

希土類多層サンドイッチ有機金属クラスタの電場偏向実験

(慶大理工¹, ANL², JST-CREST³)

細谷 夏樹¹, Mark B. Knickelbein², 宮島 謙^{1,3}, 三井 正明¹, 中嶋 敦^{1,3}

【序】物質の誘電特性は構成要素である分子の分極に基づくものであり、とりわけ強誘電性の発現には分子が大きな永久双極子モーメントを持つことが重要である。永久双極子モーメントの大きさは分子の幾何構造や電子状態に強く依存しており、特に低次元のイオン結合性化合物では巨大な双極子モーメントの発現が期待できる。そこで本研究では、高い構造異方性とイオン結合性を有する希土類多層サンドイッチ有機金属クラスタの双極子モーメントを電場偏向法によって測定し、双極子モーメントのサイズ依存性を評価した。

【実験方法】気相中でユウロピウム(Eu)金属試料に Nd³⁺: YAG レーザーの第 2 高調波(532 nm)を照射して金属蒸気を発生させ、これにシクロオクタテトラエン分子(C₈H₈; COT)の蒸気を混合することで Eu_n(COT)_m クラスタを生成した¹⁾。温度制御された恒温槽($T = 50\sim 350$ K)で生成したクラスタはスキマーによって均一な分子線とし、不均一電場中($E \sim 5.0 \times 10^6$ V/m)を通過後に ArF エキシマーレーザー(193 nm)で光イオン化して位置敏感型の飛行時間型質量分析計(TOF-MS)でイオンを検出した。その際、永久双極子モーメントを有するクラスタは電場中で配向分極による分子線の空間的な広がりを起こすため、質量スペクトル上では TOF ピークの広がりとして観測される。よって、電場強度に依存した TOF ピークの広がりを統計的に解析することで双極子モーメントの値を決定した。

【結果と考察】図 1 に無電場中($E = 0$ V/m)で測定された Eu_n(COT)_m クラスタの質量スペクトルを示す。スペクトル上には特異的な組成を有する 3 種類のクラスタ($m = n-1, n, n+1$)が顕著に観測されることから、生成された Eu_n(COT)_m クラスタは図中のような多層サンドイッチ構造を有することが推定される。ここで、 $m = n-1$ および $m = n+1$ の組成では両端が金属あるいは配位子となった対称性の良い幾何構造を有するため、無極性分子であると予想される。一方、 $m = n$ の組成に関しては金属末端と配位子末端を有した非対称構造であるため、極性分子の可能性が考えられる。そこで、気相生成した Eu_n(COT)_m クラスタの永久双極子モーメントを電場偏向法によってサイズごとに測定した。図 2 は 3 種類のクラスタに対して、電場が作用している状態($E = 2.5 \times 10^6$ V/m)と作用していない状態($E = 0$ V/m)に得られた質量スペクトルを拡大したものである。なお、TOF ピークの分裂は Eu の同位体(¹⁵¹Eu と ¹⁵³Eu)によるものである。この質量スペクトルから明らかのように、Eu₁(COT)₂ および Eu₂(COT)₁ クラスタでは分子線の広がり観測されず、この 2 種類のクラスタは無極性分子

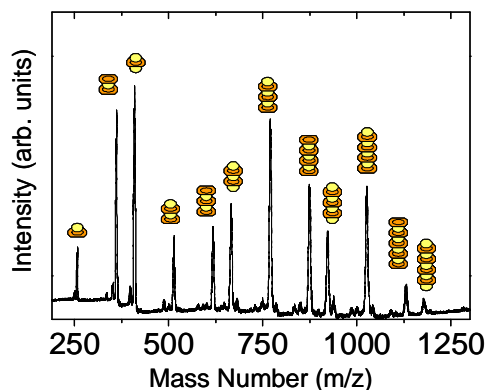


図 1 Eu_n(COT)_m 錯体の質量スペクトル

であることがわかった。
 一方、Eu₁(COT)₁ クラスタ
 ーでは配向分極による分
 子線の広がり観測され、
 永久双極子モーメントを
 有する極性分子であると
 結論できる。ここで、こ
 の Eu₁(COT)₁ クラスタ
 ーの双極子モーメントの値

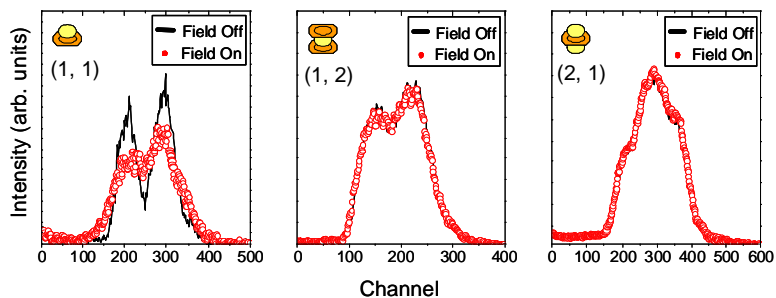


図2 Eu_n(COT)_m 錯体の質量スペクトルの電場依存性

を算出するため、電場強度に依存した質量スペクトルのピーク広がりを下式に示された Bertsch と Yabana の adiabatic rotor モデルを用いて統計的にシミュレートした²⁾。

$$Q^{AR}(z_0, z_{\max}) = \int_{z_0 - z_{\max}}^{z_0 + z_{\max}} P(z) R(z - z_0) dz$$

$$R(\mu_z) = \frac{1}{2\mu} \ln \left(\frac{\mu}{|\mu_z|} \right)$$

なお、 Q^{AR} はシミュレーションから再現されるピーク、 $P(z)$ は電場を印加していない状態のピークを示す。さらに、 $R(\mu_z)$ は電場中で配向分極する双極子を剛体モデルで近似した場合の分配関数である。図3に剛体モデルでフィットした TOF ピークのシミュレーション結果を実測と共に示した。この解析法から実験結果を再現することができ、Eu₁(COT)₁ 錯体の双極子モーメントの値を $\mu = 6.1 \pm 1.0$ D と決定した。さらに、同様の TOF ピークの広がり Eu₂(COT)₂ 錯体でも観測され、剛体フィットによる解析結果から双極子モーメントの値は $\mu = 12.1 \pm 2.1$ D となった(図4)。この多層化による双極子モーメントの増加は、クラスター内で永久双極子が一次元配列していることを示唆しており、Eu₁(COT)₁ ユニートを電気双極子の最小単位とした Eu_n(COT)_n クラスターが、高い分極異方性を有する誘電体物質の機能単位として極めて有望であることが明らかになった。

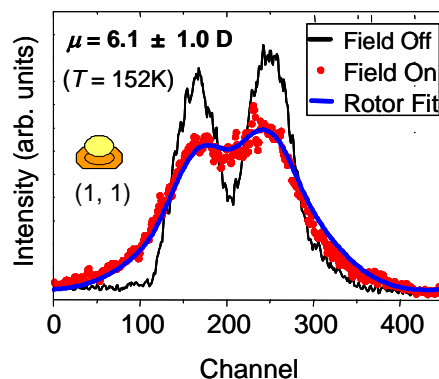


図3 Eu₁(COT)₁ 錯体の TOF ピークとシミュレーションの結果 (温度: 152 K)

【参考文献】

- [1] N. Hosoya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9 (2005)
- [2] G. F. Bertsch, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **49**, 1930 (1994)
- [3] M. B. Knickelbein, *Phys. Rev. B*, **70**, 014424 (2004)

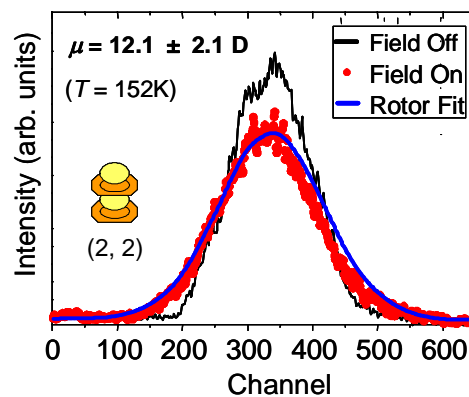


図4 Eu₂(COT)₂ 錯体の TOF ピークとシミュレーションの結果 (温度: 152 K)