

# 1P032 ランタノイドサンドイッチ有機金属クラスタの 磁場偏向実験

(慶大理工<sup>1</sup>・ANL<sup>2</sup>・JST-CREST<sup>3</sup>) ○宮島 謙<sup>1</sup>, Mark B. Knickelbein<sup>2</sup>, 中嶋 敦<sup>1,3</sup>

【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、その幾何構造に基づく磁性の発現・電子スピンの解明と制御を試みる究極の微視的モデルとして大変興味深い。特にランタノイドを含む多層有機金属錯体は、4f 電子に由来する顕著な磁性および発光特性が期待されるため、近年気相中以外での合成研究も盛んに行われている。本研究では多層サンドイッチ構造を有するランタノイド-シクロオクタテトラエンクラスタ  $\text{Ln}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_{n+1}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ) を気相中で生成させ、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、金属棒を  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  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  $\text{C}_8\text{H}_8$  蒸気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  $B = 0 \sim 1.2 \text{ T}$ 、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、一連のクラスターの磁場勾配による空間的変位を TOF スペクトル上のピーク形状変化として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、ピーク形状の拡がり・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 ピークの拡がりの磁場勾配依存性から較正した。

【結果・考察】 Fig. 1 に  $\text{Ho}-\text{C}_8\text{H}_8$  クラスタの質量スペクトルを示した。いずれの金属の場合も、金属より配位子の数が 1 つ多い組成の  $\text{Ln}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_{n+1}$  クラスタが主に生成した(以後  $(n, n+1)$  と略記する)。Fig. 2 に示したように  $\text{Ln}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_{n+1}$  クラスタは、磁石に引きつけられる方向へ偏向し、TOF ピークの変位(ピークの重心のずれ)  $d$  が観測された。この振る舞いは強磁性金属クラスター( $\text{Ni}_n$  等)で観測されるもので、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。この変位  $d$  から実効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  を求めることができる。孤立クラスターの  $\mu_{\text{eff}}$  は、クラスターの磁気モーメント  $\mu$  と磁場強度  $B$ 、温度  $T$  を用いて次式のように表される。

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{2}{9} \frac{\mu^2 B}{k_B T}$$

ここで比例係数は Bertsch らの adiabatic モデルの 2/9 を用いた[2](Langevin モデルでは 1/3 である)。本実験では、不均一磁場による変位を TOF スペクトル上での時間差として計測するため、これらをまとめると次式となる。

$$d = \mu^2 \frac{2}{9} \frac{A}{\sqrt{m}} \frac{B(\frac{\partial B}{\partial z})}{T(V(T))^2}$$

ここで  $m$  はクラスターの質量、 $A$  は装置定数である。Fig. 2 右上プロットに示したように、変位  $d$  は、 $B(\partial B/\partial z)$  の積に比例することが分かる。さらにクラスター生成部の温度  $T$  とクラスタービームの速度  $V(T)$  を繰り込むことで、変位  $d$  を縦軸に、パラメーター  $B(\partial B/\partial z)/TV^2$  を横軸

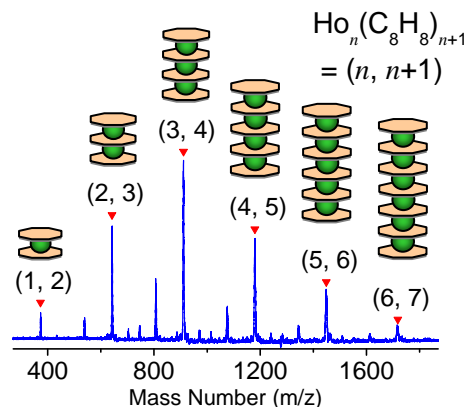


Fig. 1  $\text{Ho}-\text{C}_8\text{H}_8$  クラスタの光イオン化質量スペクトルと推定構造

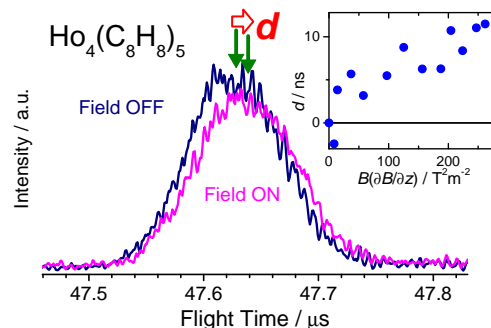


Fig. 2  $\text{Ho}_4(\text{C}_8\text{H}_8)_5$  クラスタの(a)TOF ピークの不均一磁場印加による変化 ( $\partial B/\partial z = 199 \text{ T/m}$ ,  $B = 1.03 \text{ T}$ ,  $T = 149 \text{ K}$ ) および(b)  $d$  の  $B(\partial B/\partial z)$  に対する直線関係

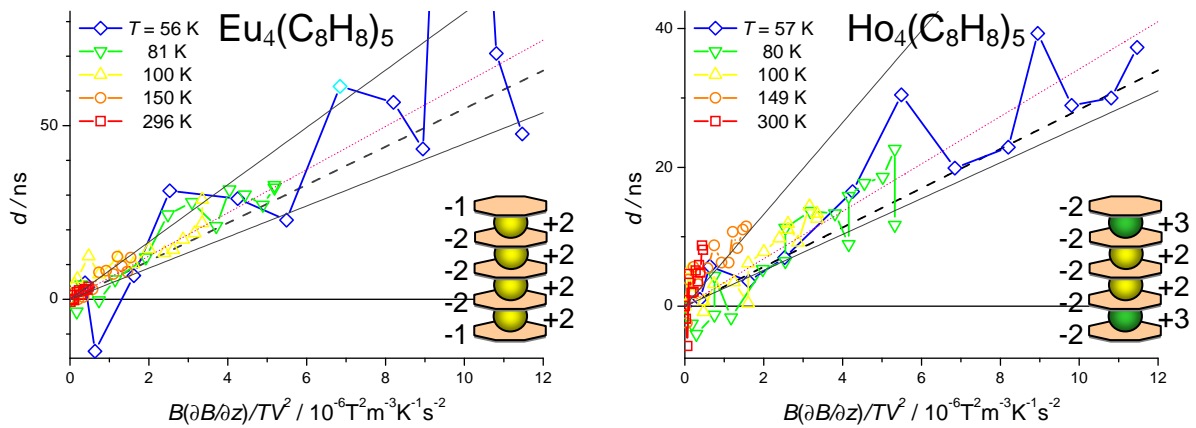


Fig. 3  $\text{Eu}_4(\text{C}_8\text{H}_8)_5$  と  $\text{Ho}_4(\text{C}_8\text{H}_8)_5$  クラスターの各温度での  $d$  対  $B(\partial B/\partial z)/TV^2$  プロット  
 実線は磁気モーメントの上限と下限、点線は 80 K のプロットから得た直線である。右下に Eu と Ho で  
 推定されるクラスター内電荷分布を示した。  $\text{Ho}_4(\text{C}_8\text{H}_8)_5$  には 2 個の +2 価イオンが含まれている。

にとったプロットを作成できる。その結果を Fig. 3 に示した。異なる 5 つの温度のプロットは、 $B(\partial B/\partial z)/TV^2$  の範囲が高温ほど狭くなることと、実験誤差を考慮するとほぼ重なった。これは今回観測した温度範囲では、各クラスターの磁気モーメントの温度依存性が小さいことを示しており、磁場中を回転しながら通過するクラスターの描像に合致している。プロットの分布から磁気モーメントの上限と下限を決定しクラスターサイズ毎に整理した結果を Fig. 4 に示した。折れ線は  $T = 80$  K のプロットから求めた値を結んだものである。また、白抜き丸印は Ln イオンと COT ラジカルの寄与を足し合わせた量から推定した磁気モーメントである。どの場合も  $n = 1\sim 3$  にかけて単調増加した。しかし (3, 4) から (4, 5) にかけて磁気モーメントの増減の向きが異なっている。この Ho の (4, 5) での磁気モーメント低下の原因は、クラスター内の Ln イオン間での相互作用であると推測される。すなわち Fig. 3 の挿絵に示したように、 $\text{C}_8\text{H}_8$  配位子の電子受容能力が 2 価までであるため (4, 5) 以降で 2 個以上存在する低酸化状態の  $\text{Ln}^{2+}$  イオン同士が [3]、クラスター内で反強磁性的な相互作用をしているためではないかと考えている。このことは、磁気モーメントの大きさが 2 価と 3 価で  $\text{Ho}^{3+}$  ( $4f^{10}$ ;  $10.47 \mu_B$ ) および  $\text{Ho}^{2+}$  ( $4f^{11}$ ;  $9.9 \mu_B$ ) と同程度であること、および (5, 6) よりサイズが増しても磁気モーメントの増加は抑えられていることを定性的に説明する。またこの相互作用を考慮した磁気モーメントの推定値は、実験結果と良い一致をしている。Tb, Tm についても同様の結果であった。一方、 $\text{Eu}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_{n+1}$  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、 $\text{Eu}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_{n+1}$  中の Eu 原子は磁気モーメントの小さい  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ;  $3.4 \mu_B$ ) ではなく、 $\text{Eu}^{2+}$  ( $4f^7$ ;  $7 \mu_B$ ) のみで構成されていることがわかった。 $\text{Eu}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_{n+1}$  クラスターの磁気モーメントの絶対値はクラスター中に含まれている  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの個数で理解でき、磁気モーメントのサイズ依存性が単調増加していることから、有機金属磁性体としての可能性があることがわかった。

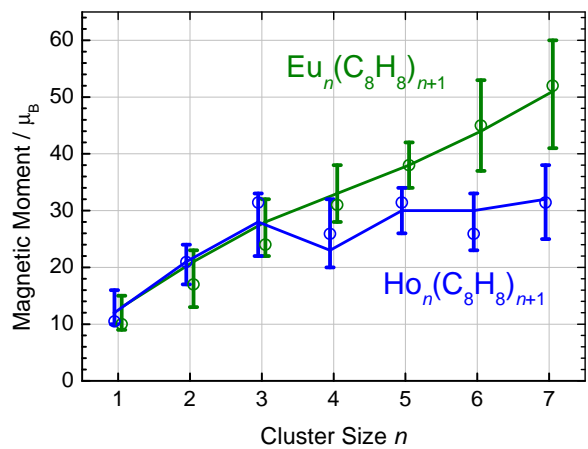


Fig. 4  $\text{Ln}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_{n+1}$  クラスター (Ln = Eu, Ho) の磁気モーメントのサイズ依存性

- [1] (a) Miyajima, K.; Nakajima, A.; Yabushita, S.; Knickelbein, M.B.; Kaya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (41), 13202. (b) Miyajima, K.; Nakajima, A.; Knickelbein, M.B. *Eur. Phys. J. D*, **2005**, *34*, 177.  
 [2] Bertsch, G.; Yabana, K. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 1930.  
 [3] Miyajima, K.; Kurikawa, T.; Hashimoto, M.; Nakajima, A.; Kaya, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306*(5,6), 256.

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