

光による遷移金属クラスター化合物の液相合成、構造および磁性の研究

(分子研・九大院理) ○日野和之、小杉健太郎、井口佳哉、中林孝和、
細越裕子、井上克也、関谷博、西信之

【序】メタロセン (Cp_2M) ($Cp=C_5H_5$) を連結したポリメタロセンクラスターの電子構造と磁性は、メタロセンユニットのスピンの大きな SOMO 同士の重なり積分が小さくなるような配置をとることと、シクロペンタジエニル環を介した電荷移動相互作用により、高スピン状態を生じる可能性が高く、興味深い。本研究では、金属シクロペンタジエニル化合物から、光化学的に生成したポリメタロセンクラスターを対象とし、様々な方法によりその構造と磁性の関係を追求する。

【実験】 CH_2Cl_2 溶媒中で、金属シクロペンタジエニルカルボニル錯体 $Cp_xM(CO)_y$ に 300 nm よりも長波長の光を照射してポリメタロセンクラスターを合成した。反応溶液を直接真空中に導入し、溶質を回転体表面に固定し、レーザー蒸発光イオン化質量分析装置を用いて質量スペクトルを観測した。また、SEM、TEM 像から、クラスターの幾何構造に関する情報を得た。電子スペクトルおよび XPS スペクトルから、クラスターの電子構造に関する情報を得た。同時に、クラスターの質量磁化率 (χ_g)、磁気ヒステリシスを測定し、分子磁石としての性質を調べ、さらに、幾何・電子構造と磁気特性の関係について考察した。

【結果と考察】 $CpCo(CO)_2$ の光化学反応により生成したポリコバルトセンクラスターは、数百 nm 以下の球状物質として得られた。この試料の磁化の温度依存を図 1 に示す。外部磁場 10 G をかけて温度を下げながら磁化を測定すると 10 K 付近から磁化の増大がみられた (field-cooled magnetization, FCM)。また磁場ゼロで冷却後、外部磁場 10 G をかけて温度を上げながら磁化を測定すると 7 K 以上で FCM 曲線と一致した (zero-field-cooled magnetization, ZFCM)。このようにしてポリコバルトセンクラスターは $T_c = 7$ K で強磁性相転移を起こすことが確認された。図 2 に、この試料の 1.8 K におけるヒステリシス曲線を示す。磁化サイクルの繰り返しによって、初期磁化曲線よりも内側の磁化曲線に収束する。また、磁場ゼロで磁化の値が急激に変化し、曲線が不連続になっている。この変化は、試料が分子性の強磁性体であることを示している。

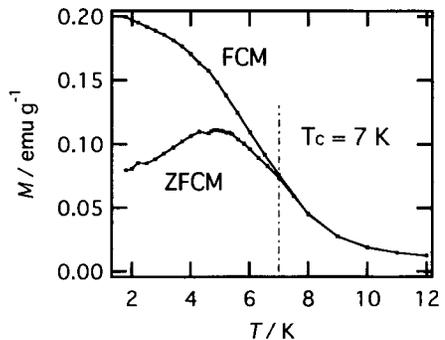


図 1. 磁化の温度依存

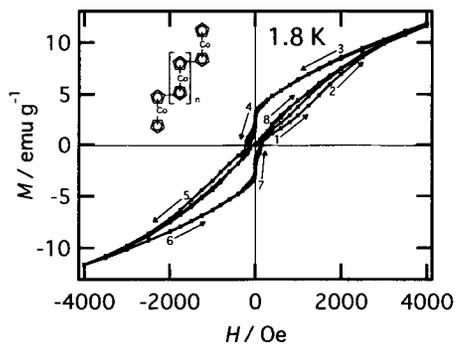


図 2. 磁化の磁場依存