

2E11

吸着分子によってコントロールされる CoC_2 の磁性

(分子研¹, 物構研²) 西條 純一¹, 岡部 智絵¹, 小杉 健太郎¹, 澤 博², 西 信之¹

【序】酸化物磁性体などの"硬い"無機磁性体ではその構造がほとんど不変なのに対し、分子性の磁性体、特に遷移金属錯体では金属-配位子結合の回転や配位子そのものの柔軟性により、分子の吸着・脱着や周囲の物理化学的雰囲気によって容易に構造が変化する事が知られている。そういった構造の変化は当然ながらスピン間の相互作用を変化させることから、柔軟性を備えた分子性磁性体はセンサーや磁気デバイスとしての応用が期待されている。

我々は近年、アセチリドアニオン C_2^{2-} を構成要素とする分子性磁性体 CoC_2 が無酸素・無水条件下で合成できることを発見、その構造および磁氣的性質についての研究を行ってきた。その結果、本物質は非常に小さなユニットが密に詰まった構造をしているにもかかわらず、分子を吸着することにより非常にダイナミックな構造変化を引き起こし、それに伴い磁性が大きく変化する事が明らかとなったのでここに報告する。

【粉末 X 線による結晶構造解析】X 線回折は主に散乱能の大きい Co^{2+} 原子によるものと考えられる。また本物質はイオン結晶であることから、その構造はおおよそ NaCl 型の構造である事が予想される。この前提のもと、XRD の結果から推定される結晶構造を図 1 に示す。無水物の回折パターンは等方的な fcc 格子を示唆していたが、これは同時に C_2^{2-} 分子の配向が disorder していることを意味している。一方含水物ではピークが分裂し、1つの軸が縮み残りの2軸が伸びた格子となっている事がわかった。縮んだ c 軸の長さは Co^{2+} の直径と C_2^{2-} の分子長の和より短いことから、 C_2^{2-} は c 軸に垂直な面内を向いているはずである。XRD からは C_2^{2-} の配向及び水分子の位置は決定できなかったが、含水物の格子長および各原子の半径から考えると、図 1(右)に示した C_2^{2-} の配向パターン以外には水分子を内包する十分大きな空間を持つ構造は存在しない。そのため図に示したように、 C_2^{2-} と Co^{2+} がケージを作りその中に水分子を内包したような構造をとっているものと考えられる。この吸着した水分子を脱着させる

ことは可能であるが、脱着速度は非常に遅く、完全に脱着するまで数ヶ月以上は必要であると思われる。

一方、無水 CoC_2 を NH_3 ガスに曝すと NH_3 が迅速に吸着される。また NH_3 は水と異なり容易に脱着させる事ができ、真空に引くことで数分以内に NH_3 は脱離する。この吸着-脱着過程における XRD パターンの変化を図 2 に示す。吸着によりいくつもの新しいピークが現れ、脱着によってその強度を大きく変える事がわかる。 NH_3 吸着後の構造の詳細は不明であるが、そのピーク位置は含水 CoC_2 の $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 構造を考えるとおおよそ説明できる。この事は NH_3 吸着においても図 1 に示したような Co^{2+} と C_2^{2-} によるケージ構造をとり、その一部のみ NH_3 がトラップされた構造となっていることを示唆している。また、脱着によりピークの強度は変わるが位置にはさほど変化がないことから、脱着時の構造は図 1 に示したケージ構造から単純に吸着分子

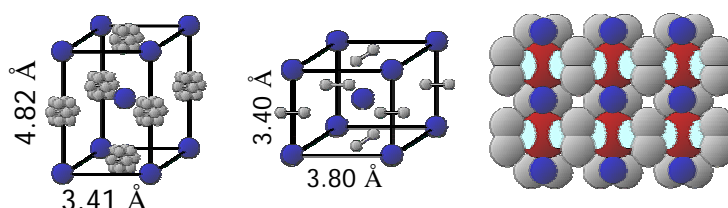


図 1. 無水物(左)および含水物(中央)の構造, および c 軸方向から見た含水物の水配位構造(右)

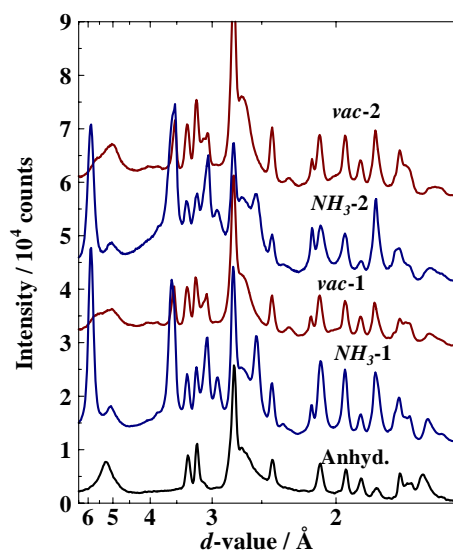


図 2. CoC_2 の NH_3 吸脱着による回折パターンの変化

が抜けたようなトンネル構造である可能性が高い．この脱着後の構造は無水物とはかなり異なるが，以後はNH₃の吸脱着によりこの脱着構造と吸着構造との間を可逆的に変化する．

【吸脱着による磁性の変化】CoC₂におけるスピン間相互作用は強磁性的であるが，無水CoC₂においてはスピン間の相互作用を媒介するC₂²⁻の配向が場所ごとに大きく異なることを反映しその強さは場所により非常に大きく異なると予想される．このため結晶中では強い強磁性相互作用で結ばれたスピンのみがいわば"強磁性クラスター"を形成しているはずである．一方，水やNH₃が吸着した系ではC₂²⁻の配向が無水物よりも揃っているため相互作用はより均一化していると考えられる．そこで無水物を大気に暴露し緩やかに水を吸着させた場合の磁性の変化を測定，その結果を図3に示す．無水物は室温からおよそ2Kまでキュリー定数 $C = 2.5 \text{ emuK/mol}$ の超常磁性体として振舞う．この値は低スピンCo²⁺から期待される値(~1)より大きく，いくつかのCo²⁺のスピンが非常に強い強磁性相互作用で結びつき一体となっている事がわかる．大気に暴露すると， C の値は4 emuK/mol程度まで緩やかに上昇すると共に，低温での磁場中冷却(FC)での磁化率，およびゼロ磁場冷却(ZFC)のピーク位置共に上昇していく．これは水吸着によりC₂²⁻の配向がそろい強磁性クラスターのサイズが大きくなったためにブロッキング温度(T_B)が上昇，低温で強磁性的に振舞っていることを示している．長時間の暴露では構造が若干乱されることにより $C = 3.3 \text{ emuK/mol}$ ， $T_B = 6 \text{ K}$ とクラスターサイズ，ブロッキング温度共に低下するが，保磁力(H_c) 1 kOe，残留磁化(M_{REM}) 0.13 μ_B と無水物に比べはるかに強い磁性を示している．

無水物にNH₃を吸着させると，水吸着時と同様強磁性クラスターの成長が起こり，初回の吸着時には $C = 3.5 \text{ emuK/mol}$ ， $T_B = 20 \text{ K}$ ， $H_c = 2.5 \text{ kOe}$ ， $M_{REM} = 0.42 \mu_B$ と非常に強い磁性を示す．水に比べ2.5倍も大きい H_c の値は，NH₃の作る配位子場が水の作るものよりも強く，異方性が増していることによる．このNH₃吸着CoC₂を真空中に引くと，NH₃が脱離することにより $C = 2.7 \text{ emuK/mol}$ ， $T_B = 6 \text{ K}$ ， $H_c = 0.4 \text{ kOe}$ ， $M_{REM} = 0.18 \mu_B$ とNH₃吸着時よりは磁性は弱くなるものの，無水物に比べれば強い磁性を保っている．この事は吸脱着におけるXRDパターンの変化でも示唆されているように，脱着後もC₂²⁻の配向の揃ったトンネル状の構造が保たれているとすれば理解できる．構造を保ったまま脱着が起こった場合，吸着分子の脱離が引き起こすのは配位子場の消失による異方性の減少がほとんどであり，C₂²⁻の配向はほぼ揃ったまま残る．このため強磁性クラスターは無水物よりも大きく，無水物に比べ高い T_B や M_{REM} を示す．再びNH₃を導入すると再度磁性は強くなるが，吸脱着過程により若干構造が乱されることから $C = 3.2 \text{ emuK/mol}$ ， $T_B = 10 \text{ K}$ ， $H_c = 2 \text{ kOe}$ ， $M_{REM} = 0.36 \mu_B$ と初回吸着時よりは若干弱い．なお，以後の吸脱着においてはこの2回目の吸着状態と脱着状態の間で完全に可逆的に磁性が変化する．

【まとめと展望】本物質においては柔軟に構造を変化させ得るという分子性物質の特長を生かし，外的環境により磁性をコントロールすることに成功した．今後はさらに他の気体分子の吸着の可否およびその影響，Co²⁺以外のイオンを用いた場合の磁性などを検討する予定である．

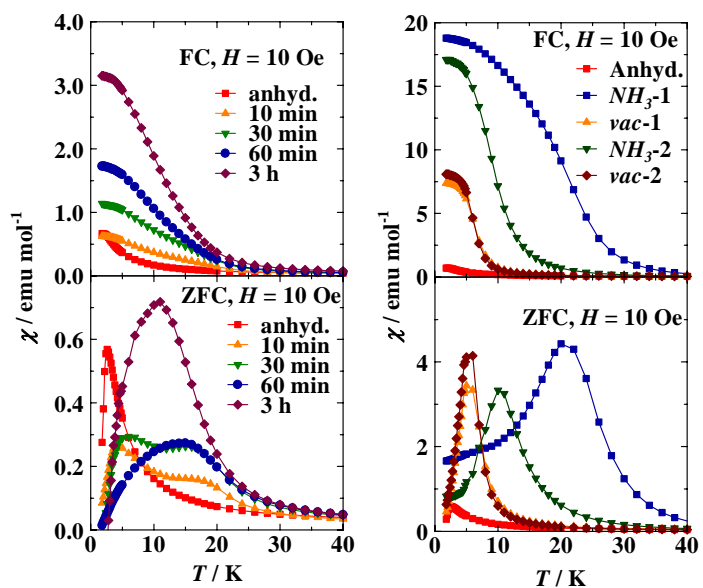


図3. (左)無水CoC₂を大気中に曝したときの磁場中(FC)およびゼロ磁場冷却(ZFC)での磁化率の温度変化 (右)NH₃を吸脱着させたときのFC，ZFC磁化率の変化