

3P014

**CoC₂ の純度向上とその磁気構造
+
Ag-C C-Ph を用いたナノ構造**

分子科学研究所
西條 純一, 大石 修, 西 信之

発表概要

- ・前回報告した磁性体 CoC_2 の純度の大幅な向上に成功した
- ・ CoC_2 は層状構造を持つ低次元磁性体であり、その磁気構造はフェリ磁性鎖を基本とするものである
- ・1次元構造を有する Ag-C C-Ph を用いることにより、ナノワイヤを容易かつ多量に作成することに成功した
- ・ C C-R ユニットの強い還元性を利用することで、ナノワイヤの形状を保ったまま銀ナノ粒子の集合体へと変換することに成功した

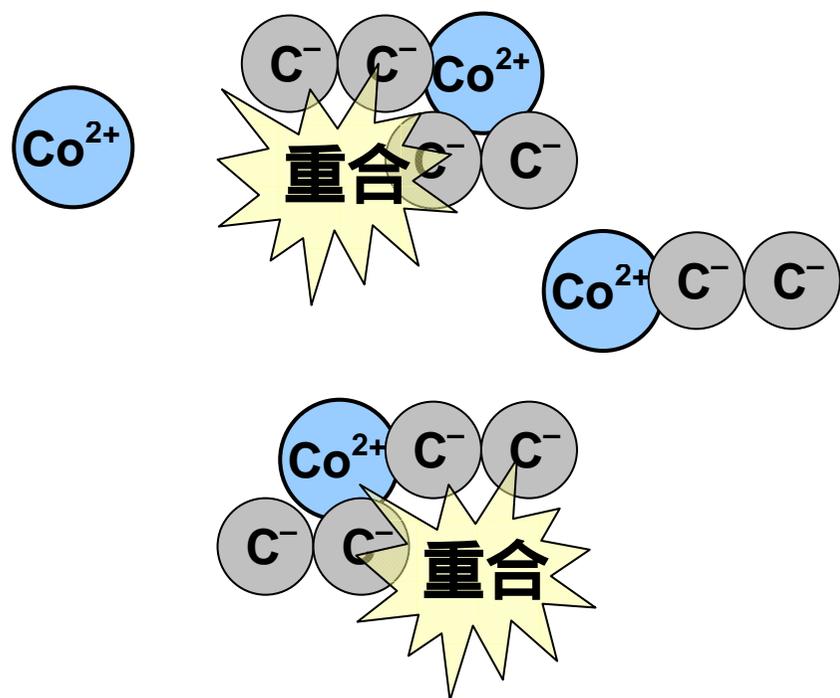
Introduction

前回,我々は遷移金属と C_2^{2-} ユニットからなる初の磁性体 CoC_2 を報告したが,そのサンプルは多量の炭素質不純物を含むものであった.

R-C C^- イオンが遷移金属イオン上で非常に容易に重合することを考えると,これら不純物は Co^{2+} イオン上に 2 分子以上の C_2^{2-} イオンが配位することで生じていると考えられる.

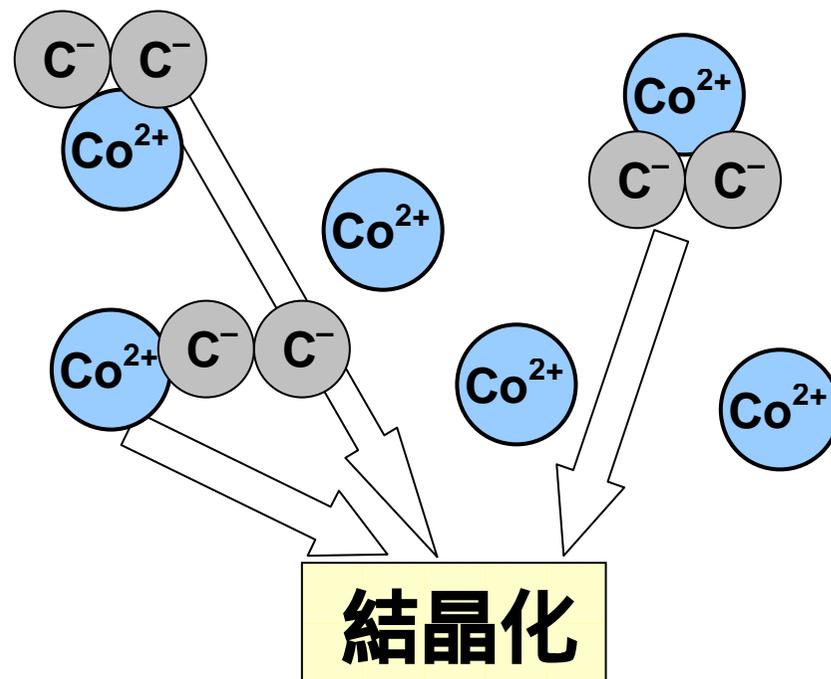
そこで,溶液中の Co^{2+} イオン濃度を変化させることで C_2^{2-} の重合を防ぎ,より純度の高いサンプルを作成,それを元に磁気測定を行い磁気構造に関する情報を得た.

従来の手法 《低 $[Co^{2+}] / [C_2^{2-}]$ 溶液》



多量の重合炭素系不純物を
含むサンプル

今回の手法 《高 $[Co^{2+}] / [C_2^{2-}]$ 溶液》



純度の高い
結晶状のサンプル

Experimental

・グローブボックス中, CH_3CN 400 ml に CoCl_2 を 5 (以前の手法で用いた量) から 20 mmol の濃度で溶かし, 荒く砕いた CaC_2 5 mmol を懸濁させ 65 °C で 100 h よく攪拌. サンプルを得る.

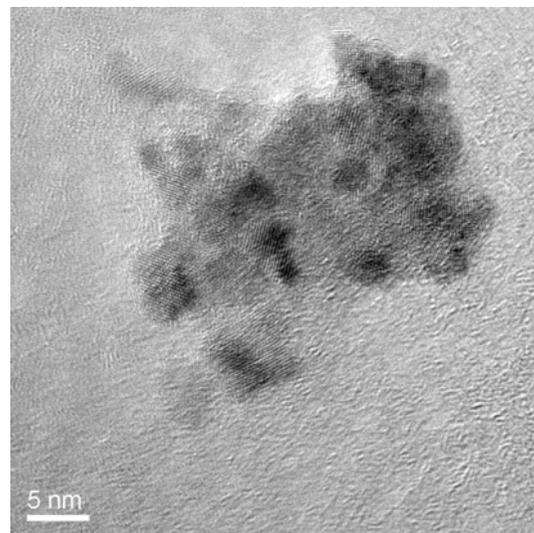
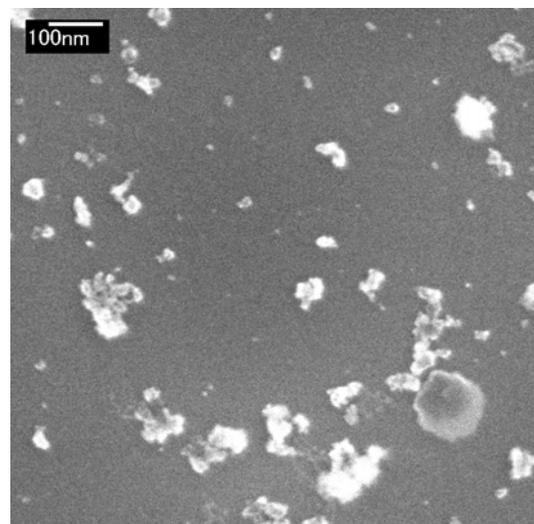
生成物の素性を明らかにするために

- ・ SEM および TEM による観察および EDX による元素分析
- ・ IR, および酸/Hexane での抽出物の UV-VIS 測定により, poly-C_2 の生成の有無を確認

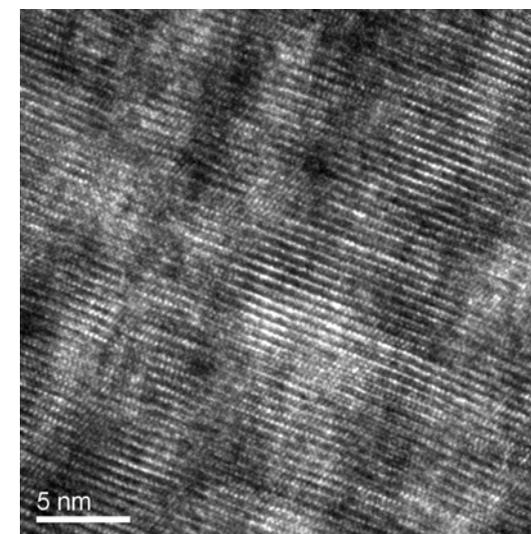
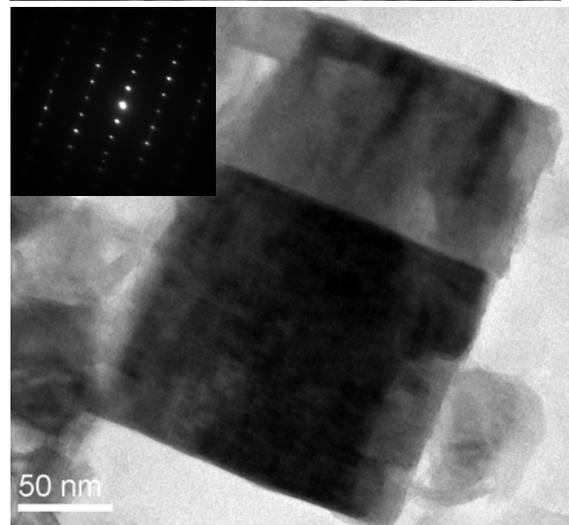
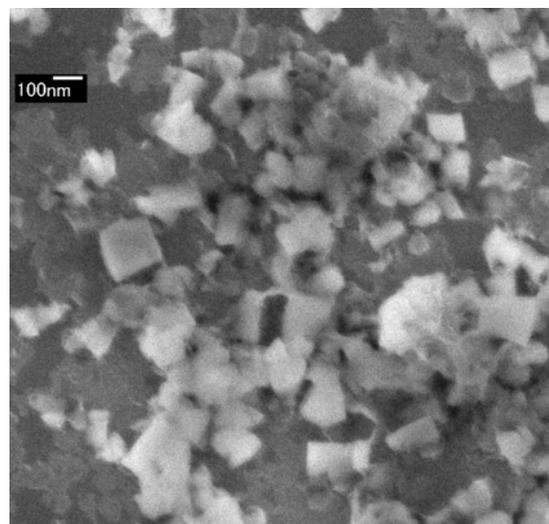
また, 得られた高純度サンプルによる磁性測定から, 磁気構造を推定した.

SEM・TEMによる観察

CoCl₂ 5 mmol

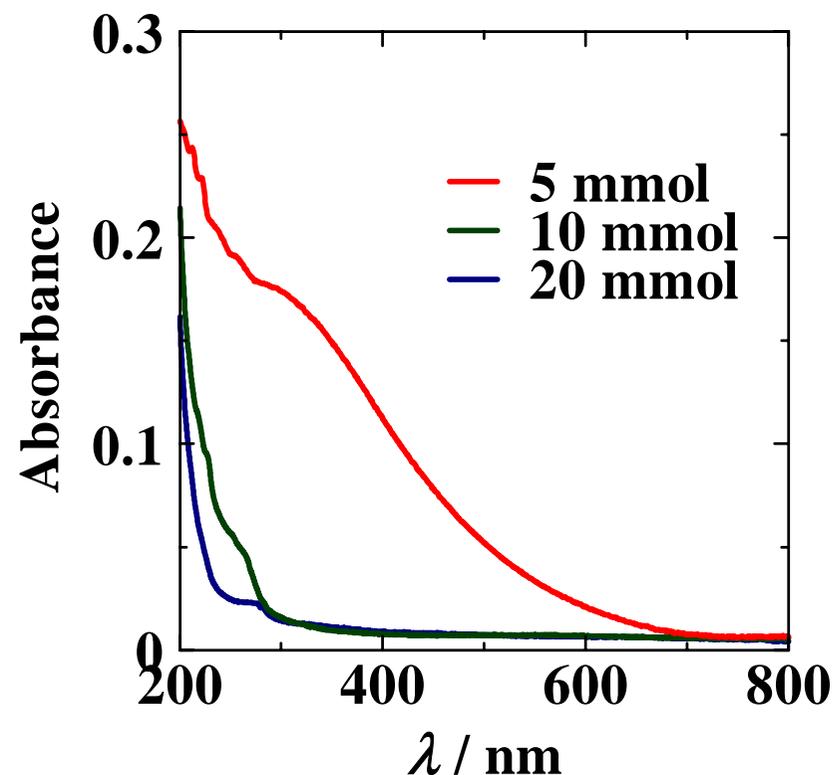
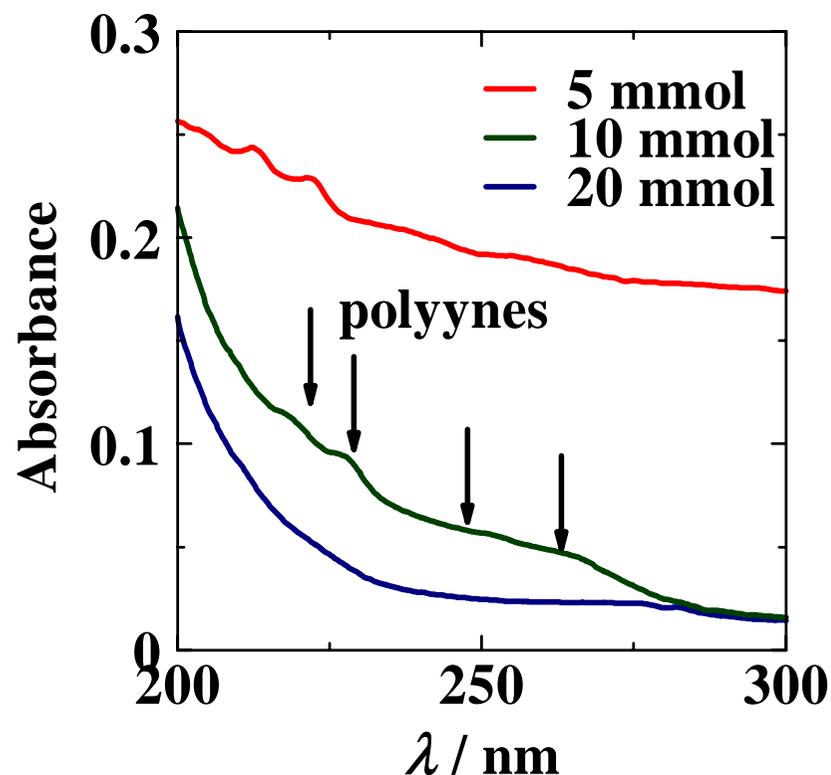


CoCl₂ 20 mmol



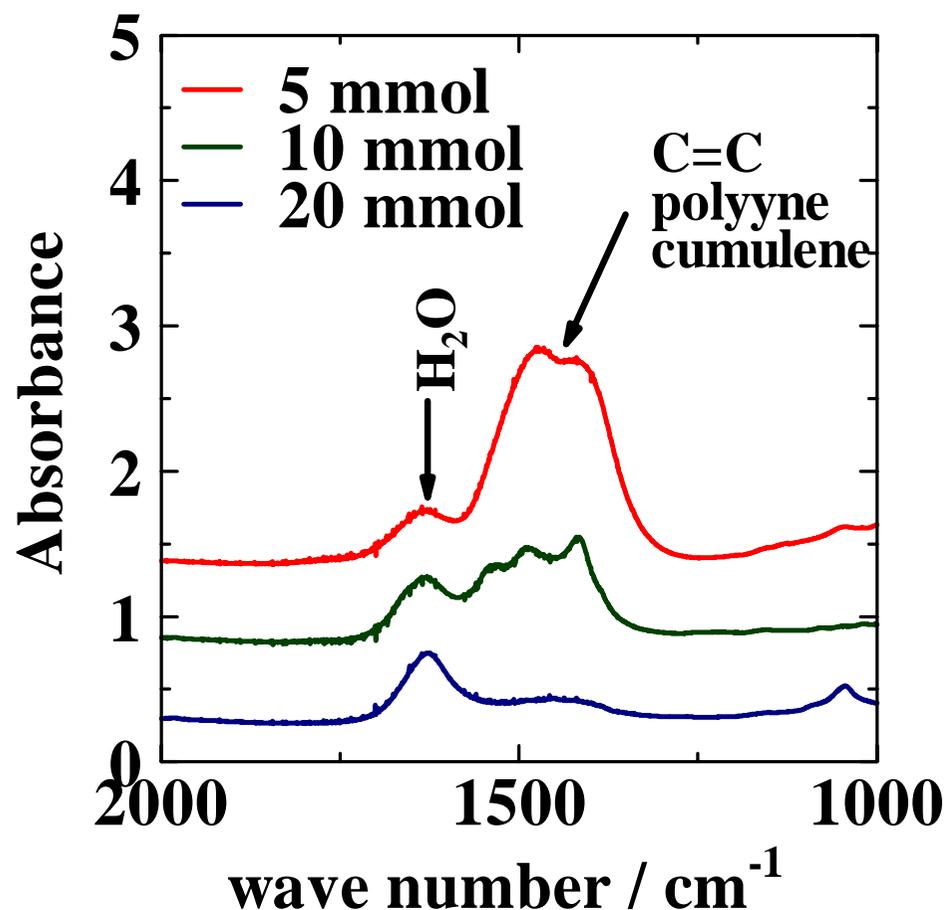
CoCl₂ 濃度を上げることで、結晶性の良いサンプルが得られた

酸 / Hexane 抽出による UV-VIS 測定



- CoCl_2 の濃度を上げるに従い, 重合物に由来する長波長側のブロードなピークや, 200-300 nm にある polyynes 類のピークが消失している. 合成時の CoCl_2 濃度を上げることで純度の向上に成功していることが確認できた.

IR 測定

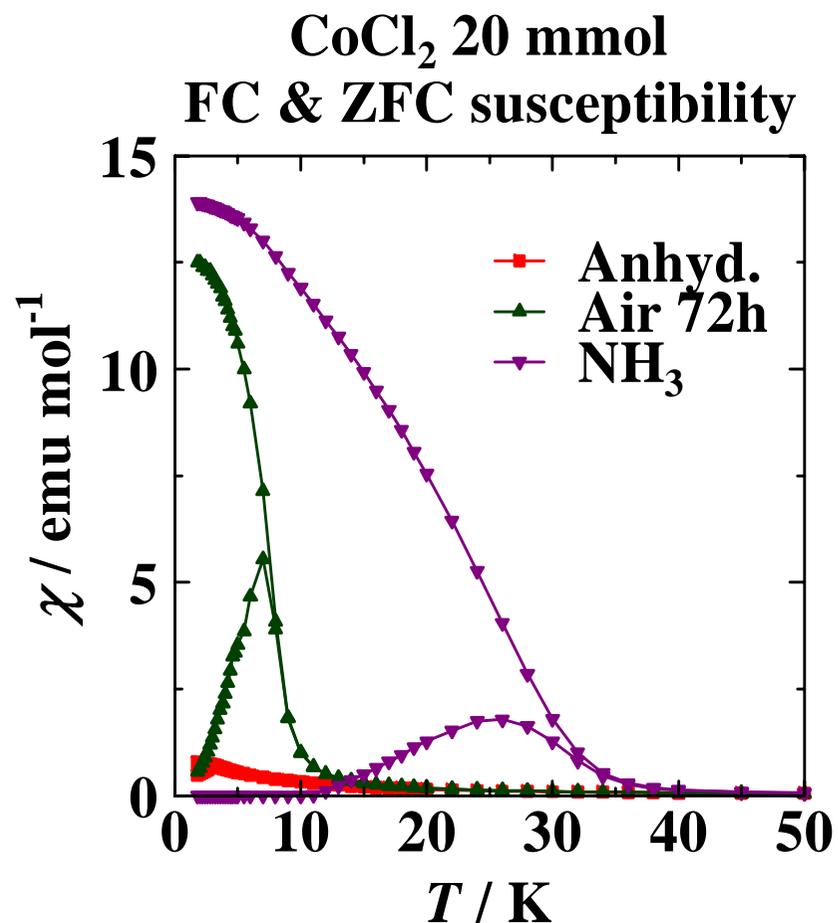
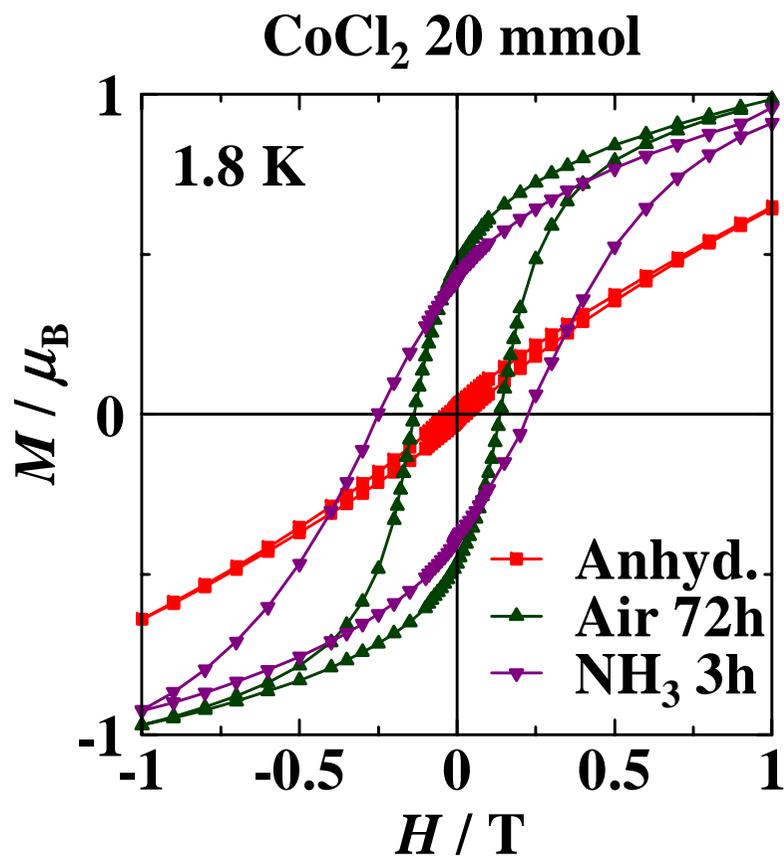


・ CoCl_2 の量が減るにしたがい， $\text{C}=\text{C}$ 二重結合，polyynes もしくは Cumulene の $\text{C}-\text{C}$ に由来すると思われる $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが強く現れる．

これは Co^{2+} の濃度が下がることで C_2^{2-} の重合が起こりやすくなったためである．

また， $\text{C}=\text{N}$ や $\text{C}-\text{N}$ ， $\text{C}-\text{H}$ に由来する吸収も確認できなかったことから，本物質は Co と C のみからなっていると考えられる．

磁性の測定

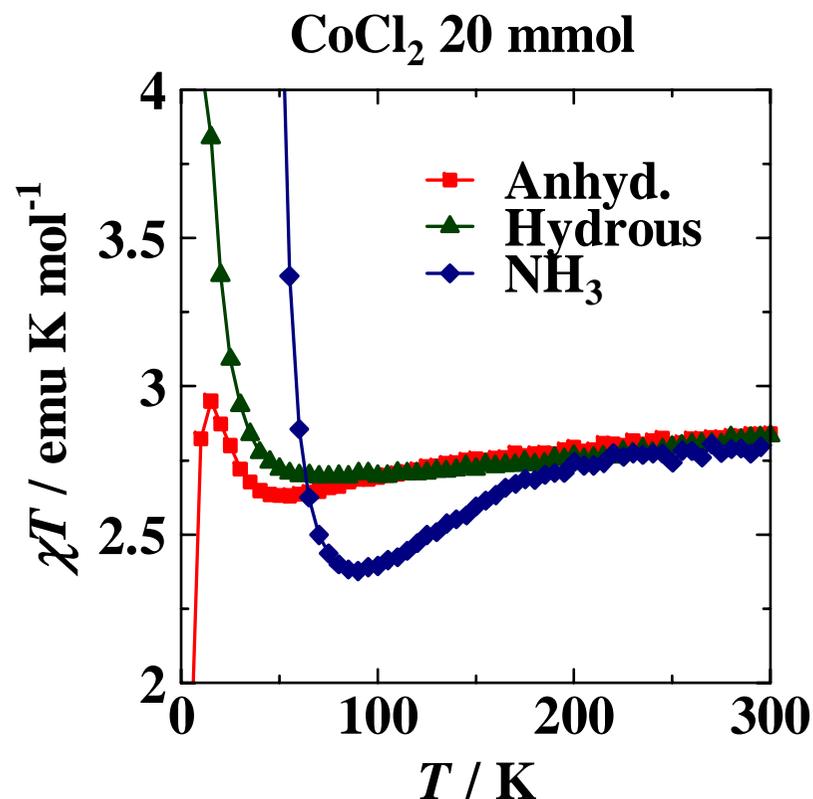


無水物：反強磁性

含水物：強磁性的振る舞い（実際にはフェリ磁性鎖 1次元磁性体）

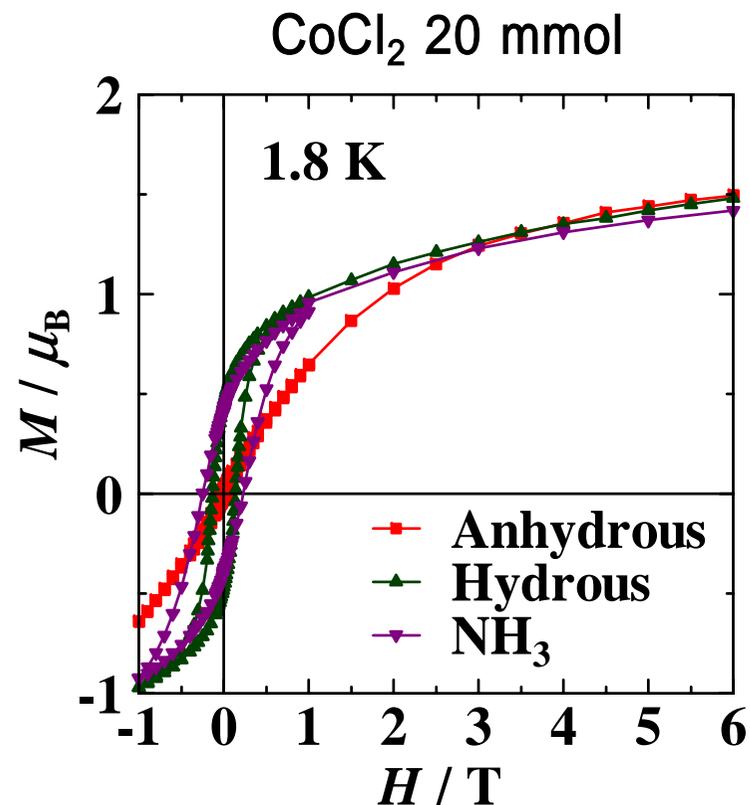
アンモニア吸着物：強磁性的振る舞い（実際にはフェリ磁性体）

磁気構造に関する詳細



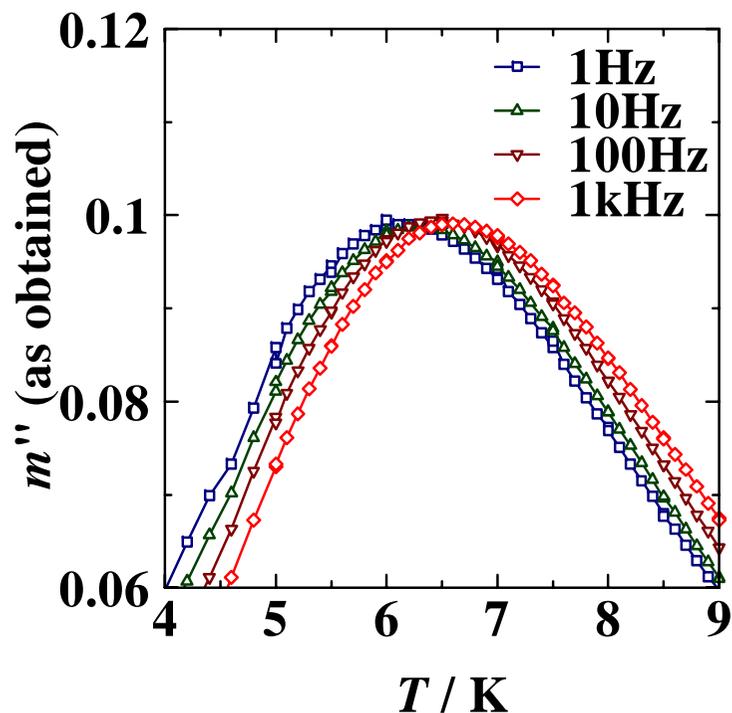
$\chi T \sim 2.8 \text{ emu K mol}^{-1}$
 $S = 3/2$ の Co^{2+} (2.34-3.00程度)

χT が高温で緩やかに減少
 弱強磁性かフェリ磁性

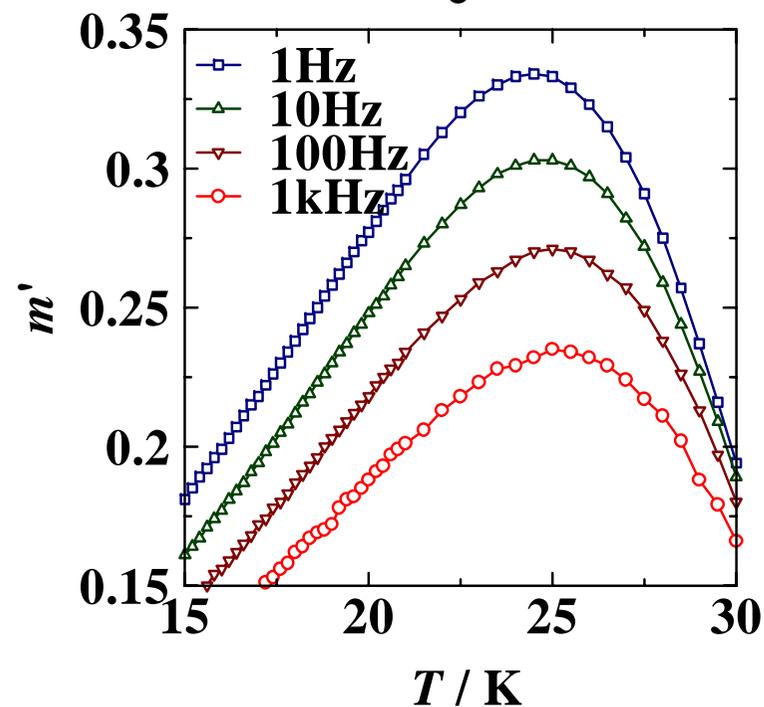


$M = 1 \sim 1.2 \mu_B$ 程度 (全スピン量の
 1/3程度) で強磁性成分は飽和
 その後ゆっくり直線状に磁化上昇
 フェリ磁性体

Air 72 h



NH₃ 3 h



含水物の交流磁化率:

- ・ピークの周波数依存
(0, 1次元磁性体の特徴)
1次元磁性体(単鎖磁性体)か?

NH₃吸着物:

- ・ピーク位置の周波数依存無し
2次元(3次元)フェリ磁性体?

・基本構造:フェリ磁性

$S = 3/2$ のみでフェリ磁性を出すには,最低3サイト必要
($\times 2$ サイト, $\times 1$ サイト, 差し引き $\times 1$ つ分)

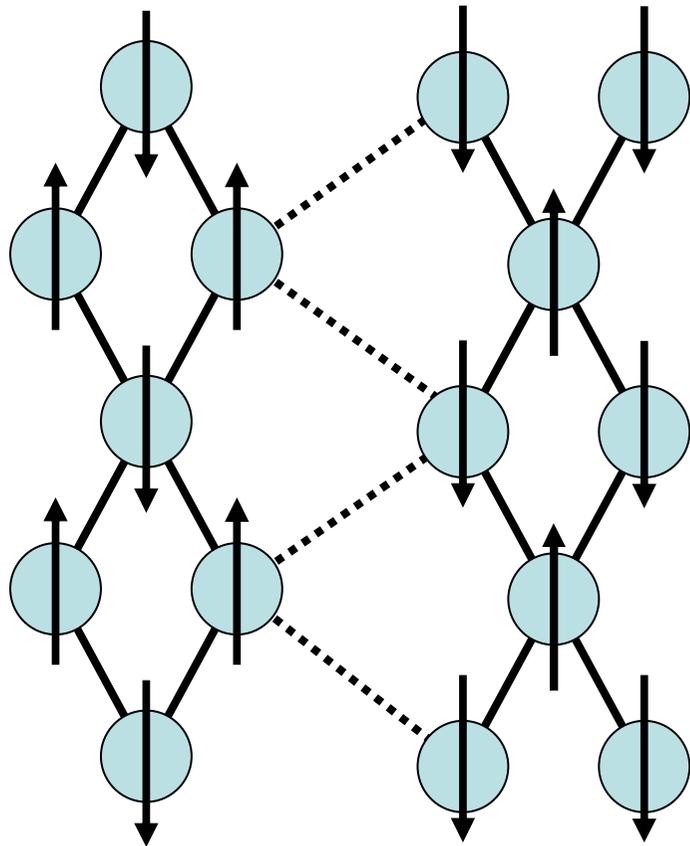
・無水物:低磁場で磁化が $1/3$ で飽和,その後徐々に増加
1次元フェリ鎖で鎖間反強磁性相互作用 もしくは
2次元フェリシート,シート間反強磁性

・含水物:交流磁化率のピークに顕著な周波数依存
0次元(単分子磁石),もしくは1次元磁性体の特徴
恐らく1次元磁性体

・アンモニア吸着物:周波数異存なし
2次元以上.

推測される磁気構造

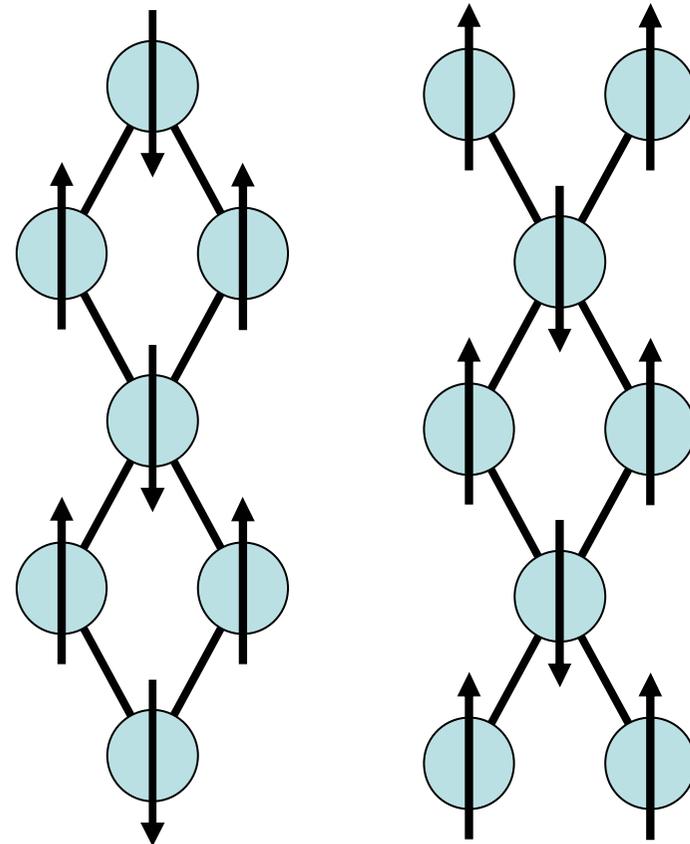
無水



フェリ鎖 ←→ フェリ鎖

反強磁性相互作用

含水

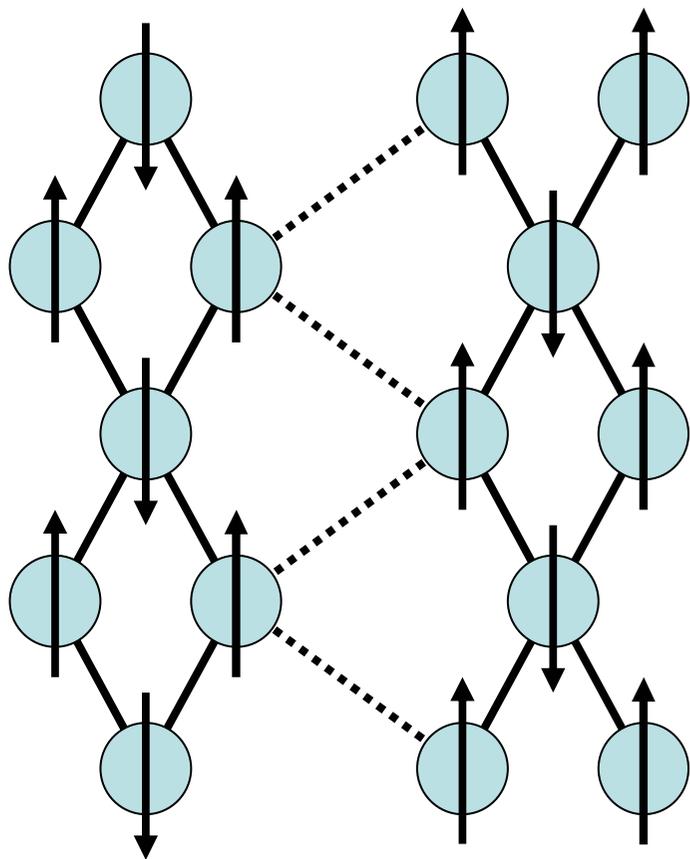


フェリ鎖

フェリ鎖

鎖間は独立

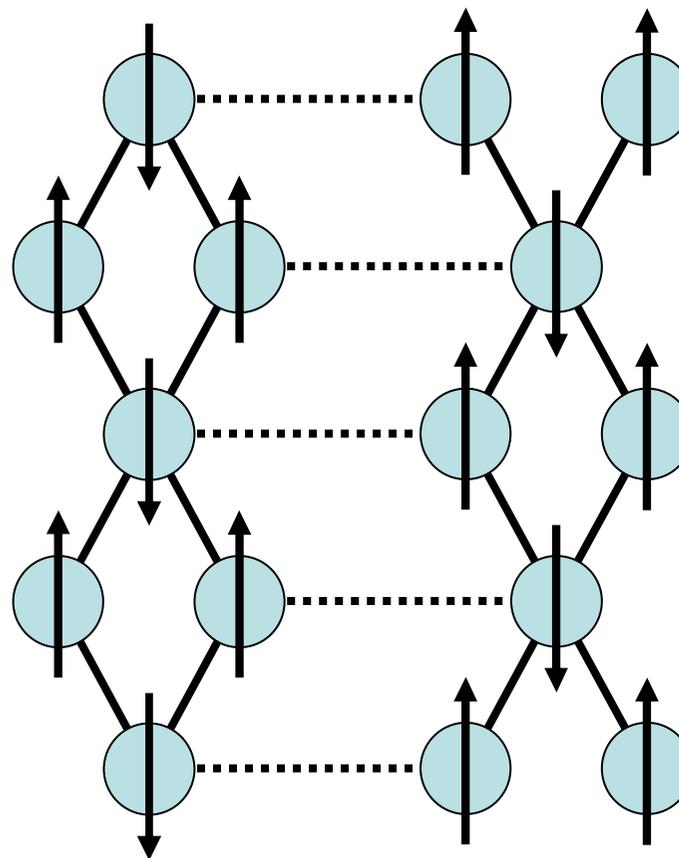
推測される磁気構造 (NH₃)



フェリ鎖 ←→ フェリ鎖

強磁性相互作用

or

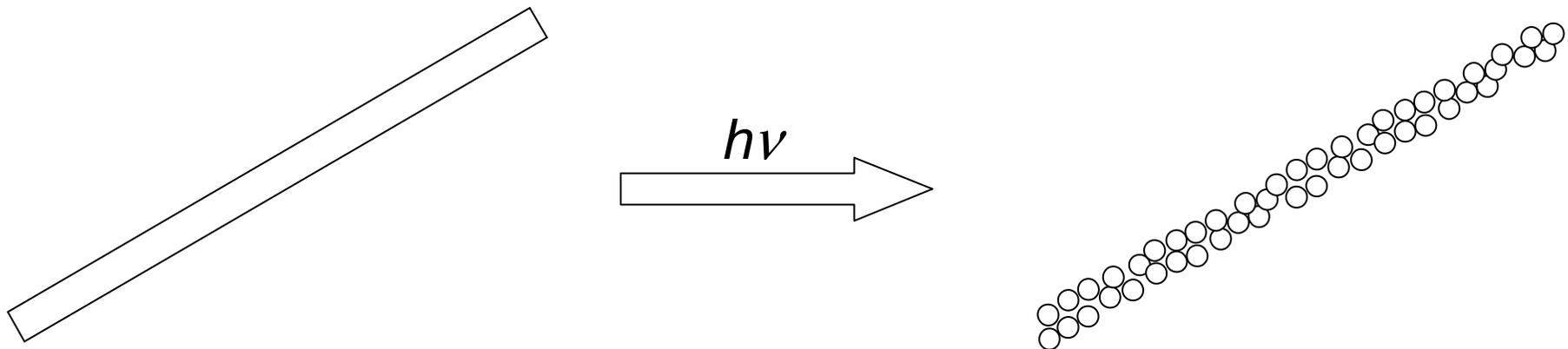


フェリ鎖 ←→ フェリ鎖

ずれた反強磁性相互作用

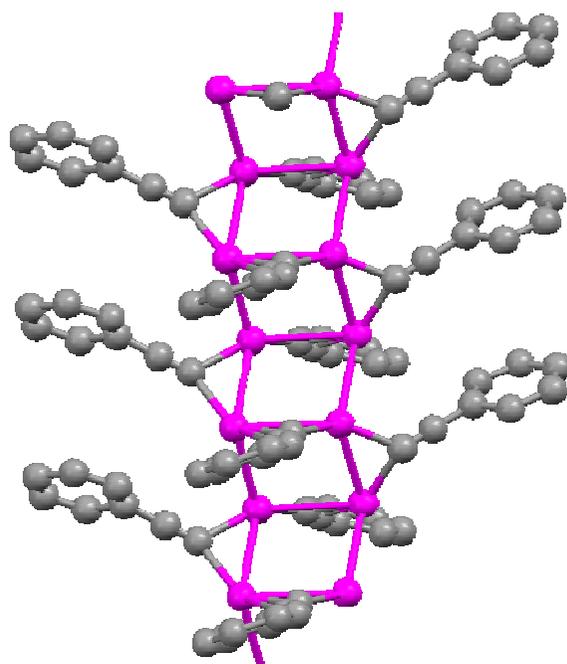
Introduction

- ・ **M-C C-R** で表される錯体は **R** を変える事でさまざまな構造をとるとともに, **ethynyl** アニオン部の持つ強い還元性により, 光照射や熱によって容易に金属イオン M^+ を還元し金属ナノ粒子などのナノ構造を生成する.
- ・ そこで, **M-C C-R** のナノワイヤを作成し, その光変換によりナノ粒子の1次元配列を作成することを試みた.



ナノワイヤの作成

- 錯体としては, **Ag-C C-Ph** を選択した. 本錯体は一次的な異方性の強い結晶構造を作ると報告されており, ワイヤー化しやすいと考えられる. また光により銀ナノ粒子が析出すると強いプラズモン吸収を示すことから, ナノ粒子生成の確認がしやすいためである.



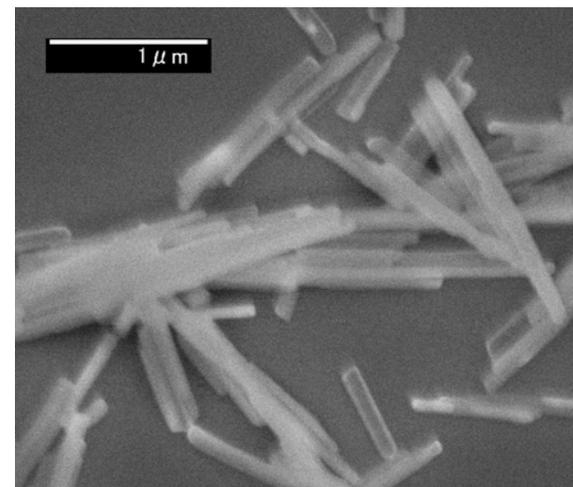
Ag-C CPh の 1 次元的な結晶構造

S. Y. C. Stephen et al.

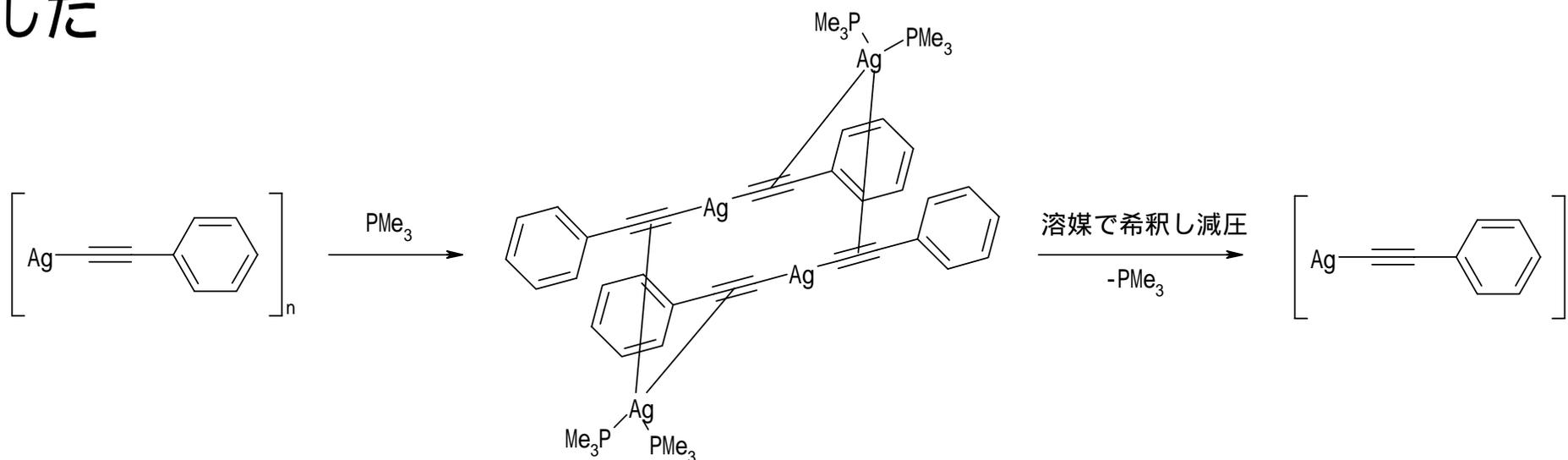
Chem. Eur. J. **2005** 1739

Experimental

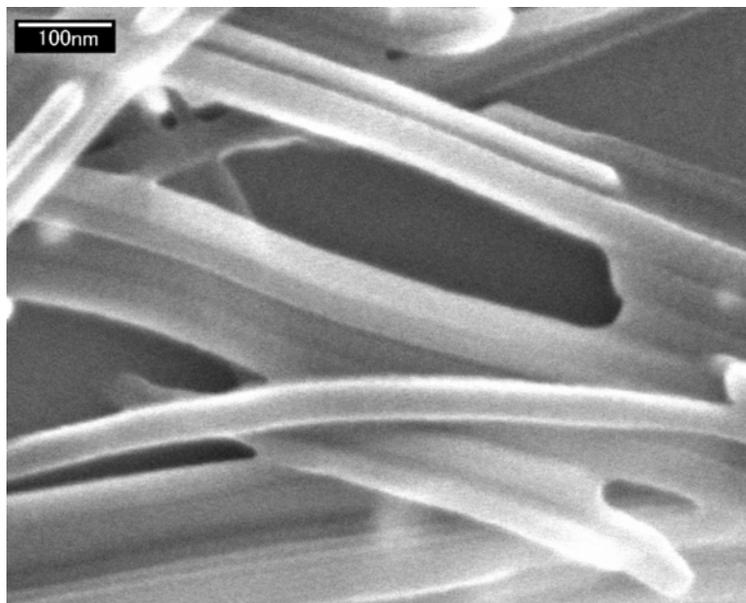
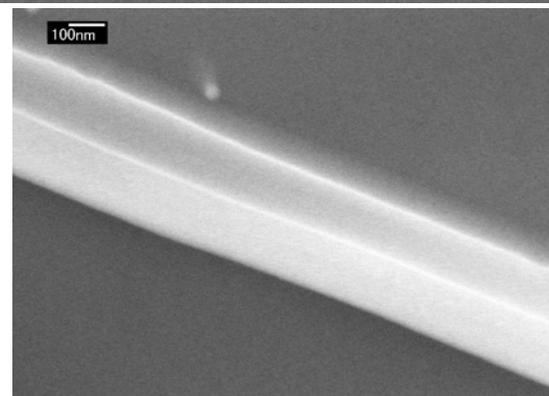
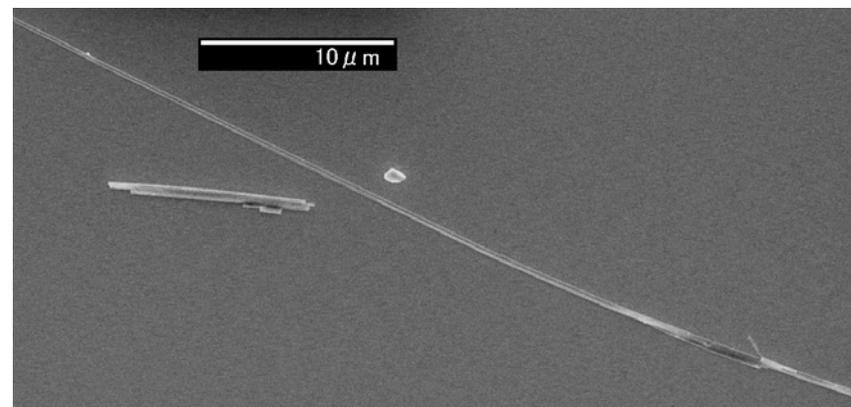
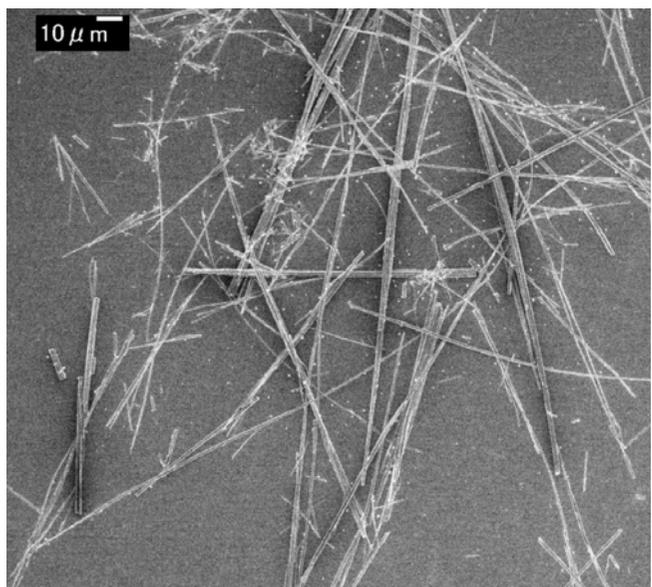
- ・ **Ag-C C-Ph** は幅 100 nm 前後, 長さ 1 μm 弱のナノロッドとして得られる.



- ・ 本錯体は溶媒に不溶だが, **PMe₃** を用いることで再結晶を可能とした

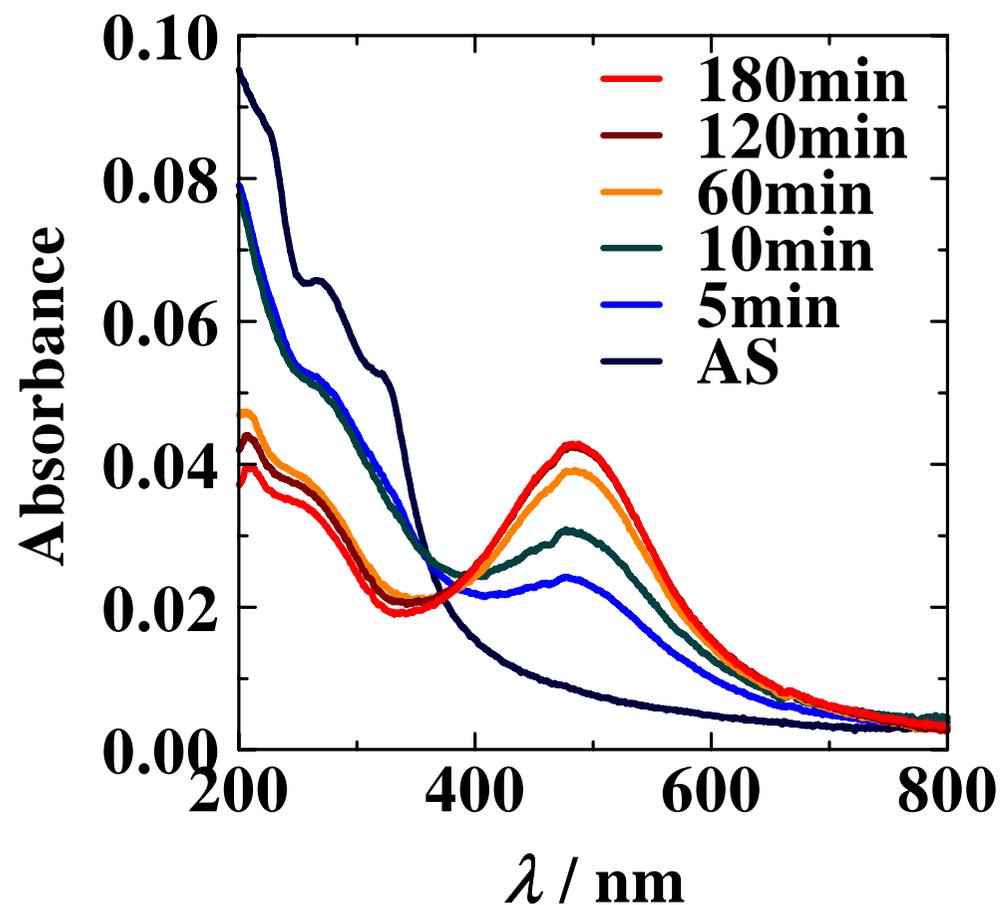


再結晶後の Ag-C C-Ph



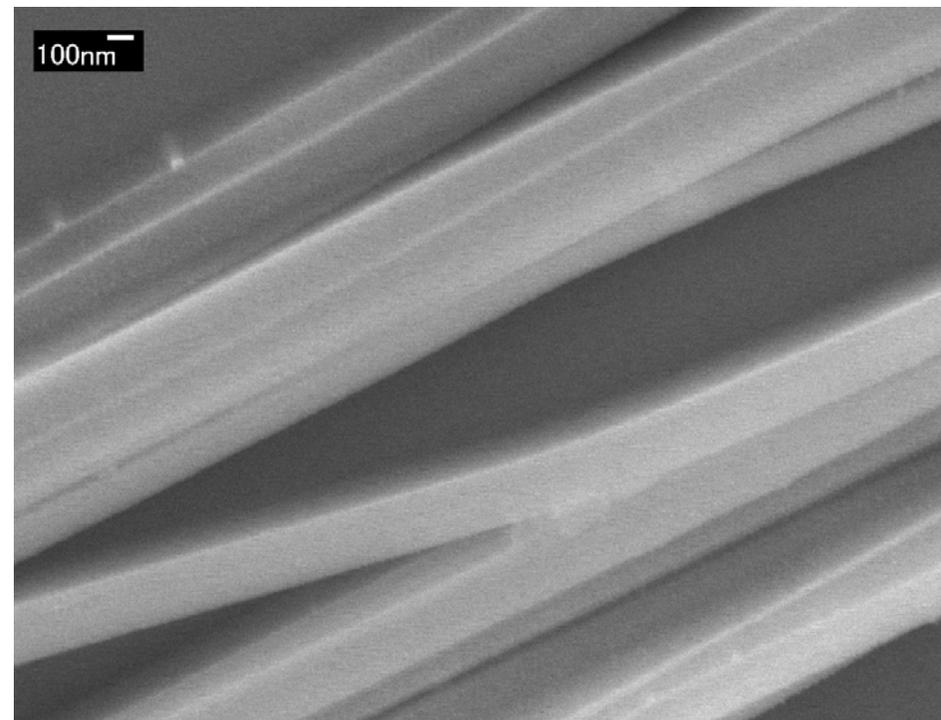
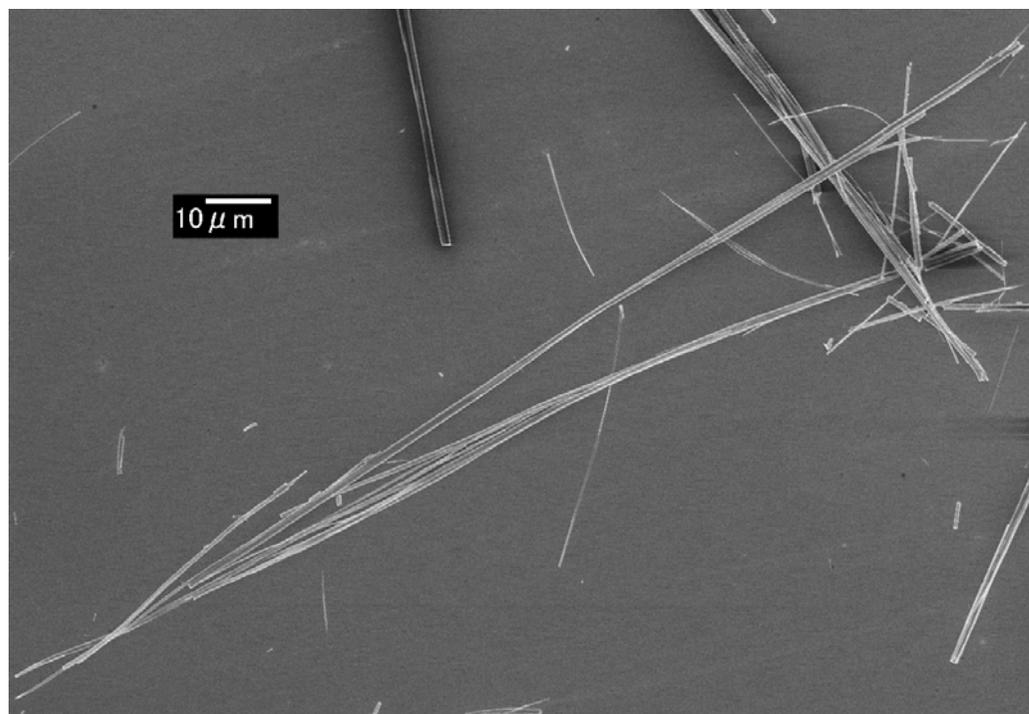
再結晶条件により,
40 nm × 数 μm
~ 200 nm × 数百 μm
のナノワイヤとして得られた

光照射による変換



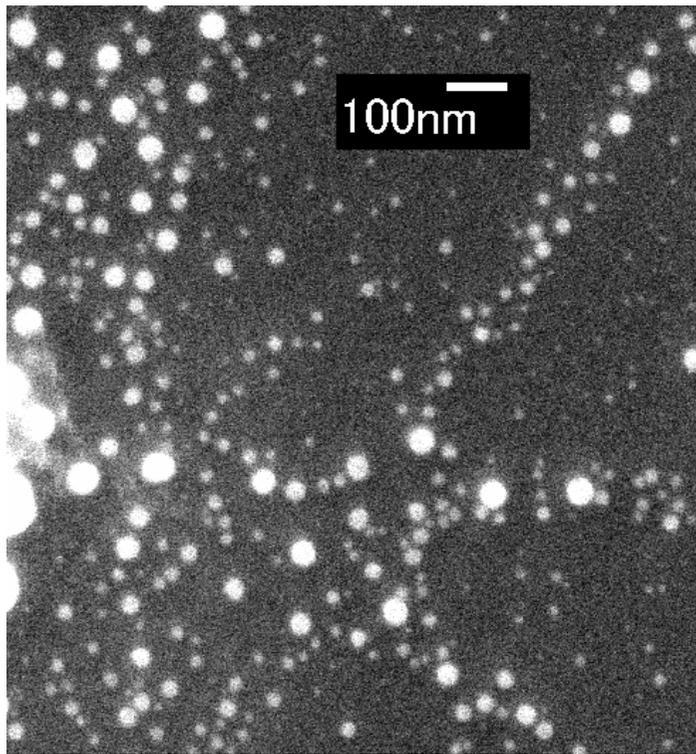
480 nm 付近に ~ 10 nm の銀ナノ粒子由来のプラズモン吸収
Ag-C C-Ph が銀ナノ粒子の集合体に変換されている

光照射後のSEMによる観察

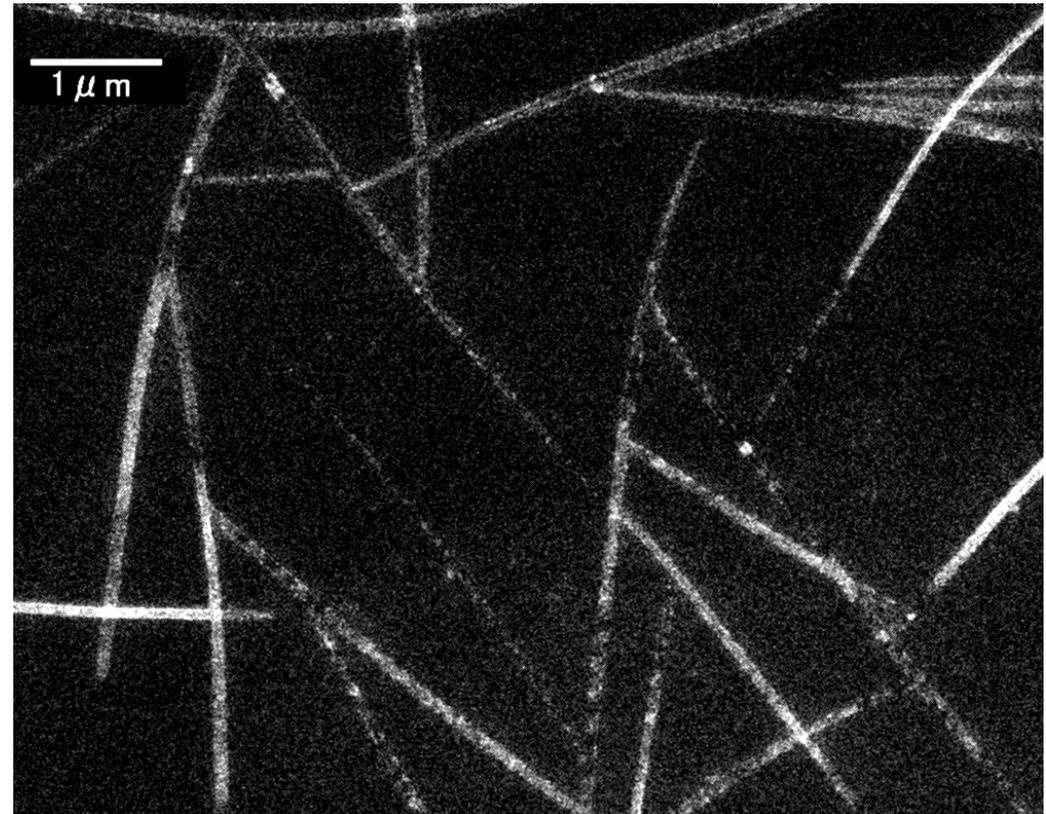


外見上の変化は無く、ワイヤー形状を保ったままナノ粒子の集合体へと光により変換されていると考えられる。

熱および長時間の露光による変換



熱 (200 °C, 1 h)



UV長時間露光 (~ 6 h)

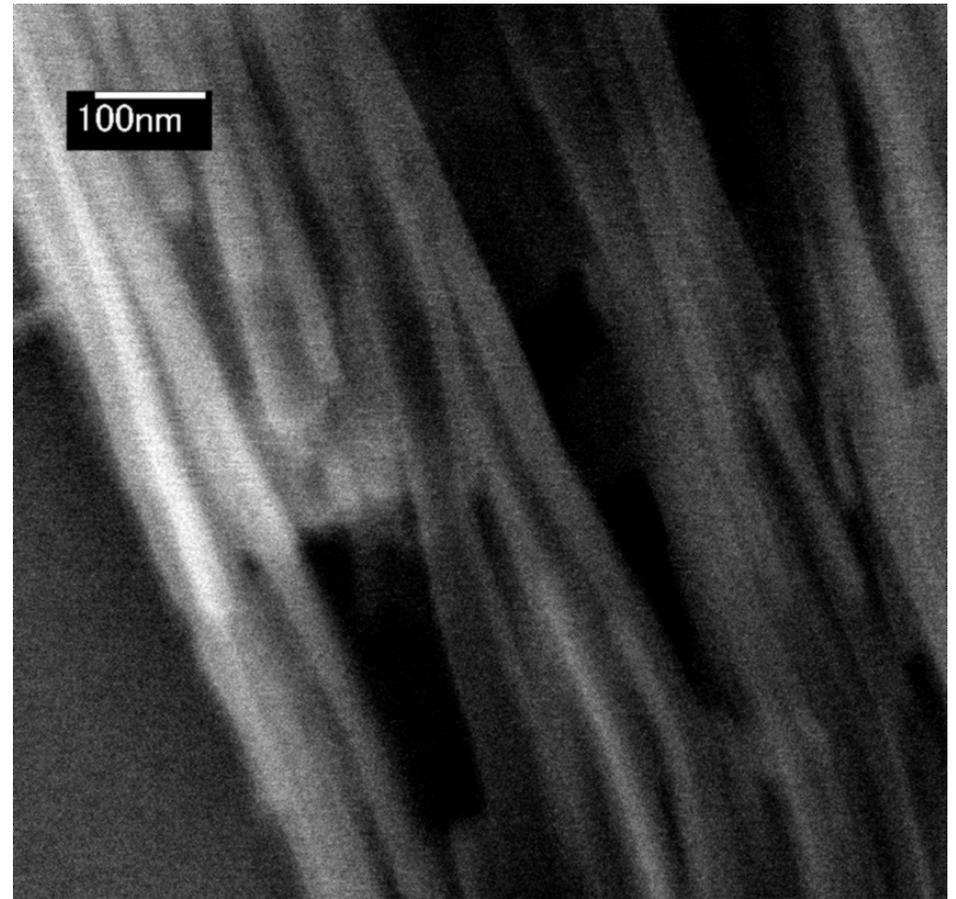
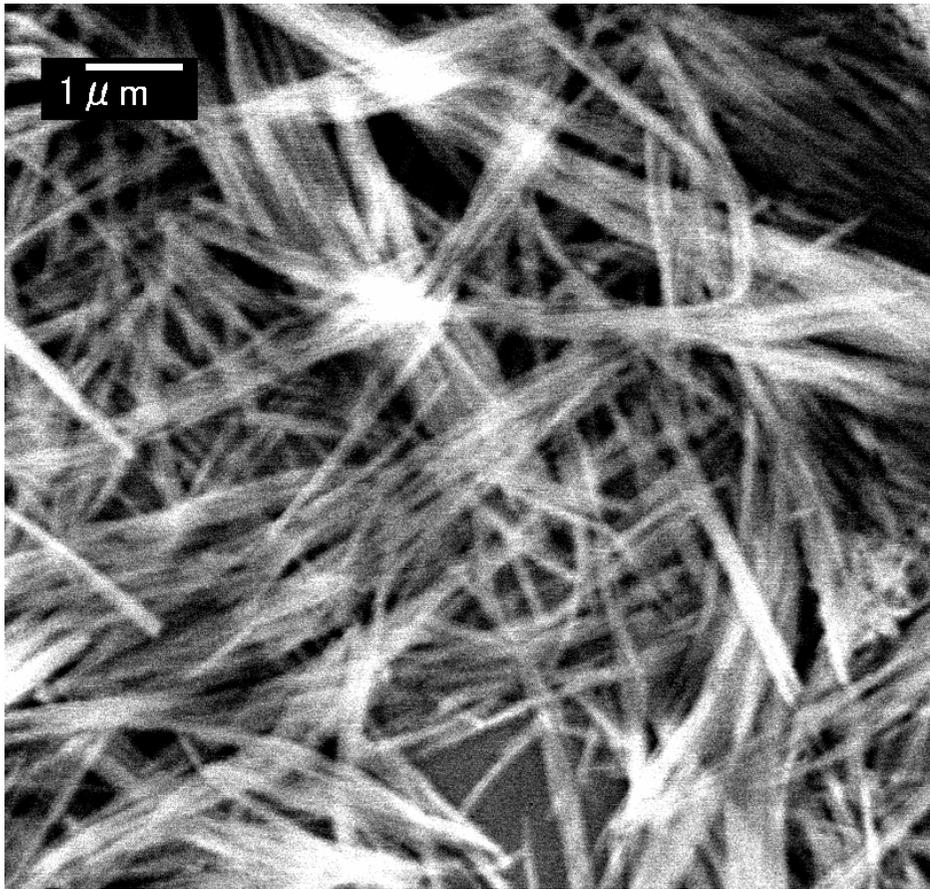
- ・いずれの場合も、ワイヤーは分解し基板の上に1次元的に並んだナノ粒子の集合体へと変換された。
- ・熱による変換では溶解による1次元形状の崩れが確認できる。

ナノワイヤの光変換のまとめ

- ・ PMe_3 による錯形成を用いた再結晶により, Ag-C C-Phのナノワイヤを作成することに成功した.
径と長さは再結晶条件により制御可能であり, $40 \text{ nm} \times \text{数 } \mu\text{m} \sim 200 \text{ nm} \times \text{数百 } \mu\text{m}$ 程度の範囲となる.
- ・ 得られたナノワイヤは紫外光によりナノワイヤ形状を保ったまま銀ナノ粒子の集合体へと変換することが可能である.
- ・ 加熱や長時間の紫外光への露光により, ナノワイヤは分解してナノ粒子は基板の上に固定される. これによって, 基板の上に1次元配列した銀ナノ粒子列を作成することが可能となった.

Cu-C C-Ph (現在進行中)

・ **Ag-C C-Ph**と異なり, 合成段階からナノワイヤ状



- ・再結晶を行うと，ワイヤからなるボール状の集合体を形成する．

