

(慶大理工¹・ANL²・JST-CREST³) ○宮島 謙¹, Mark B. Knickelbein², 中嶋 敦^{1,3}

【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・電子スピンの制御を試みる究極の微視的モデルとして大変興味深い。本研究では、ともに多層サンドイッチ構造を有するが結合様式が異なる、バナジウム-ベンゼンクラスター $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ およびランタノイド-シクロオクタテトラエンクラスター $Ln_n(C_8H_8)_{n+1}$ ($Ln = Tb, Ho, Eu$)に対して、クラスタービームの磁場偏向を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]。

【実験方法】温度制御されたブロック中(50~300 K)に He キャリアガスを流し、金属棒(V, Ln)をNd³⁺: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 ガスにドーピングした配位子蒸気(C₆H₆, C₈H₈)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 スペクトル上のピーク形状変化として一連のクラスターの磁場勾配による変位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、および変位を解析して磁気モーメントを求めた。磁気モーメントの絶対値は、同じ装置で測定したLn原子のTOFピークの広がりから校正した。

【結果・考察】Fig. 1 に V-C₆H₆ クラスターおよび Tb-C₈H₈ クラスターの質量スペクトルを示した。いずれの場合も、金属より配位子が 1 つ多い組成のクラスターが主に生成した。

$V_n(C_6H_6)_{n+1}$: Fig. 2 に示したように、 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ クラスターのビームは磁場勾配によって、強磁場側に引きつけられる側と反発される側の両方に広がった。 $V(C_6H_6)_2$ の基底状態は 2A_1 ($S = 1/2$)であることから[2]、

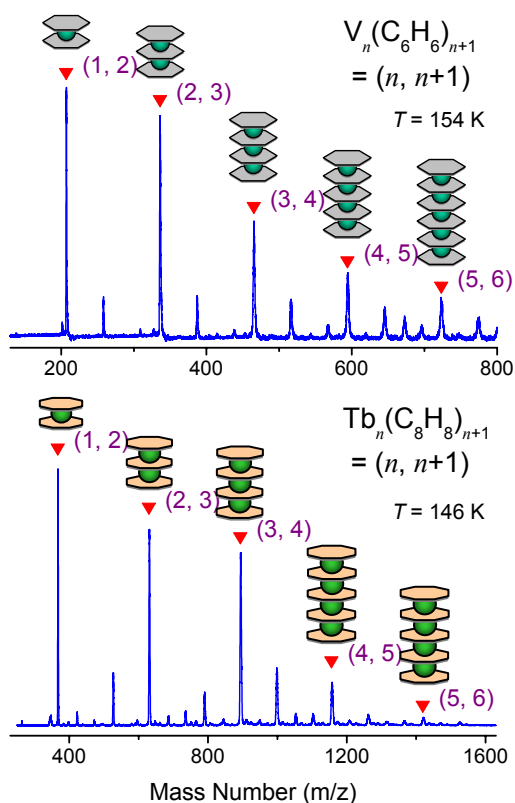


Fig. 1 V-C₆H₆ クラスターおよび Tb-C₈H₈ クラスターの光イオン化質量スペクトル

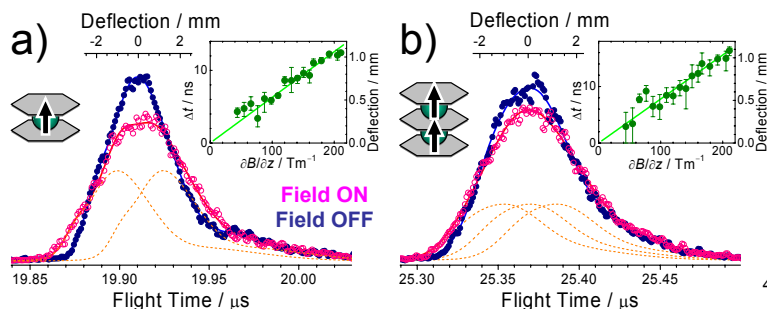


Fig. 2 TOF ピークの磁場勾配による広がり
a) $V(C_6H_6)_2$, b) $V_2(C_6H_6)_3$ ($T = 154 \text{ K}$, 点線は磁場勾配 $\partial B/\partial z = 205 \text{ T/m}$ によって分裂したビームレット)

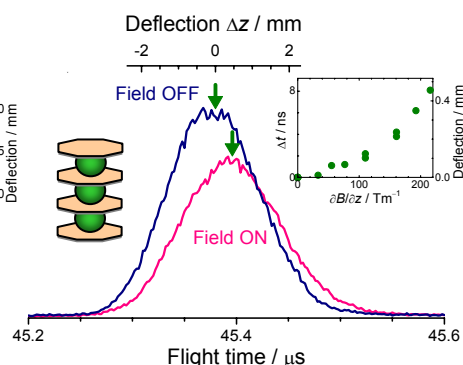


Fig. 3 $Tb_3(C_8H_8)_4$ クラスターTOF ピークの磁場勾配による偏向 ($\partial B/\partial z = 216 \text{ T/m}$, $B = 1.74 \text{ T}$, $T = 146 \text{ K}$)

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った。Fig. 2 中の右上のプロットに示したようにビームレット間隔は磁場勾配に比例して広がった。これは原子の磁場偏向と同じ挙動である。この結果から磁気モーメント $\mu_z = (0.8 \pm 0.2) \mu_B$ を得た。この最大 M_S 対応する磁気モーメントの大きさは、Fig. 4 に示したようにクラスターサイズ n を増加させると少なくとも $V_4(C_6H_6)_5$ まで単調に増加し、またクラスター生成部の温度を $150 \sim 300$ K の範囲で変化させても有意な変化は見られなかった。この傾向は $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ クラスターの磁性が非結合性軌道 d_σ に収容された n 個の不對電子に起因し、かつそのスピン同士が強磁性的に揃っていることを明確に示している。強磁性配列のメカニズムはベンゼン配位子内の電子スピンを介したスピン同士の間接的な相互作用であると考えられる。また、磁気モーメントの値が不對電子数から予想される $n \cdot \mu_B$ に比べて実測値は 80-50% の大きさになっている。これは錯体の場合に気相で観測される磁気モーメントが、原子の場合と異なり回転・振動の影響を含むためであると定性的に説明できる[3]。

$Ln_n(C_8H_8)_{n+1}$: Fig. 3 に示したように $Tb_n(C_8H_8)_{n+1}$ クラスターは、磁石に引きつけられる方向へ偏向した。このピークの変位は磁場勾配に対して線形ではない(Fig. 3 中の右上)。この振る舞いは Ni_n 金属クラスター等でも見られ、磁石を通過中のクラスター内で速やかにスピン緩和が起きていることを示している。Fig. 5 に超常磁性モデルを適用して求めたクラスターの磁気モーメントのサイズ依存性を示した。 $Tb_1(C_8H_8)_2$ と $Tb_2(C_8H_8)_3$ の磁気モーメントは Tb^{3+} の自由イオン ($4f^8$) の磁気モーメント ($10.6 \mu_B$) の寄与で説明できる。 $Tb_3(C_8H_8)_4$ から $Tb_4(C_8H_8)_5$ にかけて磁気モーメントが低下しているが、これは 2 個存在する低酸化状態の Tb^{2+} イオン同士がクラスター内で反強磁性的な相互作用をしているためと考えている。 $Ho_n(C_8H_8)_{n+1}$ クラスターでも同様の傾向を観測した。一方、 $Eu_n(C_8H_8)_{n+1}$ クラスターではこの不連続性は観測されず単調に増加した。その磁気モーメントの大きさから、 $Eu_n(C_8H_8)_{n+1}$ 中の Eu 原子は磁気モーメントの小さい Eu^{3+} ($3.64 \mu_B$) ではなく、 Eu^{2+} ($7 \mu_B$) のみで構成されていることがわかった。

以上のように、不對電子を含むサンドイッチ型有機金属クラスターは、気相中でスピン緩和の速度によって磁場偏向の振る舞いが異なる。 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ の場合は、スピンの緩和速度は磁石内を通過する時間 ($\sim 10^{-4}$ s) に比べて遅いため、原子のように近似できた。一方、 $Ln_n(C_8H_8)_{n+1}$ の場合は速やかな緩和によって強磁場方向へ曲がる。これは $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ の場合は各 V 原子上に非局在化した不對電子が相互して疎な電子状態を形成しているが、 $Ln_n(C_8H_8)_{n+1}$ の場合は低い電子励起状態が混んでおり磁場によるスピン状態の混合が強く起こるためと考えている。今後は気相で生成したクラスターによって異方性と緩和速度の制御が重要な単分子磁石の生成に知見を得ることを目指している。

[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. *et al. J. Phys. Chem.* **1986**, 90(5), 744.

[3] de Heer, W.; Milani, P.; Châtelain Z. *Phys. Chem.* **1991**, 19, 241.

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

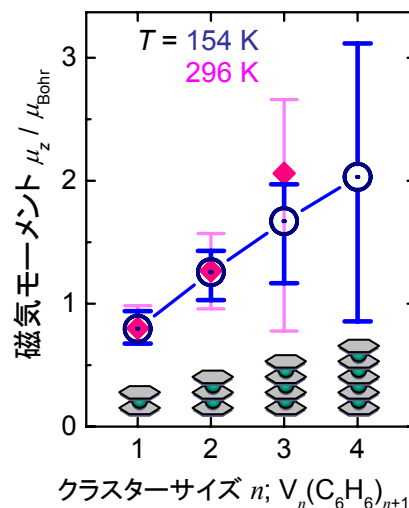


Fig. 4 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ クラスターの磁気モーメント $\mu_{z,max}$ のサイズ依存性

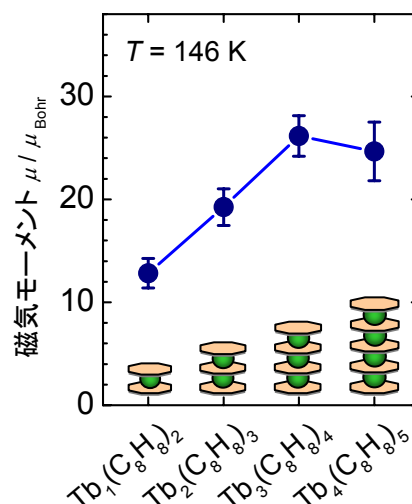


Fig. 5 $Tb_n(C_8H_8)_{n+1}$ クラスターの磁気モーメント $\mu_{cluster}$ のサイズ依存性