

ランタノイドイオンと銅イオンを組み合わせた 単分子磁石における交換相互作用の解明

(電通大院先進理工¹, 東大院総合², 東北大金研³, 東北大 CINTS⁴)

○藤原 慶¹, 渡邊 亮¹, 岡澤 厚², 田中 豪³, 吉居 俊輔⁴, 野尻 浩之³, 石田 尚行¹

【序】

4f スピンを持つ Ln イオンは磁気モーメントが大きく異方性が強いイオンが多いため、保磁力の大きい単分子磁石を作るうえで有用であるが、Ln イオン間の交換相互作用は一般的に小さい。この弱点を克服するため、交換相互作用が一般的に大きい 3d スピンを持つ遷移金属イオンを導入し、4f-3d ヘテロ金属錯体とする試みが行われている。

しかし、Ln イオンは電子構造が複雑なため、磁性イオン

間の交換相互作用の大きさを精度良く見積もる方法が従来にはなかった。そこで我々は、低温で基底状態の Ln イオンを Ising 模型で取扱い、磁化過程・ESR を解析することで精密に交換相互作用を見積もることを提案している。この方法は $[\text{Dy}_2\text{Cu}]$ ¹⁾、 $[\text{Dy}_2\text{Ni}]$ ^{1,2)}、 $[\text{Dy}_4\text{Cu}]$ ³⁾、 $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ ⁴⁾の研究で成功を取めている。本研究では交換相互作用が一種類であるため解析が容易になると考えられる五核錯体と二核錯体を合成し、ランタノイド金属を替えたことによる交換相互作用の値の変化を検討した。

【実験】

五核錯体については既知の $[\text{Gd}_4\text{Cu}]$ の合成法⁵⁾を参考にして、 $[\text{Ln}_4\text{Cu}]$ (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd)を合成した。二核錯体については既知の $[\text{GdV}]$ の合成法を参考にして、 $[\text{LnCu}]$ (Ln = Nd, Sm)を合成した。結晶構造解析により、これらの構造は重希土類を用いた時の構造と同型であることを確認した。そして、高周波・高磁場 ESR 測定、低温におけるパルス磁化測定を行った。

【結果と考察】

次頁の図に示すように ESR 許容の遷移 $|\Delta m_s|=1$ を満たす Cu^{2+} 由来の ESR 吸収が $g=2$ 付近に現れている。周波数-磁場ダイアグラムの傾きから正確な g 値を決定できる。 Cu イオンのシグナルが検出されれば、その置かれている環境から交換相互作用を見積もることができる。具体的にいえば、交差磁場 (H_c) が正の値を持つことは Cu イオンに Ln イオンからの負の分子場が加わっており、外部磁場を増加させることでその分子場を打ち消したものとして理解できる。

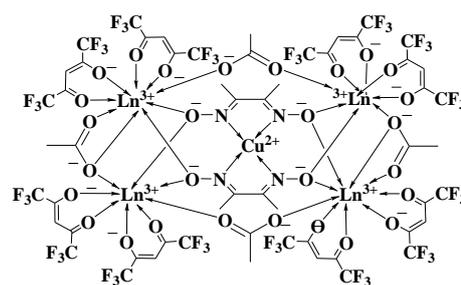


図.1 五核錯体の構造

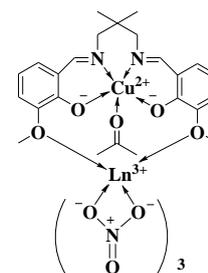


図.2 二核錯体の構造

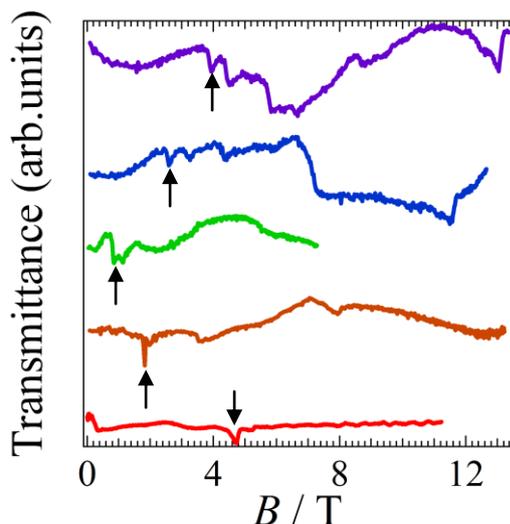


図.3 [Sm₄Cu]の ESR 測定結果
(上から 372.3, 329.9, 283.2,
238.0, 135 GHz のデータ)

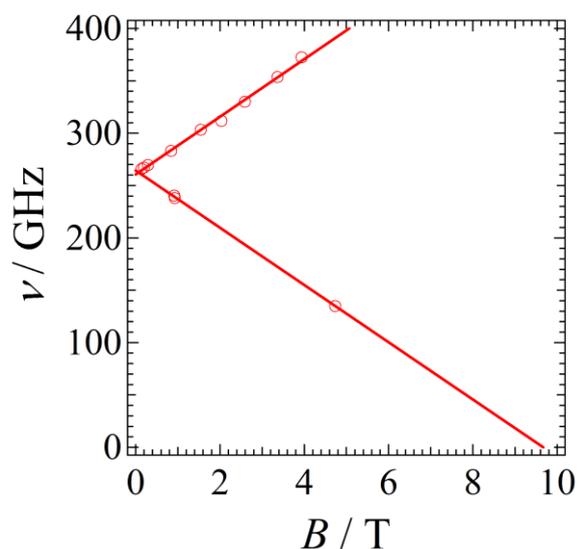


図.4 [Sm₄Cu]における $g=2$ 付近
の周波数磁場ダイアグラム

つまり、正の磁場切片は反強磁性的、負の磁場切片は強磁性的相互作用を意味する。この分子場の大きさから交換相互作用を次のハミルトニアンを用いて算出することができる。

五核錯体のハミルトニアン

$$\hat{H} = -J_{\text{Ln-Cu}}(\hat{J}_{\text{Ln1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}} + \hat{J}_{\text{Ln2}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}} + \hat{J}_{\text{Ln3}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}} + \hat{J}_{\text{Ln4}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}}) + \mu_B H^z (g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln1}} + g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln2}} + g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln3}} + g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln4}} + g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}})$$

二核錯体のハミルトニアン

$$\hat{H} = -J_{\text{Ln-Cu}}(\hat{J}_{\text{Ln}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}}) + \mu_B H^z (g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln}} + g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}})$$

周波数磁場ダイアグラムから [Sm₄Cu] の場合 $g = 1.97(4)$ 、 $H_c = -9.5(3)\text{T}$ と求まり、相互作用 $J_{\text{Sm-Cu}}/k_B = 1.3(1)\text{K}$ と求めることができた。この結果は Ln-Cu 間が二原子架橋であることを考慮すると比較的大きな強磁性的相互作用であることがわかる。この結果は重希土類 [Ln₄Cu] が反強磁性的カップリングを示したことと対照的である。当日は、二核錯体において今まで当研究室で研究されてきた重希土類のものとの比較もしていきたいと考えている。

【文献】

- 1) F. Mori et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440.
- 2) A. Okazawa et al. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9763; **2009**, *48*, 3292.
- 3) S. Ueki et al. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 263.
- 4) A. Okazawa et al. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3110; *Polyhedron* **2009**, *28*, 1808.
- 5) S. Ueki et al. *Syn. Met.* **2005**, *154*, 217.
- 6) J.-P. Costes et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2*, 362.