

(慶大理工・ANL*) O宮島 謙, 安藤 直人, Mark B. Knickelbein*, 中嶋 敦

【序】気相中でレーザー蒸発法を用いて生成される一次元多層有機金属クラスターは、その低次元の異方性に基づく磁性の発現とその電子スピン制御の観点から大変興味深い。本研究では、多層サンドイッチ構造をとるバナジウム-ベンゼンクラスター $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ に対して、各層のV原子に局在化している孤立スピン同士がどのように相互作用するか知見を得るため、気相中において磁気モーメントを Stern-Gerlach 実験と光イオン化質量分析法との組み合わせにより測定した[1]。また、配位子をベンゼンから、重ベンゼン C_6D_6 または、メシチレン $C_6H_3(CH_3)_3$ (以降 Mes と略記)に置換えることにより磁気モーメントに対する置換基効果についても検討した。

【実験方法】温度制御されたブロック中(100~300 K)に He キャリアガスを流し、バナジウム金属棒を Nd^{3+} :YAG レーザーの第2高調波によりパルスレーザー蒸発し、次いで He ガスにドーブした配位子蒸気(C_6H_6 , C_6D_6 , Mes)と混合することにより、多層サンドイッチクラスターを生成させた。スキマーで切り出したクラスタービームは、Stern-Gerlach 型電磁石により生じさせた不均一磁場中(磁場勾配 $\partial B/\partial z = 0 \sim 210 \text{ Tm}^{-1}$)を通過したのち、ArF レーザーによって光イオン化され、位置敏感型飛行時間型質量分析計(PSTOF)により検出された。この手法ではレーザーショット毎に、TOF スペクトル上の時間差として一連のクラスターの磁場勾配による偏向を同時に計測することができる。得られた TOF 積算スペクトルに含まれる各クラスターのピークに対し、磁場勾配によるピーク形状の広がりを、ビームが $2S+1$ 本(S はスピン量子数:ランタノイド原子の場合は $2J+1$ 本)のビームレットに等間隔に分かれたとして解析した。そしてビームレットの間隔の磁場勾配依存性から多層サンドイッチクラスターの磁気モーメントの磁場方向への射影成分 μ_z を算出した。磁気モーメントの絶対値は、同じ装置で行った Eu 原子および Pr 原子の磁場偏向測定結果と理論値の比較により校正した。

【結果・考察】Fig.1 に V-arene (arene = C_6H_6 , C_6D_6 , Mes)クラスターの質量スペクトルを示した。いずれの場合もバナジウム原子より配位子が1つ多い組成のクラスターが主に生成した。これより重水素化およびメチル基の導入によっても多層サンドイッチクラスターが生成されることがわかった。

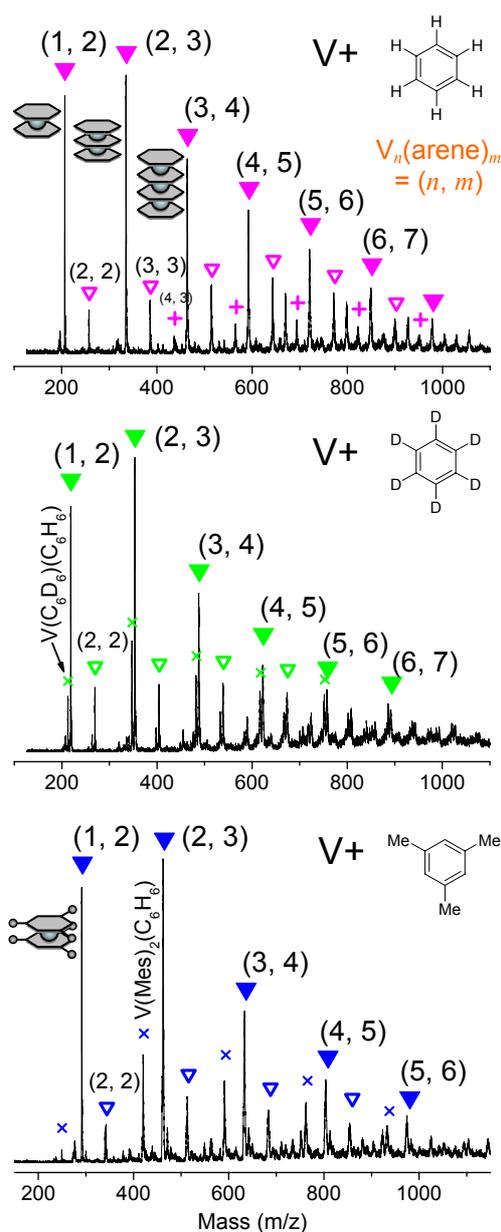


Fig 1. V-arene (arene = C_6H_6 , C_6D_6 , Mes) クラスタの光イオン化質量スペクトル (▼印は多層サンドイッチ、▽印は片端に配位子が無い half サンドイッチ、x 印は残留軽ベンゼンが混ざったもの)

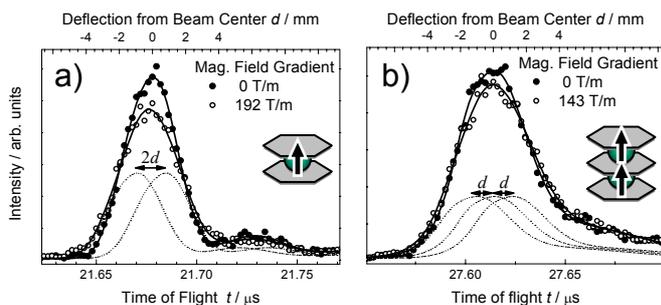


Fig. 2 TOF ピークの磁場勾配によるブロードニング
a) $V(C_6H_6)_2$, b) $V_2(C_6H_6)_3$ (at 151 K, 点線は磁場勾配によって分裂したビームレット)

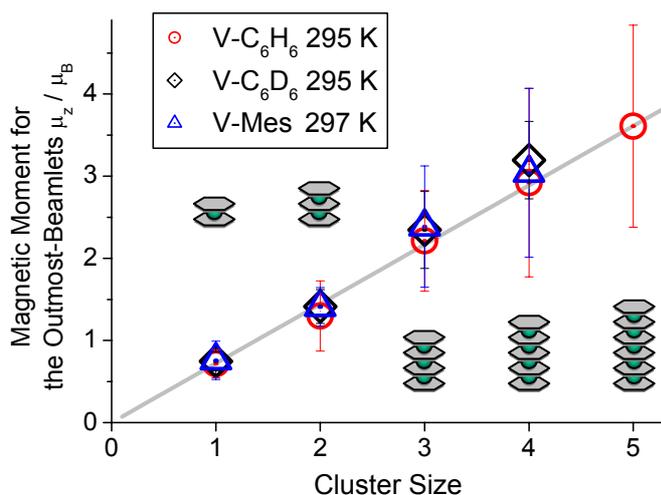


Fig 3. 室温での $V_n(arene)_{n+1}$ クラスターの磁気モーメント μ_z (最大成分)のサイズ依存性 (直線は単層の μ_z からの外挿)

となって 3 重項状態 ($S=1$) となっていると考えられる。次に、室温における多層化に伴う磁気モーメントの変化を Fig. 3 に示した。ここではスピン量子数が最大のビームレットが有する磁気モーメント μ_z を示した。このようにクラスターの多層化にともなって最大磁気モーメント μ_z が加法的に増加していくことがわかった。すなわち V 原子上の孤立電子スピンの強磁性的に平行となっている。この傾向は ~ 150 K においても同じであった。また、ベンゼンを置換した $V_n(arene)_{n+1}$ ($arene = C_6D_6, Mes$) の磁気モーメントの大きさはベンゼンの場合と同一であり、160~295 K の範囲において温度依存性も認められなかった。この最大磁気モーメント μ_z の増大は 5 層まで当てはまるのがわかったが、強磁性配列の要因についてはベンゼン配位子内の電子スピンとの相互作用の可能性はあるものの明確な理由はよくわかっていない。以上のように、多層バナジウム-ベンゼンサンドイッチにおいて、各層の V 原子に局在化したスピンの強磁性的な相互作用をしていることが明らかになった。これは、これらのサンドイッチクラスターが高スピン状態を有していることを示した初の実験的証拠である。さらにこの傾向は置換基導入の影響を受けないことがわかった。この結果から配位子の修飾により化学的に安定で扱いやすい一次元強磁性有機金属クラスターの合成が可能であると考えている。

[1] (a) Knickelbein, M. B. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86(23), 5255. (b) de Heer, W. A.; Milani, P. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, 62(3), 670.

[2] (a) Yasuike, T.; Yabushita, S. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 4533. (b) Cloke, F. G. N.; et al. *Organometallics* **1983**, 2, 1150. (c) Ozin, G. A. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90(5), 744.

※本研究は科学技術振興事業団戦略創造プログラム「ナノ構造体」の一環として行われた。

Fig.2 a), b) にそれぞれ $V(C_6H_6)_2$ と $V_2(C_6H_6)_3$ の TOF ピーク形状の磁場勾配依存性を示した。いずれも磁場勾配によってピークが左右に広がった。 $V(C_6H_6)_2$ の基底状態は 2A_1 ($S = 1/2$) であることから [2]、磁場勾配によって $m_s = -1/2$ と $+1/2$ の 2 本のビームレットに分かれるとして解析を行い、その変位 d の大きさから $\mu_z = (0.74 \pm 0.20) \mu_B$ を得た。この磁気モーメントの大きさは、クラスター生成部の温度を 105~295 K の範囲で変化させても変化しなかった。この結果は $V(arene)_2$ クラスターの磁性が非結合性軌道に収容された 1 個の d 電子のスピンに起因しているためであると説明できる。一方 $V_2(C_6H_6)_3$ の場合、2 つのバナジウム原子上に孤立スピンを一つずつもっており、2 つのスピンが反平行であれば、磁気モーメントの値はゼロとなり TOF ピークは磁場勾配によって変化しないと予想される。しかし $V_2(C_6H_6)_3$ のピーク形状の磁場勾配によるブロードニングが観測され、 $V(C_6H_6)_2$ の磁気モーメントと比べて 2 倍程度であることから、 $V_2(C_6H_6)_3$ は基底状態において 2 つのスピンが平行