

2p051

光によるコバルトカーボンクラスター化合物の液相合成とその構造と磁性の研究
 (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】多核金属クラスター分子の磁気モーメントの反転は、 $U=DS^2$ (D は分子の異方性に関係するゼロ磁場分裂定数、 S はスピン角運動量)のエネルギー障壁によって隔てられている。磁化の緩和時間は $\tau=\tau_0\exp(U/k_B T)$ によって表される。プロッキング温度以上では、磁気モーメントが上向きと下向きの状態間を熱揺らぎする超常磁性現象が観測され、磁石としての性質を失う。したがって、単一分子磁石を実現するには、高異方性 (large D)・高スピン (large S) クラスター分子を構築して、磁気モーメントの反転を抑えることが必要である。本研究では、コバルトカルボニル化合物の光化学反応によって生成した、コバルトカーボンクラスターを対象とし、その構造と磁性の関係を様々な方法により追求する。

【実験】テトラコバルトドデカカルボニル $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ の CH_2Cl_2 溶液に、300 nm よりも長波長の光を照射してコバルトカーボンクラスターを合成した。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、EDX スペクトルから元素組成を求めた。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、クラスターの磁化の温度依存、交流磁化率を測定し、分子磁石としての性質を調べ、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】質量分析から、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ に光照射すると、Co 4 核ラジカルに、 CH_2Cl_2 から生じたメチレン (CH_2) とメチン (CH) が 4 個ずつ結合したコバルトカーボンクラスターおよびその集合体が生成したと考えられる。図 1 に、零磁場冷却 (ZFC)、磁場中冷却 (FC) 後の磁化の温度依存を示す。強磁性相転移温度は、ZFC 磁化曲線と FC 磁化曲線が一致する 27 K と解った。ZFC 磁化曲線は 16.4 K でピークを示す。この温度は、エネルギー障壁を越えずに、磁化反転がブロックされるプロッキング温度に対応する。交流磁化率の虚部 (χ'') のピークは交流磁場周波数の増加と共に高温側にシフトしている (図 2)。これらの変化は、クラスターが単一分子磁石であることを示している。高スピン基底状態の実現は次のように考えられる。コバルト原子を炭素原子でその結合角が直角になるよう架橋して、磁氣的軌道を直交させる (cubane 型構造)。そこにコバルトと炭素の大きな電気陰性度の差による電荷移動相互作用が働いて、スピンの向きが揃った多重項状態が安定となる。

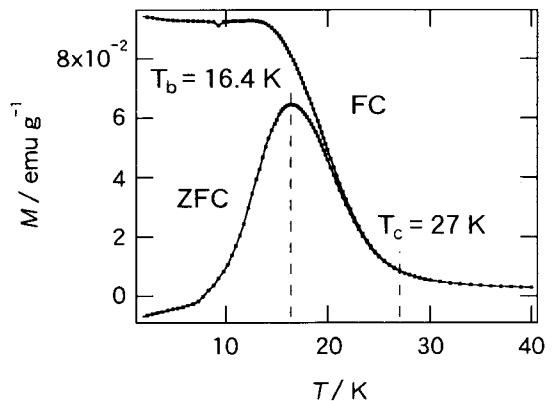


図 1. 磁化の温度依存

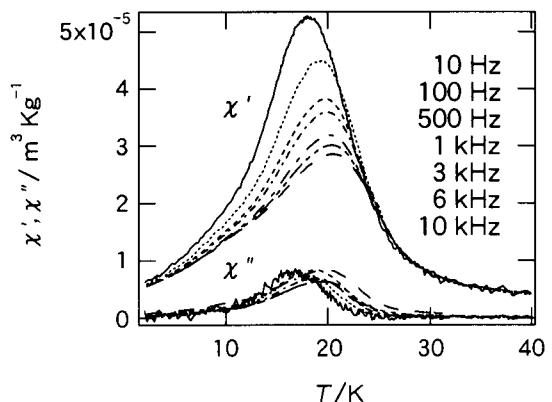


図 2. 交流磁化率の実部、虚部