど極低温の磁化率が大きくなる結果が得られました(図6)。この考えでは、それぞれのコバルトの磁気異方性と2つのコバルトの主軸の傾きによって二核構造全体の磁気異方性が顕著になり、磁場方向によって反強磁性的相互作用の大きさが見かけ上異なる磁化率の温度変化を示すため、その平均として観測さ

図6 コバルト周りの主軸の傾きと磁化率. (Tilt of the local principal axes and magnetic susceptibility.)

れる磁化率が独特の挙動を示します. すなわち主軸の傾きが磁気異方性を顕著にした結果だという考えです. この考えに基づいた解析結果を論文発表し,¹⁶⁾ 口頭発表したところ, 会場にいられた前述のLuneau先生からPNDで調べると面白いだろうと誘われました.

3.6 単結晶試料の磁気測定

戸根君が作ったコバルト錯体は, Luneau先生のもとで大きな単結晶に育てられ, リヨン大学で磁気測定されました(図7). 結果は, a 軸方向から磁場をかけた場合には極低温で磁化率が増大しましたが, b 軸方向および c 軸方向から磁場をかけた場合には磁化率が50 K付近で極大値を示し, 極低温で減少しました. これらのデータについて, 軸の傾きを考慮して平均をとると, 粉末試料の磁化率データに一致したことから, 極低温での磁化率の増大は常磁性不純物によるものではなく, 磁気異方性によるものであるということが, 実験によって確かめられました. この結果は先の理論的予測が正しかったことを意味しています. このときの磁化率を三方向同時解析プログラムによって解析し, コバルト同士の主軸の傾きは 39° と見積もられました. ここで磁気異方性について補足しますと, 今回は単結晶試料を用いて磁気異方性を調べたことから, 結晶磁気異方性であるとも捉えられますが, 異なる再結晶方法によって得られた異なる晶系の試料でも同様の磁気特性を示すことから, 今回の磁気異方性は結晶構造由来ではなく, 分子構造由来であると考えられます.

余談ですが, 測定現場にいられた御厨先生から, 後日, あのときは驚いた, 崎山の言っていたことは正しかったと言われました. 私は, それまでは信じてくれていなかったのか(笑)と少し複雑な気持ちになったと同時に, 実験で確かめることの重要性を再認識しました.

3.7 偏極中性子回折(PND)による誘起磁気モーメントベクトルの観測

PND測定は, パリの近くのサクレーという町にあるレオン・ブリュアン研究所でBéatrice Gillon先生によって行われました. 測定には, 回折強度をかせぐために十分な大きさの単結晶が必要です, Luneau先生のもとで育てられた $5 \times 9 \times 3 \text{ mm}^3$ の結晶が用いられました. 非常に

図7 単結晶試料の磁化率. (Magnetic susceptibility of a single-crystal.)

長い時間をかけ, さまざまな測定を行いました, ここでは主要な結果だけを記します.

2.3で述べた磁化率テンソルは対称的で, 一般に3つの対角成分 χ_{11} , χ_{22} , χ_{33} と3つの非対角成分 χ_{23} , χ_{31} , χ_{12} によって表され, このうち独立な成分の数は原子周りの対称性によって決まります. 今回の二核コバルト(II)錯体の結晶は単斜晶系で, b 軸に平行な二回軸上にコバルトイオンがあるため, コバルトの磁化率テンソルは χ_{11} , χ_{22} , χ_{33} , χ_{31} の四成分が独立になります. 互いに直交する a^* 軸, b 軸, c 軸を基準にすると, 外部磁場をかけたときに生じる誘起磁気モーメントは磁化率テンソルを用いて式(4)で表されます.

$$\begin{pmatrix} m_{a^*} \\ m_b \\ m_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & \chi_{31} \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ \chi_{31} & 0 & \chi_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{a^*} \\ H_b \\ H_c \end{pmatrix} \quad (4)$$

磁気測定から, 顕著な磁気異方性を示すことがわかって, いる2 Kの温度で, a 軸方向に7 Tの磁場をかけたときのデータを解析していくと, 磁気測定結果 ($\chi_a \gg \chi_b \sim \chi_c$) と磁場方向から予想されるとおり χ_{22} と χ_{33} は値を示さず(よって0に固定), χ_{11} と χ_{31} のみが値を示しました. これを誘起磁気モーメントにすると, Co1について, $m_{a^*} = 0.56(3) \mu_B$, $m_c = 3.19(6) \mu_B$, $|m| = 3.2(1) \mu_B$, Co2について, $m_{a^*} = 1.40(3) \mu_B$, $m_c = -2.77(6) \mu_B$, $|m| = 3.1(1) \mu_B$ となり, 2つのコバルト上の誘起磁気モーメントは, ほぼ反平行になっていますが, 完全に逆向きではなく, $37(1)^\circ$ 傾いていることがわかります(図8). この角度は, 磁化率の解析から見積もられたコバルト周りの主軸の傾き 39° と近い値になっています. また得られた磁気モーメントを合成すると, 磁気測定の結果得られた $2.10 \mu_B$ に近くなります. また, コバルト上に誘起された磁気モーメントは, 外部磁場の方向には整列しておらず, 分子構造によってその方向が決められています.

今回の研究で, 基底状態における誘起磁気モーメントを

図8 PNDによって観測されたコバルト上の誘起磁気モーメント。(Induced magnetic moments observed by PND.)

実測することができ、 a 軸方向に磁場をかけた際に、反強磁性的相互作用にもかかわらず磁化率が極低温で上昇する理由が明らかになりました。まさにPNDのおかげで、コバルト(II)錯体の磁気異方性の本質に触れることができました。また本研究は、局所磁化率テンソル法が分子性の化合物に対して用いられた最初の例でもあり、常磁性の分子性化合物の磁気異方性を研究するうえでPNDが優れた手法であることが示されました。今後このような手法を用いた研究が分子性化合物の世界にも広がっていくのではないかと期待しています。

4. おわりに

本稿では、偏極中性子回折(PND)によって、二核コバルト(II)錯体の各コバルト上に誘起される磁気モーメント(ベクトル)を実測することができ、磁気特性の解明にたいへん役立つというお話をさせていただきました。なんとなく奇妙に感じる現象をつきつめて明らかにすることは、とても大切だと思います。皆様が取り組んでおられます問題やご研究に、本稿が少しでもお役に立てれば、たいへんうれしく思います。

謝 辞

本稿で紹介したPNDを行うきっかけを与えてくださり、単結晶磁化率の測定を行ってくださったリヨン大学(フランス)のDominique Luneau教授、PNDを行ってくださったCEA-CNRS レオン・ブリュアン研究所(フランス、サクレー)のBéatrice Gillon教授、磁化率を測定して下さった関西学院大学の御厨正博教授、化合物を合成してくれた研究室の戸根克也君、PNDに適した大きな結晶を作ってくだ

さったAna Borta博士、本稿について貴重なご助言をいただきました御厨教授と島根大学の半田 真教授、原稿をチェックして下さった研究室の千葉友香子さんに感謝いたします。また本研究は山形大学からの大学運営費交付金によって行われました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Chatterji: Neutron Scattering from Magnetic Materials, Elsevier (2005).
- 2) A. Borta, B. Gillon, A. Gukasov, A. Cousson, D. Luneau, E. Jeanneau, I. Ciunacov, H. Sakiyama, K. Tone and M. Mikuriya: *Phys. Rev. B* **83**, 184429 (2011).
- 3) A. Gukasov and P. J. Brown: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8831 (2002).
- 4) A. Gukasov, P. Rogl, J. Brown, M. Mihalik and A. Menovsky: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8841 (2002).
- 5) B. F. Figgis and M. A. Hitchman: Ligand Field Theory and Its Applications, Wiley-VCH (2000).
- 6) B. N. Figgis: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 198 (1961).
- 7) B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs and G. A. Webb: *J. Chem. Soc. A*, 1411 (1966).
- 8) B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs and G. A. Webb: *J. Chem. Soc. A*, 442 (1967).
- 9) B. N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs and G. A. Webb: *J. Chem. Soc. A*, 2086 (1968).
- 10) M. E. Lines: *Phys. Rev.*, 546 (1963).
- 11) M. E. Lines: *J. Chem. Phys.* **55**, 2977 (1971).
- 12) O. Kahn: Molecular Magnetism, VCH (1993).
- 13) H. Sakiyama, R. Ito, H. Kumagai, K. Inoue, M. Sakamoto, Y. Nishida and M. Yamasaki: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2027 (2001).
- 14) H. Sakiyama: *Inorg. Chim. Acta* **359**, 2097 (2006).
- 15) H. Sakiyama: *Inorg. Chim. Acta* **360**, 715 (2007).
- 16) K. Tone, H. Sakiyama, M. Mikuriya, M. Yamasaki and Y. Nishida: *Inorg. Chem. Commun.* **10**, 944 (2007).

プロフィール

崎山博史 Hiroshi SAKIYAMA
山形大学理学部
Faculty of Science, Yamagata University
〒990-8560 山形市小白川町1-4-12
1-4-12 Kojirakawa, Yamagata 990-8560, Japan
e-mail: saki@sci.kj.yamagata-u.ac.jp
最終学歴：九州大学大学院理学研究科
専門分野：錯体化学
現在の研究テーマ：金属元素を含む化合物の構造と機能
趣味：プログラミング, 理論計算