

コバルト-炭素ナノクラスターの構造解析

(分子研・愛教大) ○小杉健太郎, 日野和之, J. Bushiri, 西信之, 横山利彦

【はじめに】 マグネシウムやカルシウム等の2 (IIA) 族元素の陽イオンと C_2^{2-} からなるイオン性結晶 (アセチリド化合物) の存在は古くから知られてきたが, 詳細なX線構造解析を行うに十分なサイズ及び純度の結晶を得ることが困難であるため, 現在に至るまで, 合成方法の改良とともに結晶構造・相転移に関する研究が続けられている. これらの2 (IIA) 族元素アセチリド化合物は, 陽・陰イオンともに閉核の系であるため, 物性研究の観点からはそれほど興味深い対象ではない. しかし, d軌道にスピンをもつ遷移金属元素アセチリド化合物 (MC_2) の結晶を作ることができれば, これはこれまでにない興味深い物性 (特に磁性) を持つのではないかと, 我々は考えた. MC_2 モノマーの存在はLiらによって確認されている[1]. 彼らは, 真空装置中の MC_2^- ($M=Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co$) の光電子スペクトルにおいて各 MC_2 の電子状態及びM-C伸縮振動を観測し, MC_2 がイオン性結合により形成されていることを明らかにした.

最近我々は, 種々の方法で MC_2 ナノ結晶の合成及び構造解析を試みている. 本講演では, CoC_2 のナノ結晶の構造について報告する.

【合成】 テトラコバルトドデカカルボニル ($Co_4(CO)_{12}$) のジクロロメタン溶液を原料として熱合成を行った. 反応溶液を入れた反応管を高圧反応容器内で徐々に加熱し, 最終的に200°C (圧力25atm) まで熱した. 反応後, 反応管内部の溶液相には塩酸が含まれていた. これを取り除いた後, 壁面の層状付着物から副生成物 (塩化コバルト) を分離して生成物を得た.

【結果】 透過型電子顕微鏡 (TEM) による像観察から, 生成物中でコバルト原子は, 平均粒子直径は12nm ナノ微粒子内に集合していることが判った. ナノ微粒子及びマトリックス部分, それぞれに電子線を照射して電子エネルギー損失分光法 (EELS) によってスペクトルを観測した. これらのスペクトルにおいて, 酸素のバンドは観測されなかった. 粒子部分のスペクトルには, コバルトのCo-L_{2,3}バンドが781及び796eVに, 炭素のC-Kバンドが292eVに観測された. コバルト金属のナノ粒子の場合, Co-L₂バンドは778.5に観測されており, これとは異なっている. C-Kバンドには, 炭素のK殻から π^* 軌道, 及び σ^* 軌道への遷移, それぞれに起因するピークが観測される. 微粒子部分のC-Kバンドでは, σ^* 軌道への遷移 (292eV) に対する π^* 軌道への遷移 (285eV) の相対強度がグラファイト並みの大きさであり, このことは粒子内部では大部分の炭素がspあるいはsp²混成軌道を持つことを示している. マトリックス部分のスペクトルには, 炭素のバンド (C-Kバンド: 293eV) のみしか観測されなかった. このC-Kバンドはアモルファスカーボンのものと類似している. 微粒子部分とマトリックス部分のC-Kバンドの強度比較から, 微粒子部分ではコバルトと炭素の体積比は1対1程度であると考えられる. 一方, XANESによって, コバルトは2価の陽イオンであることが判った. また, 赤外スペクトルにおいて1490cm⁻¹及び1415cm⁻¹に観測されたバンドは, CaC_2 のバンド (1488cm⁻¹及び1417cm⁻¹) に良く対応しており, C_2^{2-} の伸縮振動に帰属される. 以上の観測結果は, アモルファスカーボンのマトリックス内に, 平均直径が12nmの CoC_2 微粒子が分布しているという描像を示している.

コバルトのK吸収端EXAFS信号のフーリエ変換を図1に示す. ただし, 横軸は位相シフトを考慮して

いない値である．原子間距離約3.1 Å及び2.1 Åに対応する強いピークが観測された．金属コバルトにおけるコバルト-コバルト間距離は2.5 Åであるが，これに相当するピークは観測されなかった．また，酸化コバルトのパターンとも大きく異なっている．第一配位圏の2.1 Åという原子間距離はコバルトと炭素等の軽元素間の距離に相当する．しかし，軽元素による散乱に起因する第一配位圏が最近接のコバルトによる第二配位圏より強いことを一種類のモデルで解釈するのが困難であること，及び，赤外スペクトルに水のバンドが観測されており，水和コバルトにおけるCo-O間の距離がほぼ2.1 Åであることから，第二配位圏以遠を重視してモデルを探した．その結果，実測したEXAFS信号のフーリエ変換に良く対応する計算値を与えるモデルが見つかった．モデルの単位胞を図2に示す．ただし，Co原子が中心に位置するように，実際の単位胞をc軸方向にシフト(0, 0, 0.5)させて描いている．またこれを用いて計算したEXAFS信号のフーリエ変換を図1に示す．実測値に比べて計算で得られた遠距離のピーク強度は大きい，これはナノ粒子等の結晶サイズが小さい系では一般的な傾向である．モデルはMgC₂の結晶構造類似の正方晶系である．a軸が3.85 Å，c軸が3.36 Åというc軸方向に押しつぶされたような形をしているが，これはすべてのC-C結合がc軸に垂直な面内に存在するためである．コバルトに最近接のC₂²⁻は，c軸方向からπ軌道をコバルトに向けて配向する．

このことは，ArbuznikovらがCoC₂モノマーについて行った密度汎関数計算[2]において，d-π相互作用的なC_{2v}構造が最安定であったことと対応していると考えられる．つまり，この結晶モデルは，d-π相互作用により形成されたCoC₂ワイヤーの束としての性質を持つのではないかとと思われる．この点について，今後，分子軌道計算及びバンド計算を用いた電子状態の研究によって明らかにしていきたい．

[1] X. Li and L. S. Wang, J. Chem. Phys., **111**, 8389, (1999).

[2] A. V. Arbuznikov and M. Hendrickx, Chem. Phys. Lett., **320**, 575, (2000).

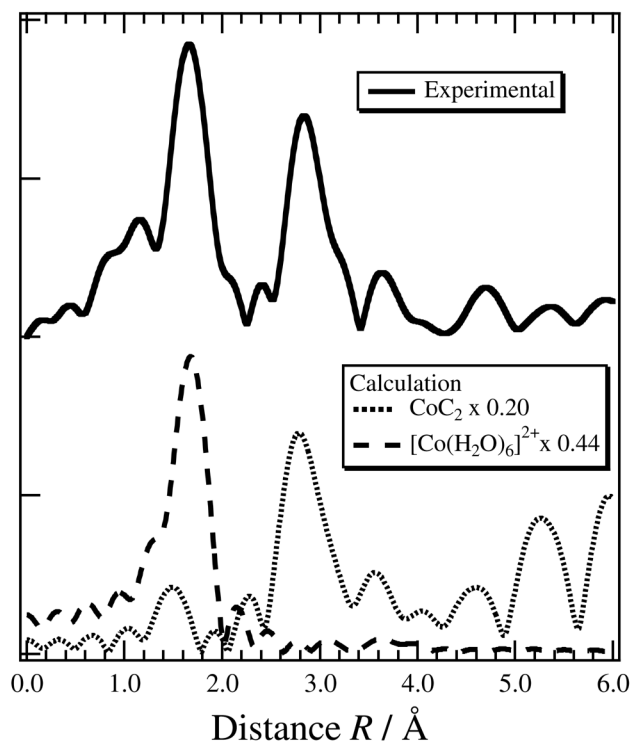


図1．EXAFS のフーリエ変換

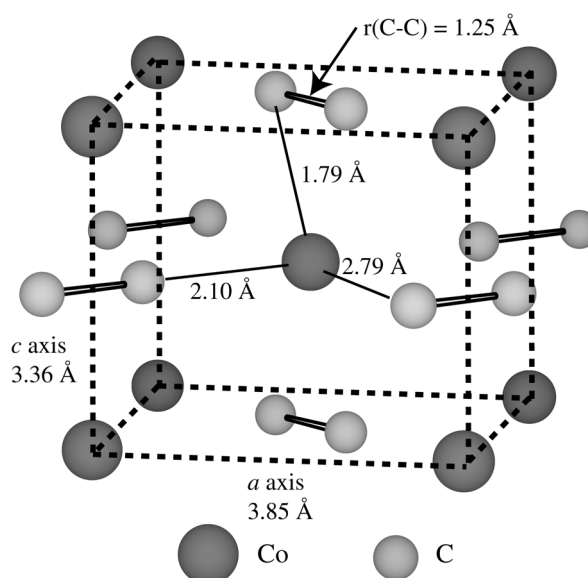


図2．CoC₂の結晶構造モデル

表1．結晶モデルのパラメータ

CoC ₂	
空間群	正方晶系 P4 ₂ /mnm
a / Å	3.85
c / Å	3.36
V / Å ³	49.8
Z	2
密度 / g cm ⁻³	5.53