OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	吸着酸素の磁性研究
Author(s)	小林, 達生
Citation	大阪大学低温センターだより. 2003, 124, p. 13-17
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4953
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

吸着酸素の磁性研究

極限科学研究センター　小　林　達　生（内線　6694）
E-mail: tckobayashi@mp.es.osaka-u.ac.jp

1．はじめに

今、この研究はスタートラインに立ったところである。このような原稿を書くのは時期尚早であるというのが著者の認識であるが、話が済んでから書くよりも読んでいる人にとっては興味深いかもしれない。少なくとも特色あるシステムだとは思うので現状を紹介したい。

2．CCHD（Cu-trans-1、4-cyclohexanedicarboxylic acid）

話は1995年頃、理学部におられた森和亮先生（現神奈川大学理学部）が当研究室を訪れたことに始まる。森先生が合成された銅金属錯体（CCHD、Fig. 1)が大量のガスを吸蔵することを偶然発見し、酸素を吸着させたところ低次元磁性体特有の帯磁率のピークが見られるとのことで、磁化過程の測定を行いたいということであった。理想的な一次元磁性体が実現している可能性があるということで、早速帯磁率の温度変化と磁化過程の測定をスタートした。磁化過程は極限センターの金道先生にお願いした。バルク試料の測定システムをそのまま用いて実験できるよう、コルツ管の中にガスと試料を封入することでガスの吸着を行なった。（ガラス管は磁性不純物によるCurie則的な帯磁率が現れるので使えない。）

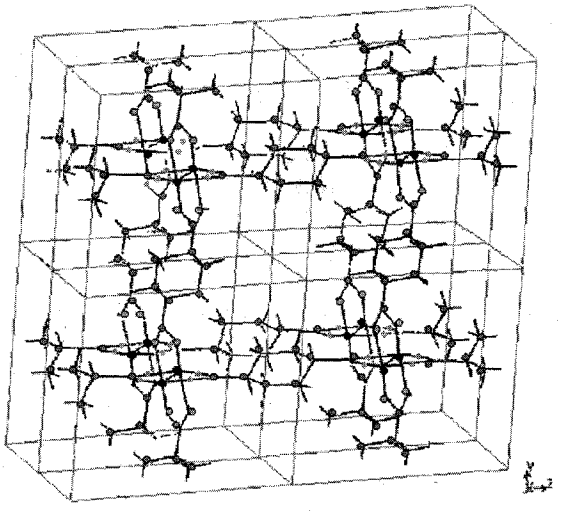

Fig. 1　Cu-trans-1, 4-cyclohexanedicarboxylic acid の結晶構造

フルに吸着させた場合と希薄に吸着させたときの結果をFig. 2、 Fig. 3にそれぞれ示す。[1] 帯磁率には低次元磁性体特有の帯磁率のピークが観測され、これに対応するメタ磁性が観測された。ところがよく考えるとこの磁化過程は不思議である。酸素分子はS＝1の磁気モーメントをもつことが知られている。一次元鎖を作っているとするとハルデンギャップをもつことが期待されるが、磁化の立ち上がりは飽和磁場の1/10以下であることが知られている。このdataではどう見ても1/3程度でありこれでは説明できない。では反強磁性ダイマーを作っているのではないか？ ハイゼンベルグモデルで期待される結果は二段の磁化過程で飽和磁化の半分（$S_{total}=1$）でプラトーを

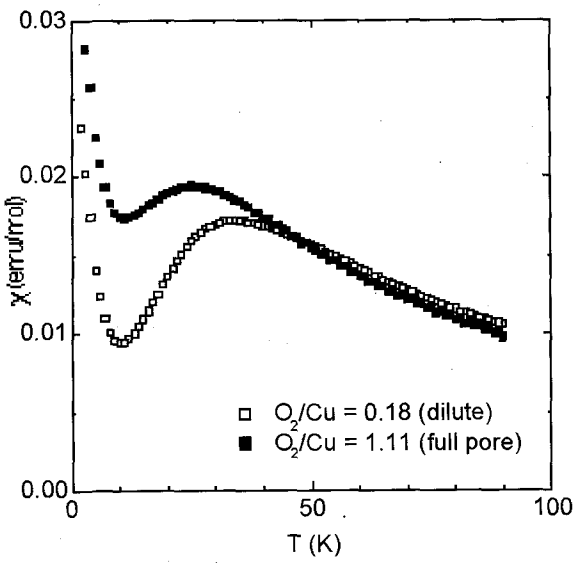

Fig. 2 CCHD に吸着した酸素分子の帯磁率の温度変化。低次元磁性体特有のブロードマキシマムが観測される。

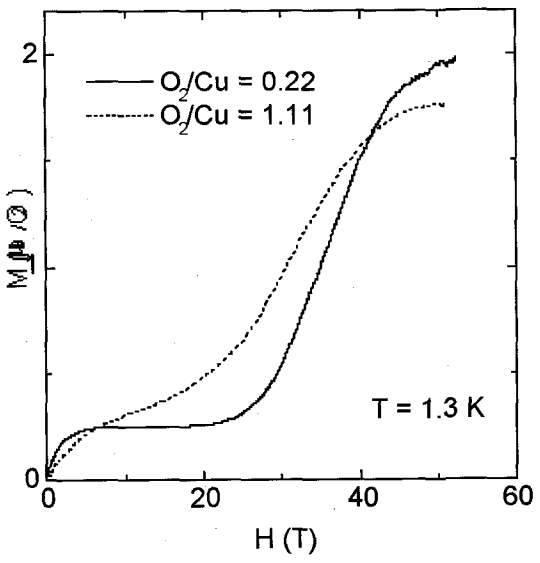

Fig. 3 CCHD に吸着した酸素分子の磁化過程。低い磁場で現れる磁化は孤立した酸素分子によるものと考えている。

示すことが期待される。これにダイマー間の相互作用をいれてもプラトーはしぶとく生き残る。最後に single ion anisotropy を考えると、ある方向では一段の磁化過程が再現できるが（Ising スピン系の磁化過程）、実験で用いた錯体は粉末なのでやはり説明できない。そこで現状での我々の説明としては、「酸素分子自身が非磁性になっているのではないか。」ということである。（この考えは共著者にも受け入れられなかったため、論文にははっきりと書かれていない。）

穴の中で酸素分子はどう並んでいるのだろうか？通常の固体の磁性研究では、結晶構造からある程度その磁気的相互作用を予測することが可能である。そもそも穴の中でもちゃんとした分子なのだろうか？ 酸素分子の姿を見てみたい！ SPring-8で実験できる chance を得て、トライしてみたが結晶構造が均一でないためか、きれいなプロファイルを得ることができない。アニールを行なってもあまり改善されない。じゃあもっと素性のいい錯体を見つけて、実験してみよう。このような異常磁性を示すのは CCHD に限った話ではないだろう。

3． CPL-1（Coordination polymer 1 with pillared layer structure）

京大工学研究科の北川進教授は近年このようなミクロ細孔を持つ金属錯体の合成を精力的に行なっており、我々の研究計画をお話したところ、快く共同研究を受け入れていただいた。我々が要求したのは結晶性の良い多孔性金属錯体で、まず候補として挙げられたのが CPL-1と呼ばれる物質であった。この物質は Cu^{2+} と pzdc （2, 3-pyrazinedicarboxylate）からなる 2 次元シートが pyrazine を柱として積層した pillared layer structure をもち、その間隙に一次元のミクロ孔が形成されている。

吸着分子の直接観測は高田昌樹氏（名古屋大工学研究科）の指導の下、SPring-8（BL02B2）で粉末法 X 線回折の実験を行なった。吸着は低温で行い、その場観測を行なうために Fig. 4に示すようなサンプルホルダーを自作した。これを用いることにより試料はガスハンドリングシステムに

接続され、各種ガス吸着がその場で行なえるようになった。(このシステムはビームラインに常備されているため、一般のユーザーが手軽に？実験を行なえるようになっている。) 試料の冷却は窒素ガスの吹き付け装置により90Kまでの冷却が可能である。(近々 He ガスによる冷却装置が導入される予定で、より低温までの実験が可能になると思われる。) 実験の手順としては、①穴の掃除：錯体が壊れない程度に温度を上げ (CPL-1の場合は100C)、真空にひいて穴の中の水を取り除く。②ガス圧の設定：それぞれのガスの飽和蒸気圧を考慮して、凝縮してバルクの固体を作らないようガスの圧力を設定する。③ガス吸着：適当な温度間隔でX線回折プロファイルを取りながら、温度を下げ吸着させる。約0.8気圧の O_2雰囲気で吸着を行なったCPL-1では、150−130Kでプロファイルが変化し (3％ほど unit cell が膨らむ)、吸着が起こったことがわかる。この後室温に戻すと、プロファイルは可逆的に変化する。90Kで得られたプロファイルをマキシマムエントロピー法を用いて解析することにより、電荷密度分布を得ることができた。(結果は Ref. 2を参照のこと) Fig. 5に示すように、CPL-1に吸着した酸素分子は2分子が平行に並んだダイマーを形成し、それが一列に並んだ梯子格子を形成することが明らかになった。この構造から求められる吸着量は Cu 1 mol あたり O_2 1 mol で、等温吸着線から得られる吸着量と一致する。また、この結果から O_2の電子数や分子内原子間距離が導かれ、バルクの O_2と一致することが示された。この実験で私が驚いたのは、このフレームワークのフレキシビリティである。unit cell が伸縮するため何度か脱着を繰り返すと結晶性が悪くなるのではないかと思ったが、10回程度のいろんなガス分子の脱着を行っても空の状態のプロファイルの線幅は全く変化しなかった。

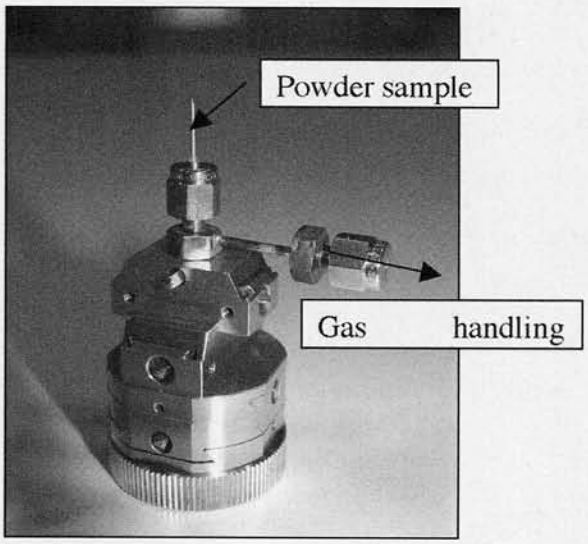

Fig. 4 X線回折実験で用いられた試料ホルダー。ガスハンドリングシステムに接続されガスの脱着を行いながら実験を行なうことができる。

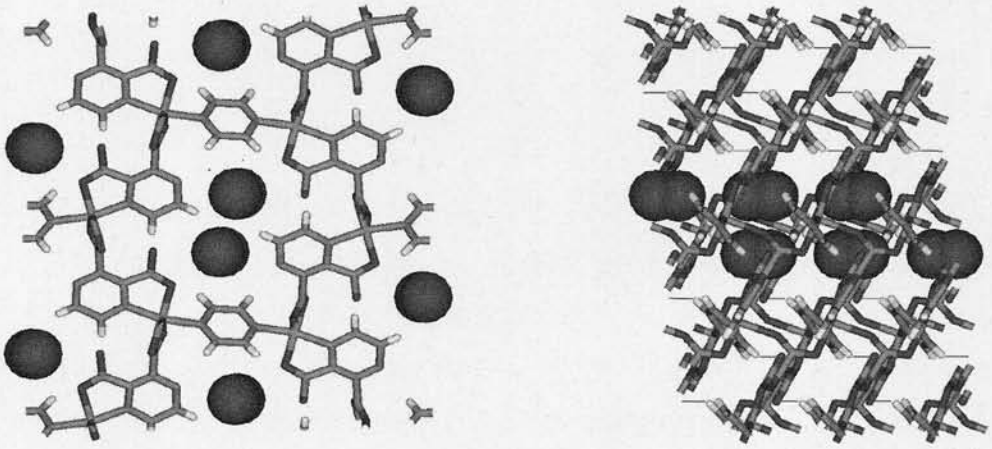

Fig. 5 X線回折実験で決定されたCPL-1に吸着した酸素分子の構造。分子は平行に並び梯子格子を形成している。

この酸素分子ラダーの磁気的性質を調べるために、帯磁率の温度変化、強磁場磁化過程の測定を金道氏と協力して行った。CCHDと異なるのは、CPL-1のCuスピンによるCurie則的な振舞いが観測されることである。現段階ではホストとゲストの磁性を独立なものとして考え、O_2を吸着させたときのデータから吸着させないときのデータを差し引いてO_2からの寄与を評価している。(吸着によるホストの磁性の変化やホスト－ゲスト間の相互作用も期待される効果であり、興味深い。)その結果、帯磁率はCCHDの場合と同様～80Kにピークをもつ結果が得られた。(Fig. 6) となると磁化過程の結果が気になるところであるが、Fig. 7に示すように磁化が立ち上がるところまでしか観測できていない。より強磁場までの測定により磁化のプラトーが観測されるかどうか明らかにしたい。

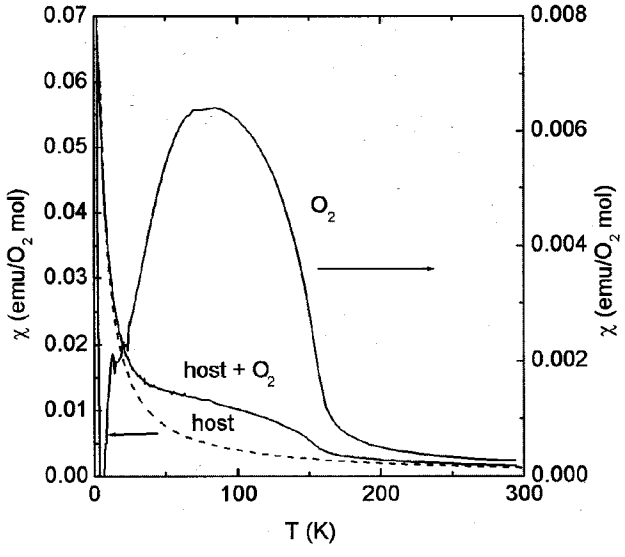

Fig. 6　CPL-1に吸着した酸素の帯磁率の温度変化。

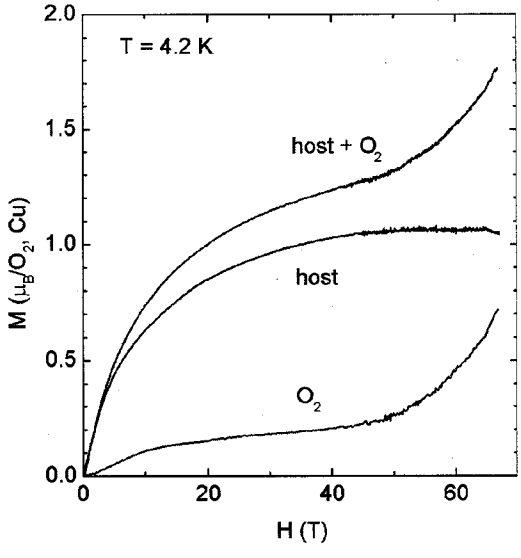

Fig. 7　CPL-1に吸着した酸素の磁化過程

このシステムの特徴としては、物理吸着系であるため理想的な低次元磁性体が期待できることである。これに反して、ホストの磁性イオンと磁気的相互作用を持つ系があれば、それはそれで大変興味深い。また吸着によりホストの構造が変化するため、ホストの磁性の変化も期待できる。これに関しては最近他のグループによる報告がある。[3] 我々としては構造情報を含めたより詳細な研究がターゲットになるだろう。

3．現状と今後

もちろんこれ以外にも水素吸蔵をはじめとする各種気体分子の吸蔵の実験が行なわれ、成果が出つつあるが現時点で公表できないのが残念である。水素吸蔵に関しては最近類似の系での中性子による実験結果がある。[4] 私個人としては吸着酸素分子の電子状態について、何かはっきりとした実験結果を出せるよう尽力している。一方、この研究の意義は機能が豊かな金属錯体のホストとゲスト分子という複合系を最新のX線回折実験により目に見えるものにしたことにある。その意味で、研究は今やっとスタートラインに立ったと感じている。幅広いジャンルの研究者に興味を持っていただけたら幸いである。

試料の作成は京大北川研の北浦良君によるものである。X線回折実験では北浦君に加えて、大阪女子大学の久保田さんが詳細な解析を行なった。磁気測定では金道研究室の松尾晶氏、当研究室の鈴木恵さんが実験を行なった。ガラス工作室の方々にはガス封入で大変お世話になっている。この場を借りて感謝したい。

Reference

[1] W. Mori, T. C. Kobayashi, J. Kurobe, K. Amaya, Y. Narumi, T. Kumada, K. Kindo, H. A. Katori, T. Goto, N. Miura, S. Takamizawa, H. Nakayama, K. Yamaguchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **306** (1997) 1.

[2] R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, Science **298** (2002) 2358.

[3] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, Science **298** (2002) 1762.

[4] N. L. Rosi, J. Echert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M、 O'Keeffe, O. M. Yaghi, Science **300** (2003) 1127.