

## 軟 X 線吸収分光による配位高分子の局所 3d 電子状態研究

## Investigation of Local 3d Electronic States for Porous Coordination Polymers Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

山神 光平<sup>1</sup>, 芳野 遼<sup>2</sup>, 山岸 弘奈<sup>3</sup>, 大場 正昭<sup>2</sup>, 和達 大樹<sup>1</sup>Kohei Yamagami<sup>1</sup>, Haruka Yoshino<sup>2</sup>, Hirona Yamagishi<sup>3</sup>, Masaaki Ohba<sup>2</sup>, and Hiroki Wadati<sup>1</sup><sup>1</sup> 東京大学 物性研究所, <sup>2</sup>九州大学 理学府, <sup>3</sup>立命館大学 SR センター<sup>1</sup>Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan, <sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan,<sup>3</sup>Synchrotron Radiation Center, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga 525-0058, Japan

e-mail: kyamagami@issp.u-tokyo.ac.jp

二次元 Hofmann 型配位高分子のゲート吸着能の発現およびメカニズムの解明において重要な窒素配位した遷移金属イオンの電子状態を軟 X 線吸収分光(XAS)を用いて観測した。その結果、遷移金属イオンによって水分子との結合の様子が異なることを示唆する XAS スペクトルの形状変化を観測した。

The electronic states of N-coordinating transition metal ions, which is important in understanding about the mechanism of the gate adsorption ability within the two-dimensional Hofmann-type coordination polymer, have been investigated by means of soft X-ray absorption spectroscopy (XAS). As a result, we observed the changing of XAS spectra due to the dehydration, which suggests that the bonding state with water molecules is different between transition metal ions.

**Keywords:** Amorphous porous coordination polymers,  $L_{2,3}$ -edge XAS, Local symmetry and dehydration time

### 背景と研究目的

本研究は二次元Hofmann型配位高分子のゲート吸着能の発現およびメカニズムの解明において重要な遷移金属サイト周りの電子状態を軟X線吸収分光(XAS)を用いて観測することを目的としている。多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymers: PCP)は金属イオンと架橋配位子から構成される化合物である。優れた規則性、設計性、構造柔軟性などを有しているため、新規の吸着材への応用が期待されている。PCPは構成成分の選択により多種多様な構造を設計できるが、特に層状構造を持つ二次元型PCPの大きな特徴として分子骨格の柔軟性を活かしたゲート吸着現象がある。

本研究で注目している二次元Hofmann型CP:  $[M(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ , 以下、**MNi-H<sub>2</sub>O**)は金属間のシアノ架橋により二次元シート構造を形成しており、 $M$ イオンのアキシヤル位には二分子の水が配位し、結晶水が4つ存在する[1]。特に脱水試料(以下、**MNi**)において水蒸気吸着測定を行うと、水の化学的結合によるヒステリシスな吸脱着が観測される。そのゲート吸着圧は $M$ イオンに依存し、脱水後のサンプルの構造に違いがあることが示唆されている。しかし、脱水試料はアモルファスであり、構造からゲート吸着能の違いを議論することは難しく、電子状態の視点による元素選択的な直接観測が求められている。

そこで、本研究ではアモルファスの $M$ サイトの $L_{2,3}$ -edge XASを用いることで、局所3d電子状態を反映したXASスペクトルを獲得する。対称性を反映したスペクトル計算などと比較することで、アモルファス中の $M$ サイトについて対称性を含めた局所電子状態を明らかにし、ゲート吸着と関連する要素を抽出する。

## 実験

XAS 測定を立命館大学 SR Center の BL-11 で行った。 $M$  ( $= \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ )イオンに対する  $L_{2,3}$ -edge XAS スペクトルは全電子収量法(TEY), 部分蛍光収量法(PFY), そして部分電子収量法(PEY)によって同時に検出した。エネルギー分解能は $\sim 500$  meV であり、いずれも室温で測定した。

マイクロサイズの微結晶粉末はホルダー上に貼り付けた導電性のカーボンテープ上に薄く広げた後、真空チャンバーへ運搬した。特に **MNi** は乾燥 Ar ガス雰囲気下で試料調整を行い、大気非暴露で運搬している。 $L_{2,3}$ -edge XAS スペクトルの X 線入射時間依存性および測定場所依存性を繰り返すことにより、錯体の劣化が抑えられている本質的な XAS スペクトルが得られていることを確認した。標準試料の  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{NiO}$  をそれぞれ用いてエネルギー補正を行った。

## 結果、および、考察

Figure1 に PEY における  $M$  イオンに対する  $L_{2,3}$ -edge XAS スペクトルを示す。ここで、PEY は比較的敏感であるが、錯体における電子状態の定量的な議論を行う上でもっとも有効であることを先行研究で報告している[2]。高真空によって **MNi-H<sub>2</sub>O** のサンプルの色が **MNi** のそれに変化していく様子が確認された。実際、**MNi-H<sub>2</sub>O** のスペクトルが **MNi** のそれと同じになっていることから、**MNi-H<sub>2</sub>O** 中の水分子は真空中で脱水したと考えている。

特に興味深い点は **MNi-H<sub>2</sub>O** ( $M = \text{Mn, Fe, Co}$ )と **NiNi-H<sub>2</sub>O** で脱水時間が大幅に異なることである。XAS スペクトルの形状から **MNi-H<sub>2</sub>O** ( $M = \text{Mn, Fe, Co}$ )は真空中で 30 分放置すると水分子が完全に抜けている一方、**NiNi-H<sub>2</sub>O** は遅くとも 5 時間かかっていることがわかった。これは、窒素配位している  $M$  イオンの電子状態が両者で異なっているためだと考えられる。

## 参考文献

- [1] O. R. Martinez, E. T. García, G. R. Gattorno, and E. Reguera, *Materials.*, **2013**, *6*, 1452.  
 [2] K. Yamagami, H. Fujiwara, S. Imada, T. Kadono, K. Yamanaka, T. Muro, A. Tanaka, T. Itai, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2017**, *86*, 074801.

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は錯体化学討論会および日本放射光学会にて成果公開予定である。

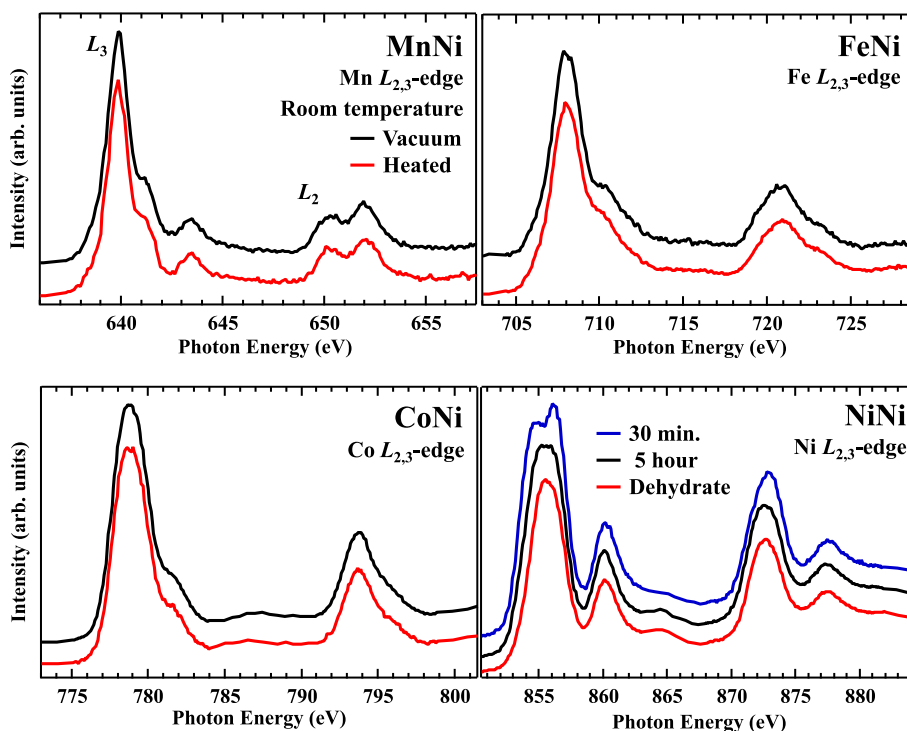


Fig. 1 The  $L_{2,3}$ -edge XAS spectra of  $M$  ions in the PEY mode at room temperature.