

CoC₂の純度向上とその磁気構造

(分子研) ○西條 純一, 大石 修, 西 信之

【序】我々は前回の討論会において、C₂²⁻からなる初の分子性磁性体 CoC₂が水やアンモニアの吸着によりその構造と磁性を大きく変え、低温において強磁性的挙動を示すようになることを報告した。しかしながら、サンプルは多くの不純物を含み、またその結晶も結晶子サイズが 10nm 程度と小さく格子もかなり崩れているなど、磁性や物性を議論する上での解決すべき問題点が存在した。そこで今回、不純物の生成機構を考察することにより合成法を改良、より純度が高く結晶サイズの大きなサンプルを作り出すことに成功すると共に、その磁気構造に関して新たな発見があったため報告する。

【不純物の低減】サンプルの純度を向上させるためには、不純物の生成機構を考察する事が重要である。そこで以前の手法 (CoCl₂と CaC₂の粉末を 1:1 のモル比で混合、アセトニトリル中で加熱) で合成したサンプルを酸に溶解、発生する気体をヘキサン抽出し可視紫外のスペクトルを測定したところ、C₂²⁻が重合した polyynes 類や、2重結合を多く含む炭素系不純物が多数検出された(図 1)。C≡C 結合を持つアニオンは遷移金属上で重合しやすい事が知られており、溶液中で Co²⁺イオンに 2 つ以上の C₂²⁻が配位したような化学種が生成することで重合が進み不純物を生じているものと考えられる。

このような不純物の生成過程を減らすには、溶液中における C₂²⁻の濃度を下げ、Co²⁺-C₂²⁻錯体が他の C₂²⁻に会う前に結晶化するような条件が有効なはずである。そこで合成温度をわずかに下げる(80→60 °C)と共に、CaC₂の粒径を大きく、また CoCl₂の添加量をモル比で CaC₂の 4 倍とした。この改良した手法で作成したサンプルを酸で分解・ヘキサン抽出したものの可視紫外吸収スペクトルでは、polyynes 類や雑多な重合物に由来すると思われる吸収はほぼ消失している。確認できる主な吸収は 240 nm あたりから短波長側にかけて立ち上がるアセチレンに由来する吸収のみであり、サンプルの純度は格段に上がっていると言える。

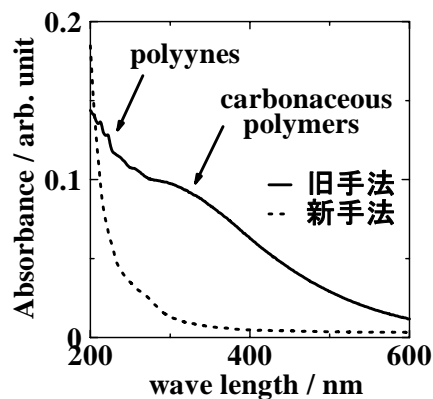


図 1. 旧手法および新手法で作成したサンプルの酸分解物の可視紫外吸収スペクトル。

【SEM, TEM による観察】以前の手法で得られたサンプルと、改良した手法で得られたサンプルの TEM 像を図 2 に示す。以前のサンプルは全体的に不定形な粒子であり格子が歪んでいたのに対し、今回のサンプルでは稜や面のはっきりした結晶として得られ、結晶のサイ

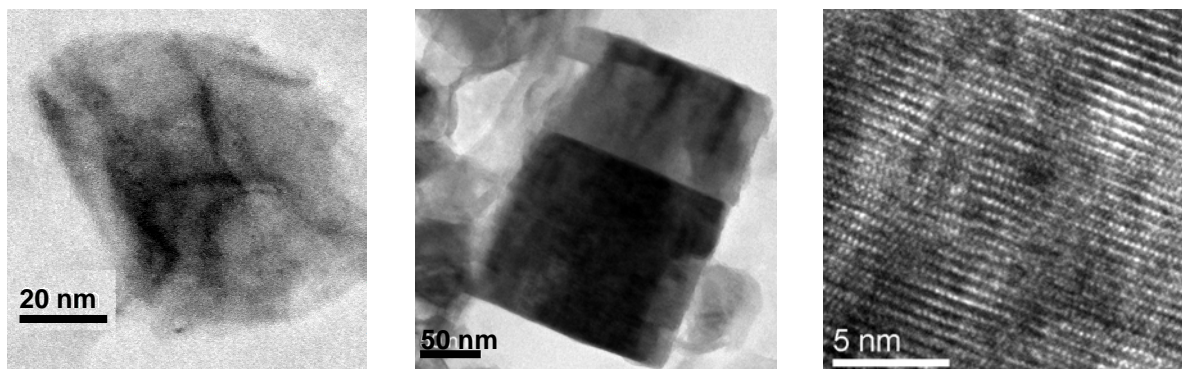


図 2. 旧手法(左)および新手法(中央)により合成した CoC₂の TEM 像。新手法の方が結晶は大きく、また結晶外形もしっかりしている。新手法によるサンプルの拡大図(右)にはおよそ 5.4 Åの広い間隔を持つ周期構造が確認できる。

ズ自体もより大きなものとなっている。これは結晶の成長段階において不純物が少なく、格子がきれいに成長したためであると考えている。実際、図 2(右)に示した新手法による結晶の TEM による拡大像においては 5.4 Å 程度のかかなり広い格子間隔を持つ像が得られているが、このような長い周期は以前のサンプルではほとんど確認されておらず、これまでの合成条件下では不純物の混入などにより結晶格子の成長が阻害されていたことを示唆している。

【磁化率と磁性の再解釈】純度と結晶性の高いサンプルが得られたことから、再度磁化率の測定を行った。磁化率の温度変化および磁性への気体吸着効果においては結晶サイズの増大および結晶性の向上はほとんど変化を及ぼしていなかった。しかしながら純度の向上により、磁化率の絶対値がより正確に求まるようになったこと、また低温における Curie 的な不純物の影響が取り除かれた事により正確なデータが得られるようになったため、磁気構造の推定に関しては抜本的な見直しが必要となった。図 3(左)に無水および気体を吸着させたサンプルの χT - T のグラフを示す。 χT は気体吸着の有無にかかわらず室温付近でおよそ 2.9 emu K mol⁻¹ の値を示した。この値は Co²⁺原子が $S = 3/2$ の高スピン状態を取っていることに相当する。また以前の純度の低いサンプルで見られた気体吸着による χT の値の増減は確認されなかった。 χT の値は温度の減少と共に緩やかに減少し、その後増加に転じる。これはフェリ磁性体に特徴的な挙動である。磁化過程(図 2 右)においても、無水、含水、アンモニア吸着の全サンプルにおいておよそ 1 μ_B までの比較的早い磁化の増加と、高磁場側での緩やかな磁化の増大というフェリ磁性的な挙動が確認される。したがって、CoC₂ においては磁氣的に少なくとも 2 つの独立なサイトがあり、2 つの up スピンと 1 つの down スピンを含んだ磁気構造をとっていることになる。無水物は低温で反強磁性的であるため、このようなフェリ的部分構造(鎖状、面状など)間に反強磁性相互作用が働いているものと考えられる。

磁気構造に関する情報をさらに得るため、交流磁化率の測定を行った。水およびアンモニアを吸着させたサンプルの交流磁化率の虚数成分を温度に対しプロットしたものを図 4 に示す。水を吸着させたサン

プルは 6.3 K 前後で χ'' にピークを持ち、ピーク位置は顕著な周波数依存性を示した。これは含水物が低次元磁性体であり、低温では転移ではなくブロッキングにより強磁性的挙動を示していることを意味する。つまり、無水物ではフェリ鎖間に反強磁性相互作用が働き反強磁性体となっていたものが、水が入ることにより鎖間相互作用が無視できる程度にまで低下、1 次元磁性体として振舞うようになったと考えられる。一方のアンモニア吸着物は、 χ'' の大きさこそ周波数の増加と共に減少するが、そのピーク位置は周波数によらずほぼ一定である。このため、恐らくアンモニアの吸着による構造変化のために鎖間の相互作用が強磁性的に変化、次元性が向上することにより 3 次元的なフェリ磁性体になっている事が示唆された。

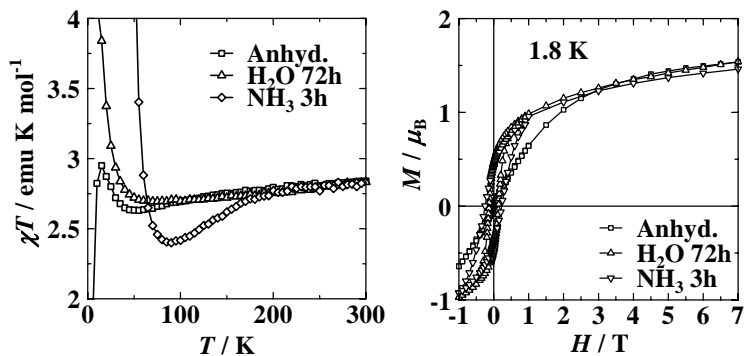


図 3. 今回作成したサンプルの磁化率の温度変化(左)および 1.8 K での磁化過程(右)。

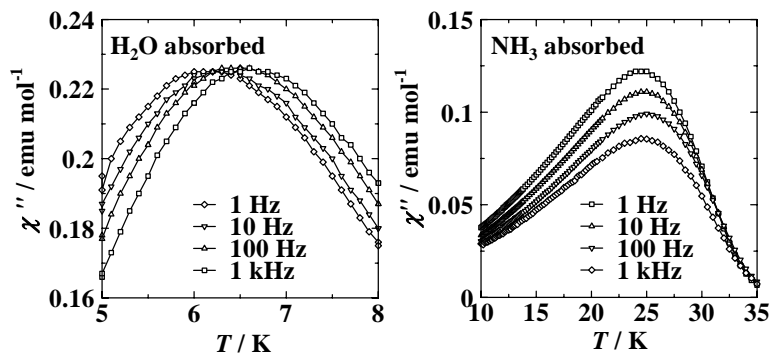


図 4. 今回作成したサンプルの交流磁化率の虚数成分