

# 吸着分子によってコントロール されるCoC2の磁性

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

# ・遷移金属錯体を用いた分子性磁性体

## 金属イオン-配位子のフレキシビリティ

- ・外的条件により, 配位子の配向, 積層様式などがフレキシブルに変化

スピン間の相互作用が変化

磁性の変化

**磁性のコントロール**

・容易に配向の変化する配位子は無いか？

・2原子分子・・・球に近く回転しやすい

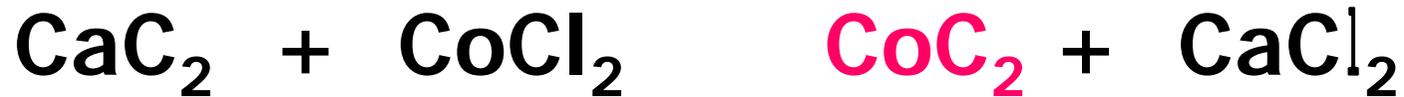
ex. KCN, NaO<sub>2</sub>, CaC<sub>2</sub>

これらは例えば室温以下でも回転

・小さな配位子・・・強い相互作用が期待できる

遷移金属アセチリド化合物CoC<sub>2</sub>の  
ガス吸着による磁性の変化を調べる

合成法：無水・無酸素，アセトニトリル中で  
CaC<sub>2</sub>とCoCl<sub>2</sub>を加熱（75℃，48h以上）

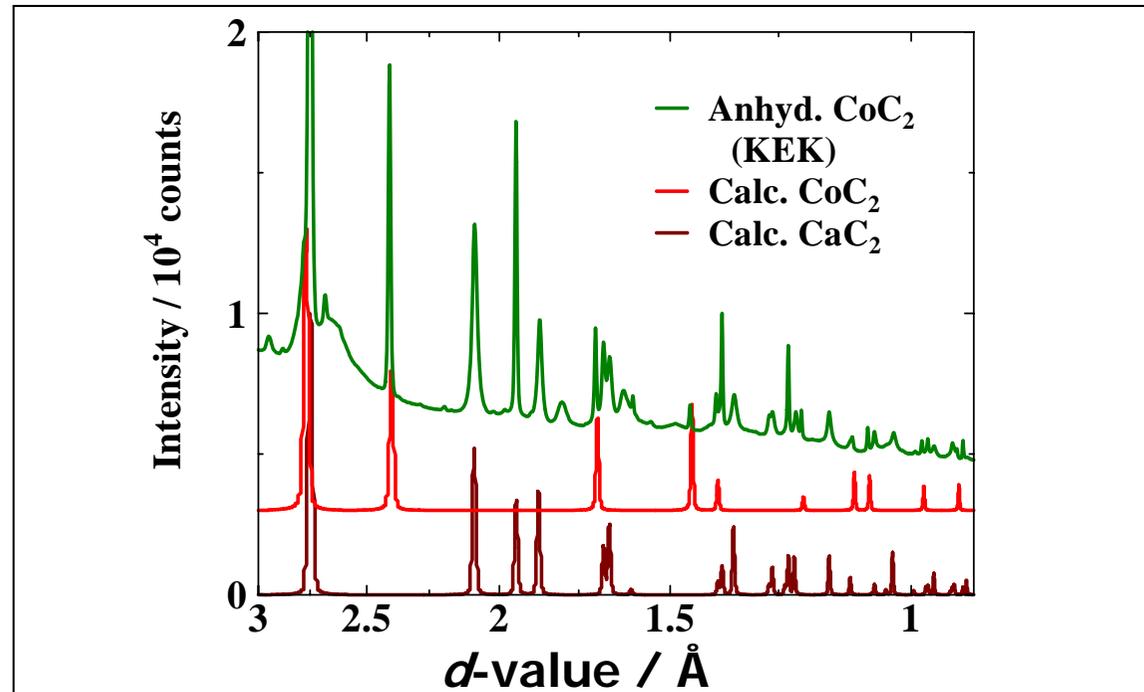


エタノールで軽く洗浄後

- ・大気下（含水雰囲気）
- ・水素ガス雰囲気
- ・アンモニアガス雰囲気

に曝露した各サンプルについて，粉末  
X線および磁化率の測定を行った．

# 無水 $\text{CoC}_2$ の構造

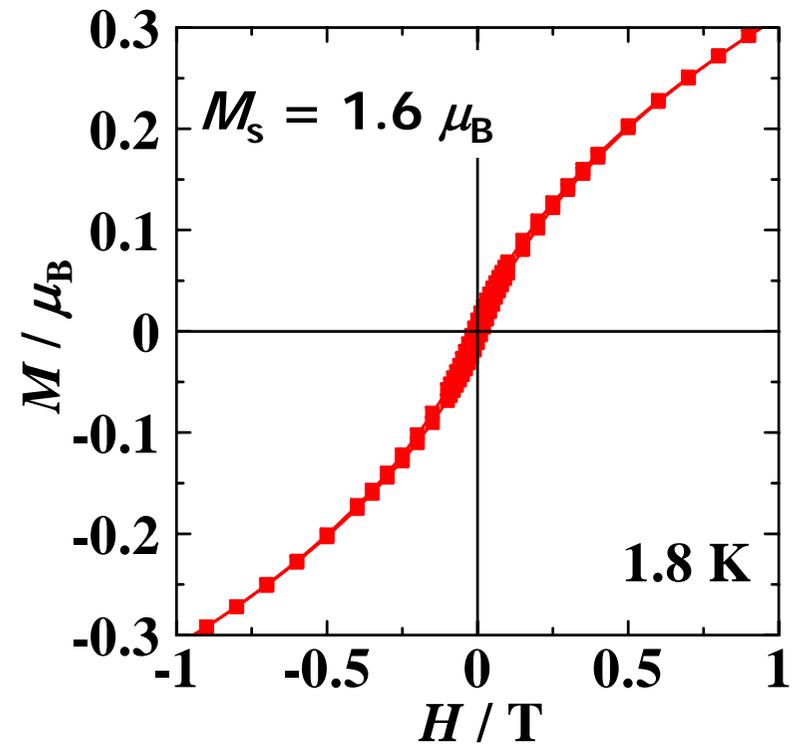
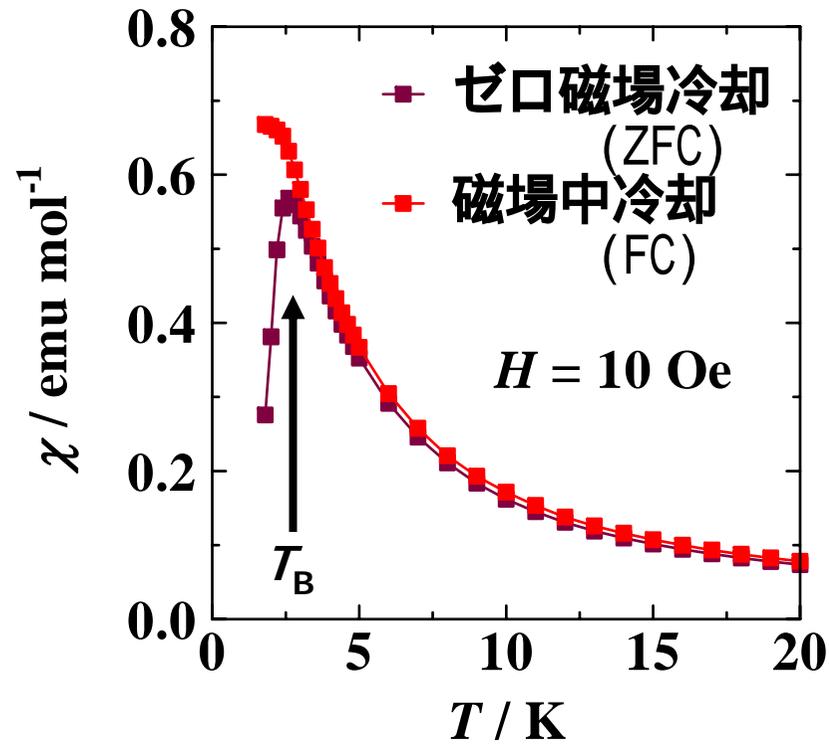


無水物:  $\text{Co}^{2+}$ のfcc構造

$\text{C}_2^{2-}$ の配向disorderを示唆

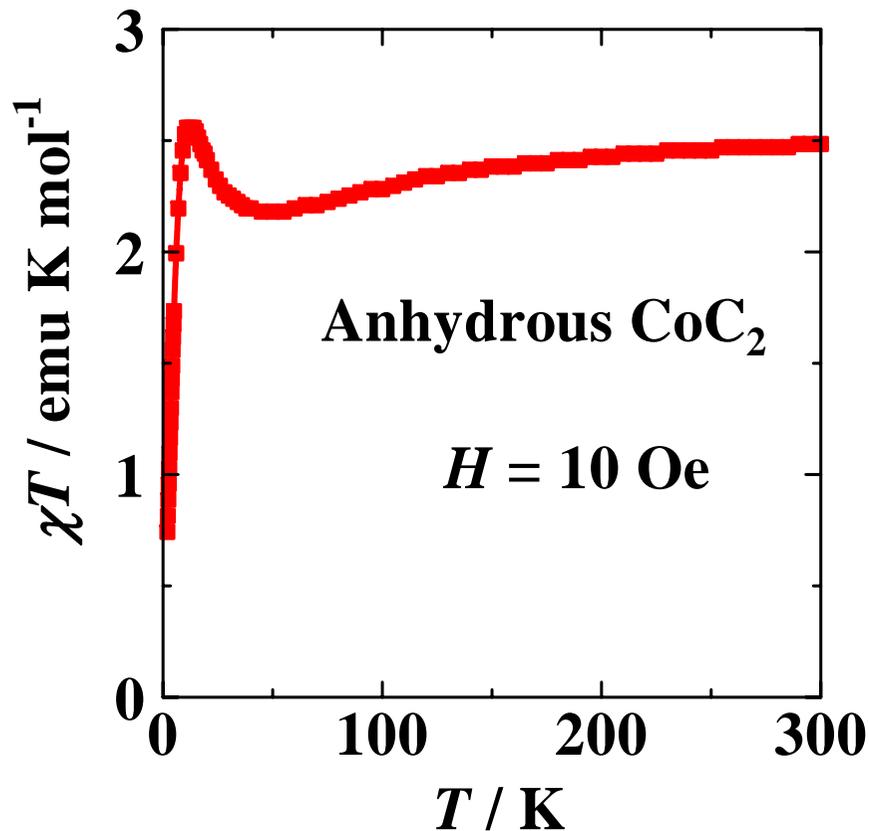
(そうでなければ対称性が落ちる)

# 無水CoC<sub>2</sub>の磁性



大部分は常磁性的  
Co<sup>2+</sup>は低スピン

# 無水CoC<sub>2</sub>の磁性 $\chi T - T$



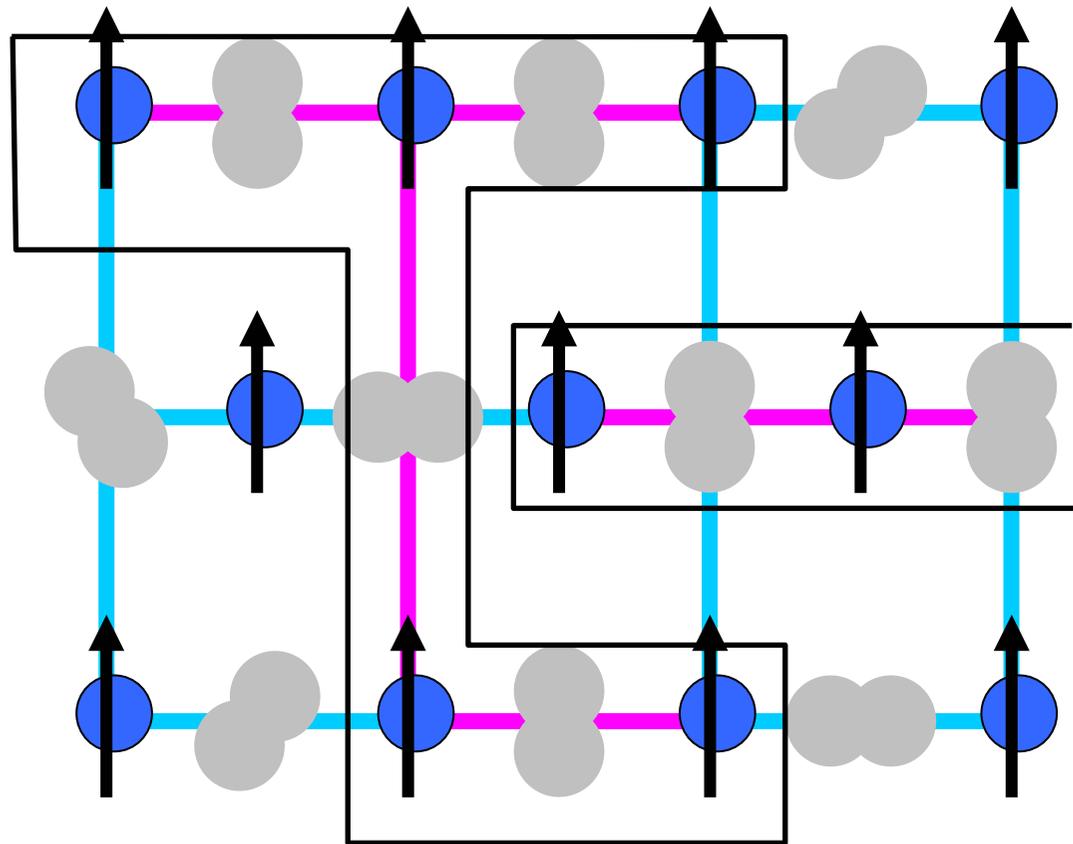
大きなCurie定数

→ 超常磁性的

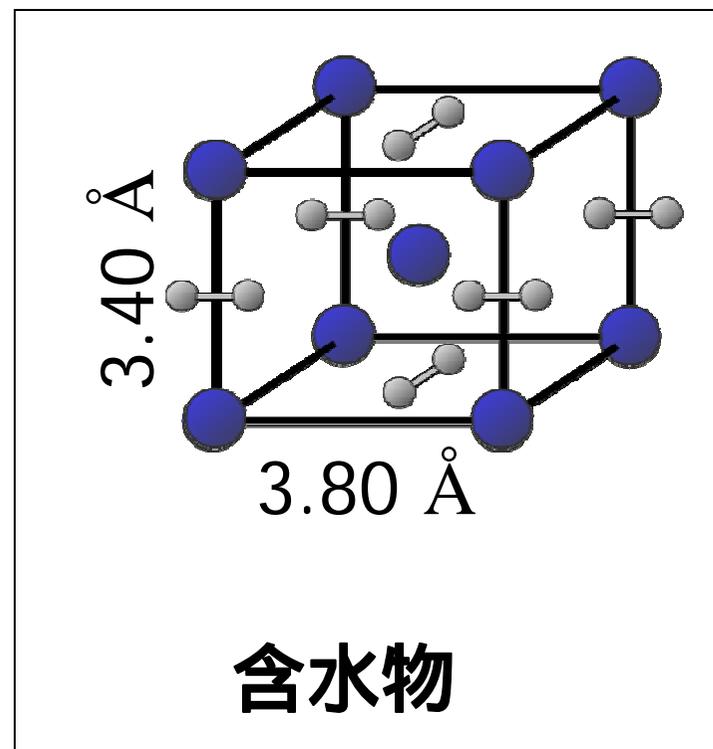
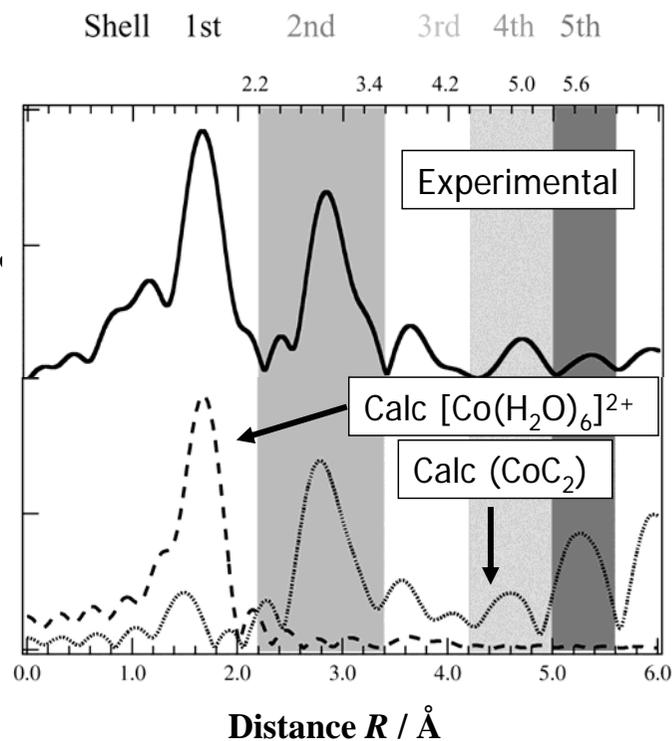
いくつかのCo<sup>2+</sup>が  
一体となって磁場に応答  
(およそ5個で1ドメイン)

# 無水物の磁性の模式図

強い相互作用と弱い相互作用の混在



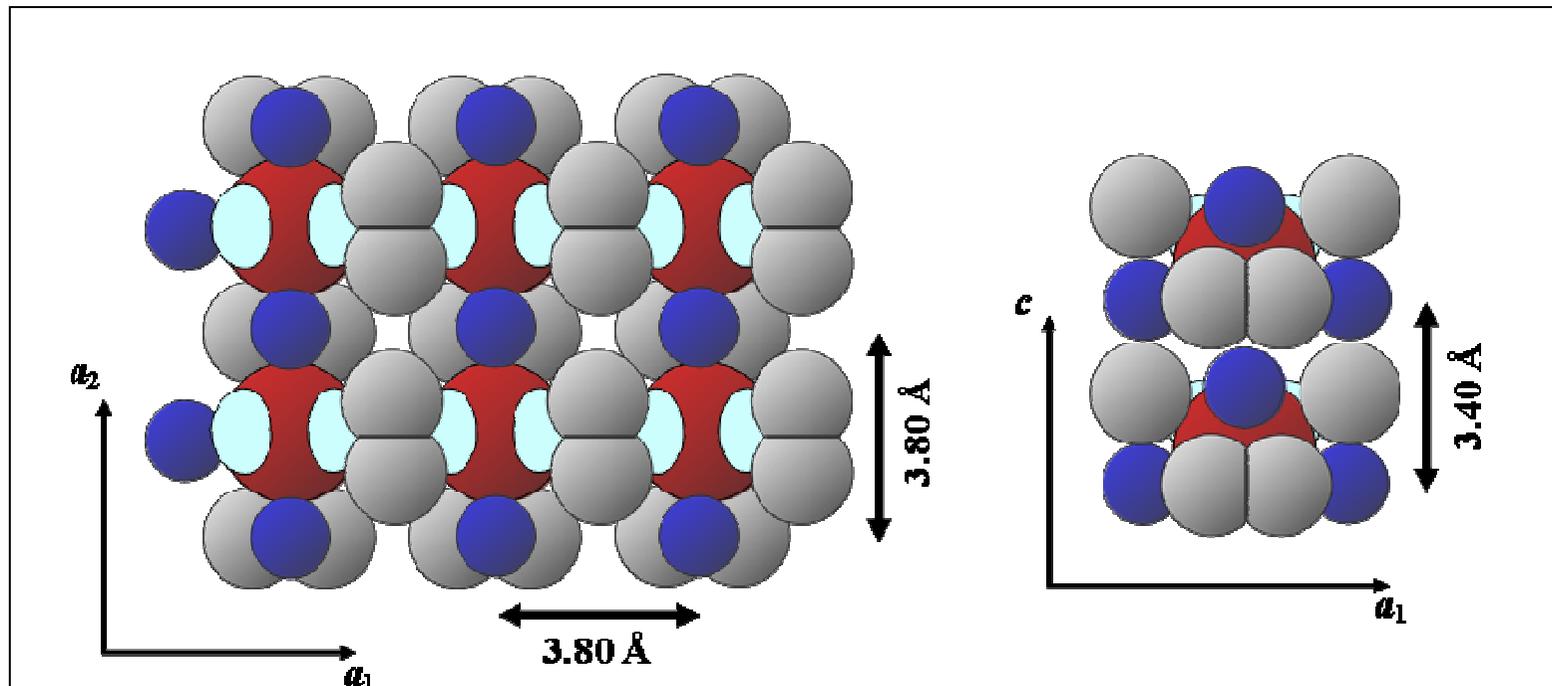
# 含水 $\text{CoC}_2$ の構造 (吸着した水は抜けない)



$\text{C}_2^{2-}$  は回転して面内に配向

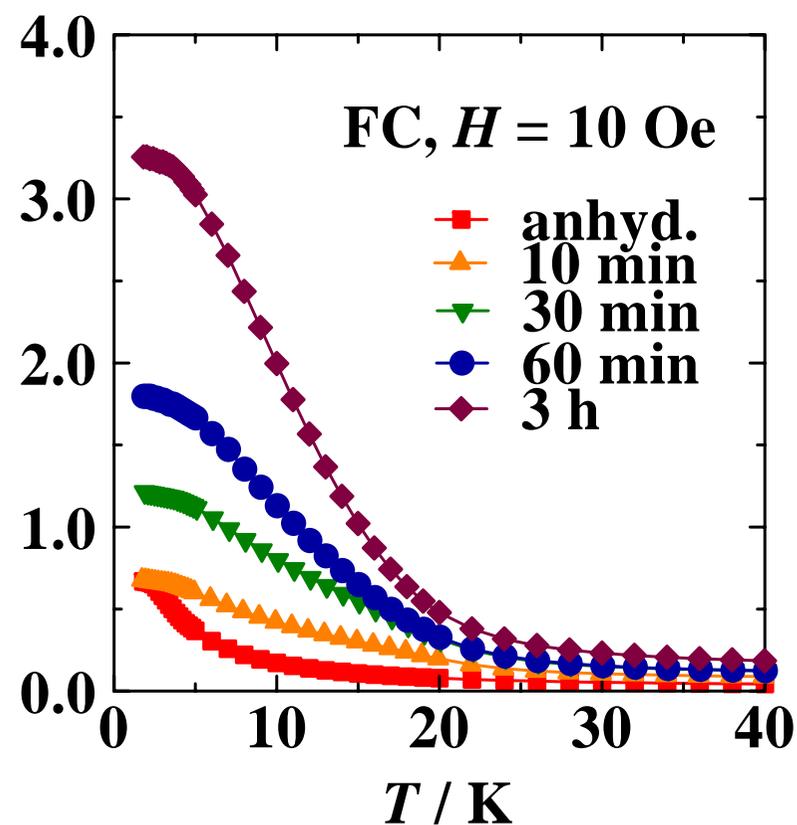
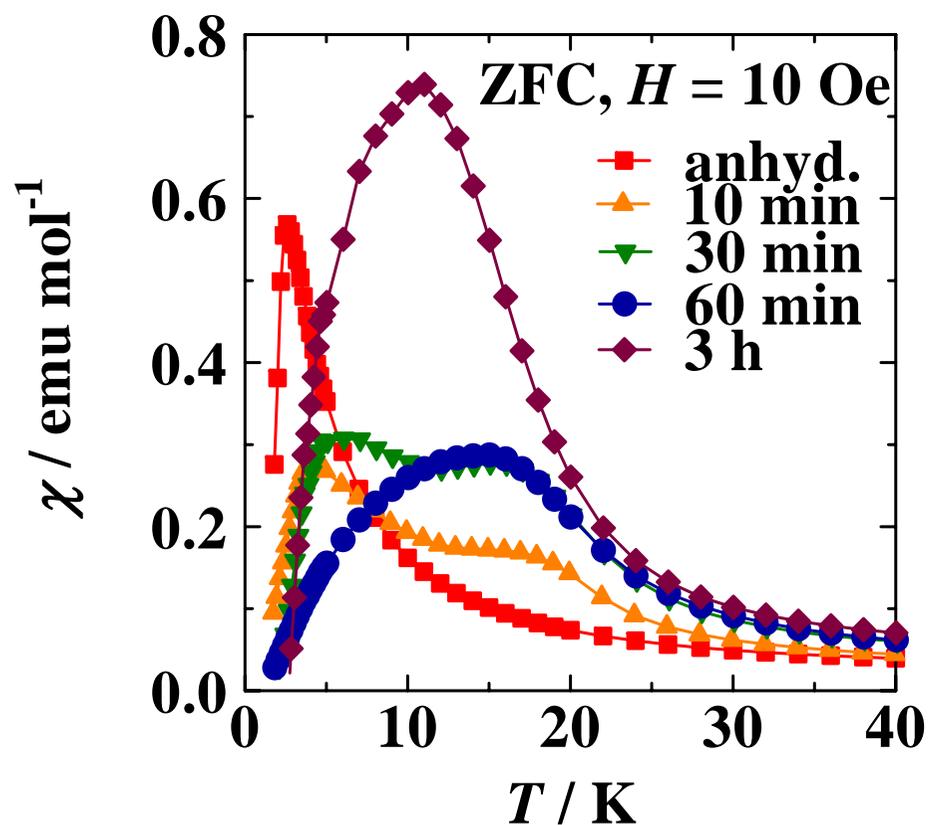
\* 二原子分子の回転しやすさに由来

# 水吸着時の推定構造

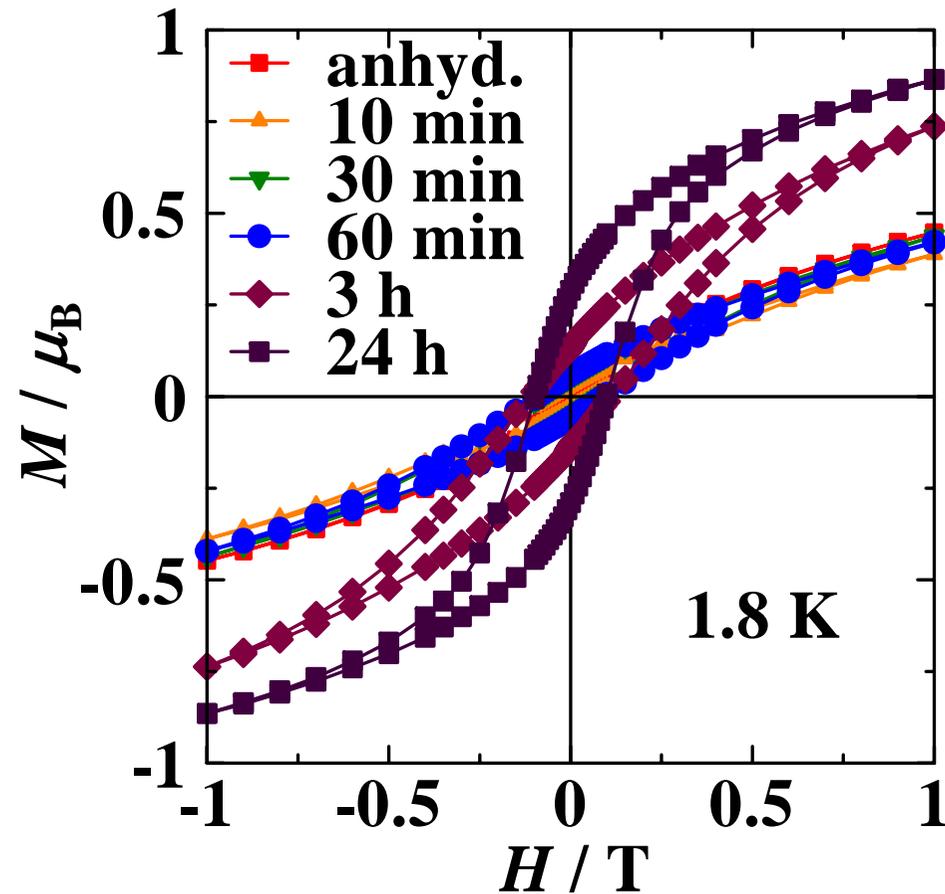


- ・Coの位置はEXAFS, XRDより固定
- ・水の入るスペースを作るにはこの配列しかない

# 含水 $\text{CoC}_2$ の磁性(大気中放置での変化)

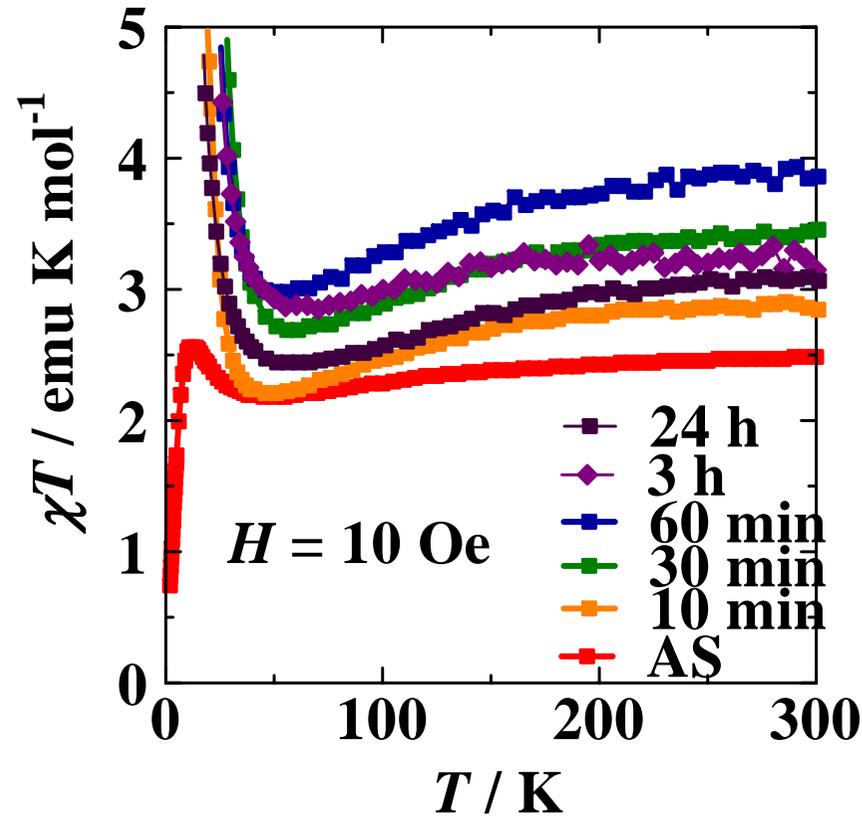


大気(水)に曝すことで強磁性が強くなる

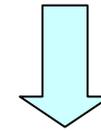


強磁性は強まる．一方， $M_s$ はほぼ一定  
 (high-spinになったわけでは無い)

# $\chi T$ の変化



$\chi T$  の増加



強磁性ドメイン成長

$\text{C}_2^{2-}$  の配向により  
ドメインが成長

( $\sim 9 \text{ Co}^{2+} / \text{ドメイン}$ )

長時間の暴露では若干ドメインが小さく  
(水分子の透過により格子が若干崩れるため)

## H<sub>2</sub>の場合

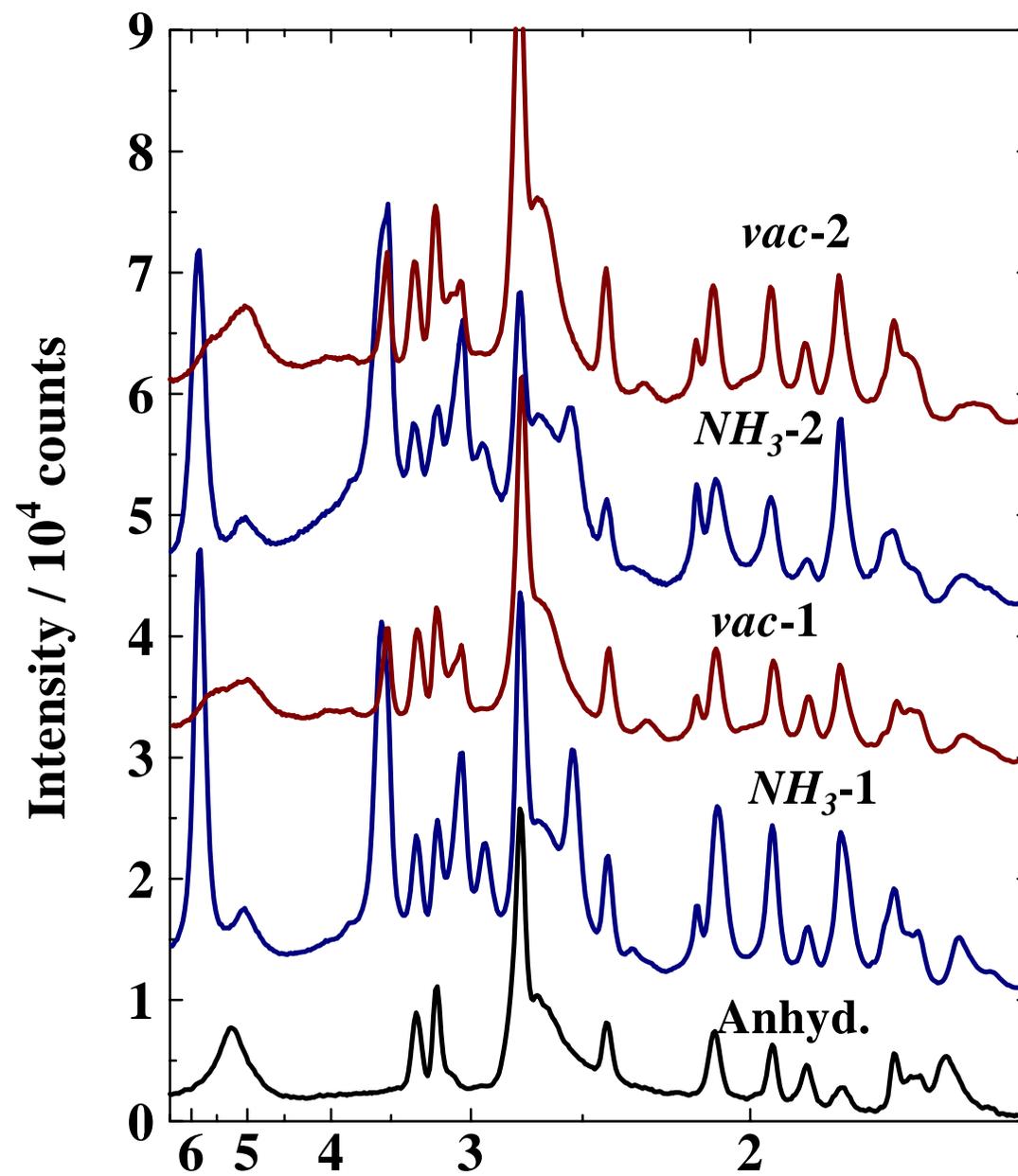
構造： 変化無し

磁性： 変化無し

⇒ H<sub>2</sub>はCoC<sub>2</sub>中に吸収されない

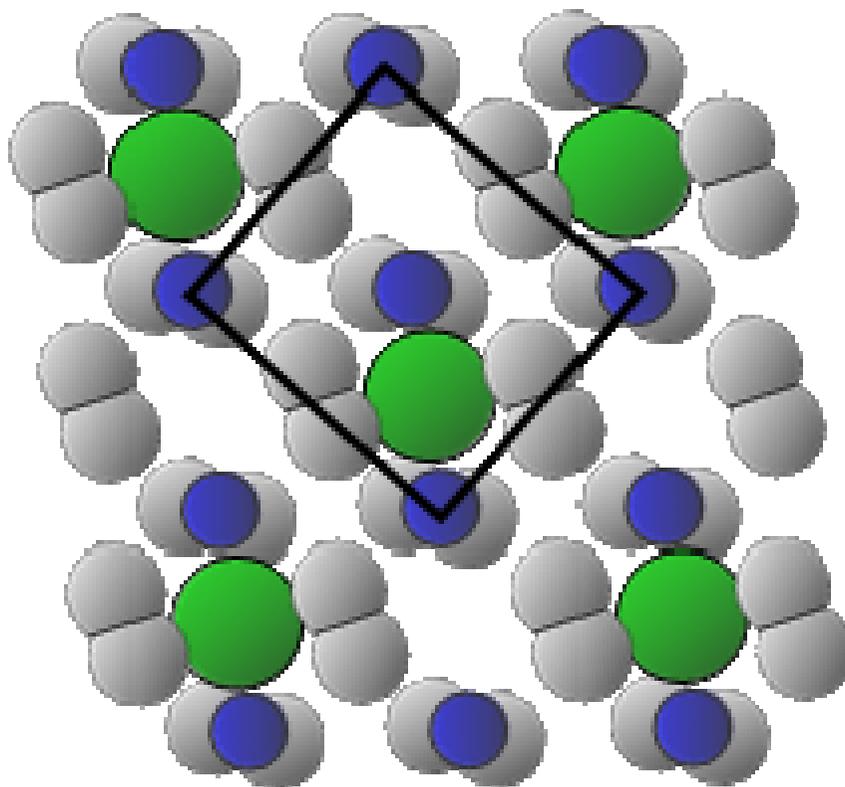
Co<sup>2+</sup>への配位もしくはC<sub>2</sub><sup>2-</sup>への  
水素結合が必要？

# XRD



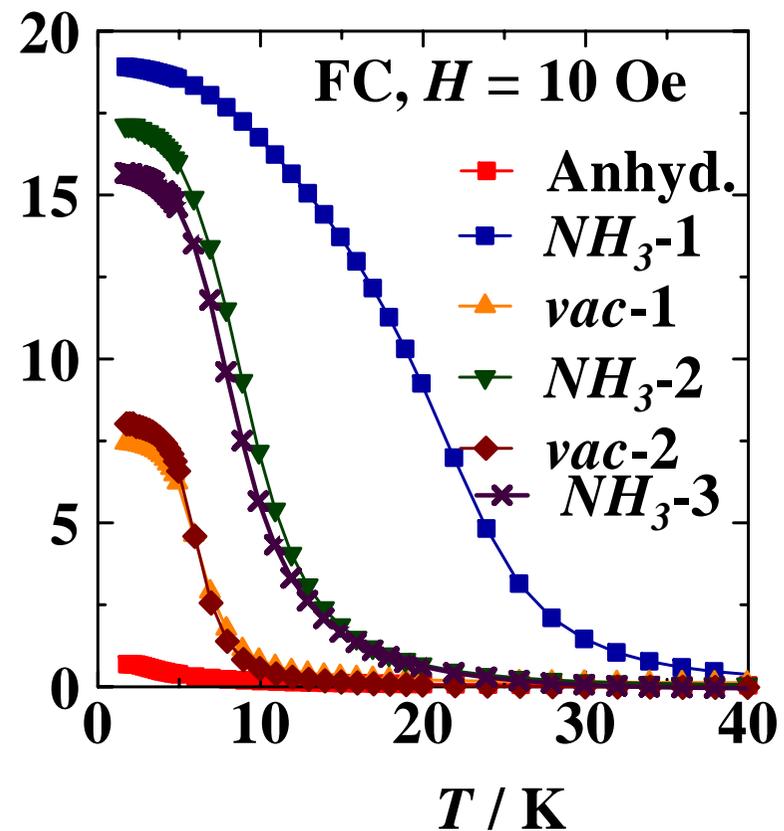
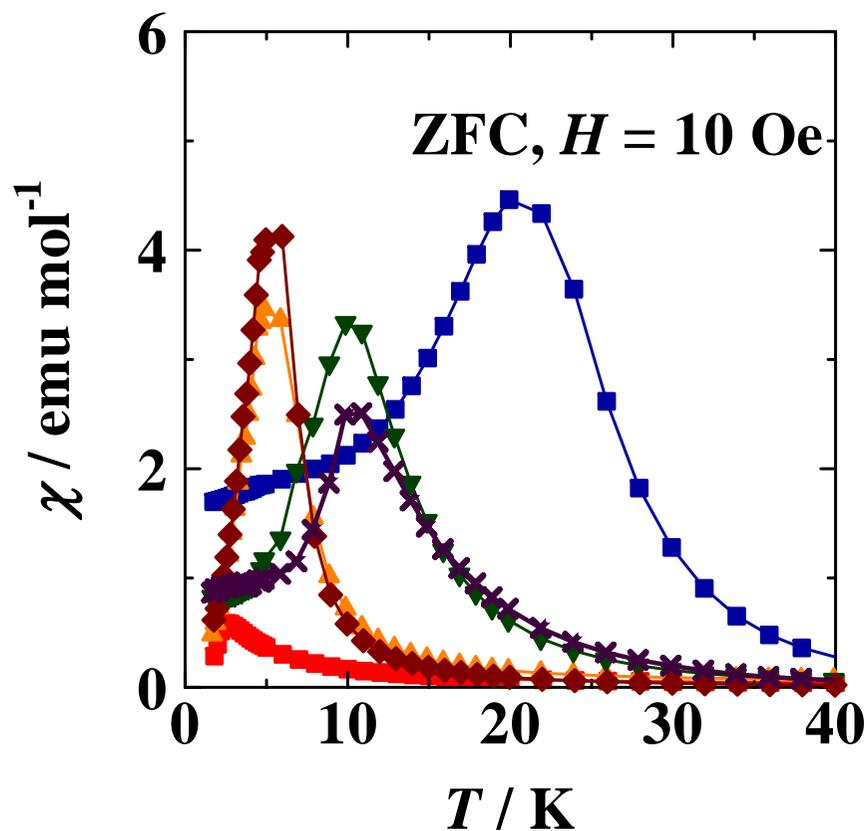
# 構造モデル

ピーク位置: 含水物の  $2 \times 2$  で  
おおよそ再現

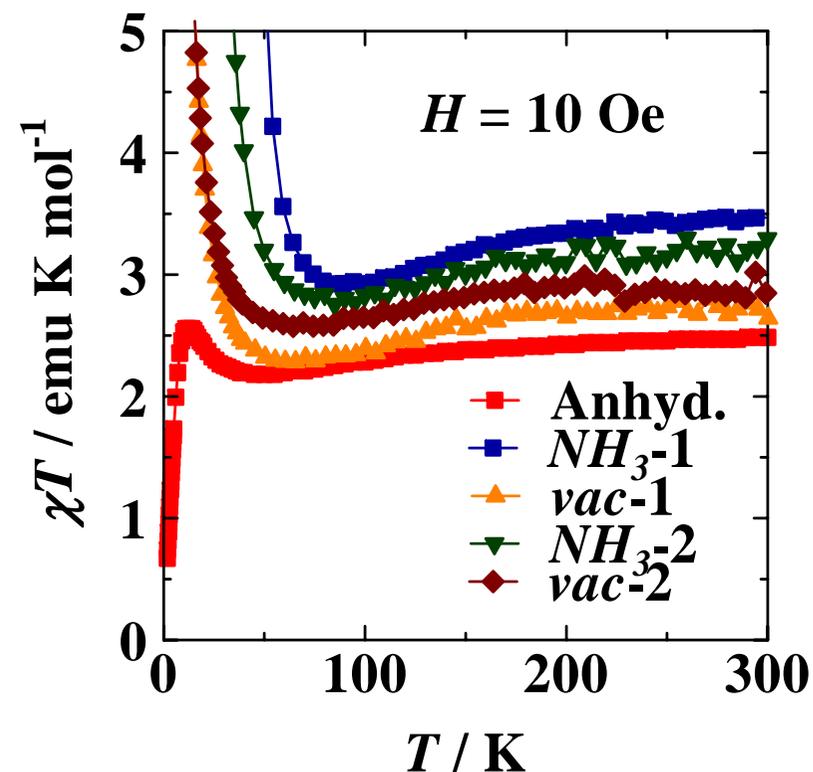
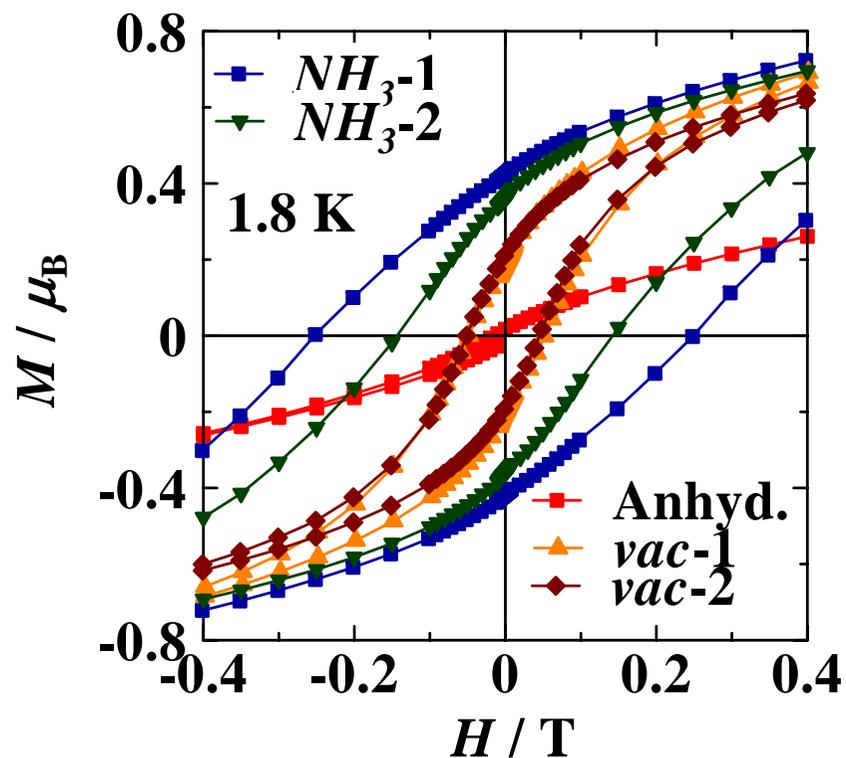


強度も含め今後更なる検討が必要

# NH<sub>3</sub>吸着による磁性の変化



吸着・脱着により磁性を可逆的にコントロール



可逆的な変化・含水物よりも強い磁性  
 保磁力: 1.5-2.5倍, ブロッキング温度: 2-3倍  
 アンモニアの配位による異方性の増大

## 分子性磁性体 $\text{CoC}_2$

- ・無水では  $\text{C}_2^{2-}$  の配向 **disorder** のため超常磁性
- ・  $\text{C}_2^{2-}$  の回転により構造が変わり分子を取り込む
- ・これに伴い  $\text{C}_2^{2-}$  の配向がそろい強磁性を示す

吸着後の磁性

脱着

吸着時の磁性

水

強磁性

ほとんどしない  
(強い水素結合)

弱い

$\text{NH}_3$

強磁性

容易・可逆的  
(ただし構造は変わる)

水よりかなり強い

