

R1511

軟 X 線吸収分光を用いた非クーロン力支配型イオン性固体の 遷移金属電子状態評価

Local Electronic Structure of Co-Au Multinuclear Complexes by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

山神 光平^a, 吉成 信人^b, 今野 巧^b, 門野 利治^c, 今田 真^c, 山中 恵介^d, 関山 明^a
Kohei Yamagami^a, Nobuto Yoshinari^b, Takumi Konno^b, Toshiharu Kadono^c, Shin Imada^c,
Keisuke Yamanaka^d, and Akira Sekiyama^a

^a大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b大阪大学大学院理学研究科,
^c立命館大学理工学部, ^d立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering Science, Osaka University, ^bGraduate School of Science, Osaka University,
^cDepartment of Physical Science, Ritsumeikan University, ^dThe SR Center, Ritsumeikan University

Co-Au 多核錯体である D-ペニシラミン錯体における Co イオンの局所的な電子状態を観測するために Co L_{2,3} 端内殻吸収に相当する軟 X 線吸収分光を行った。全電子収量法、部分電子収量法、部分蛍光収量法の同時測定により得られたスペクトルには X 線損傷による試料の劣化がないことを確認した。さらに配位子場中の局在イオンモデルによる多重項スペクトル理論計算から Co イオンにおける高スピン 2 価サイトと低スピン 3 価サイトの結晶場分裂を見積もることに成功した。

We have performed the Co L_{2,3}-edge soft X-ray absorption measurements of Co-Au multinuclear complexes with D-penicillamine to study their local 3d electronic structure of the Co ions. Serious sample degradation possibly caused by the soft X-ray irradiations has not been seen in the obtained absorption spectra. The experimental spectra are well explained by spectral simulations for a localized (divalent or trivalent) Co ion under ligand fields with the full multiplet theory.

Keywords: Co-Au multinuclear complex, Co L_{2,3}-edge XAS, Local 3d electronic structure

背景と研究目的: 遷移金属錯体は配位子構造を組み合わせることで、遷移金属イオンの電荷/スピン状態を容易に制御できる。これにより、スピクロスオーバーといった多彩な物性を示すため、遷移金属イオンの電子状態を元素選択的に調べることは物性機構や化学反応機構解明等に極めて重要である。中でも、重金属拮抗薬として知られる D-ペニシラミン (D-pen) を用いた Co-Au 多核錯体 [Co₃{Au₃(tdme)(D-pen)₃}₂]^[1] (tdme = 1,1,1-tris[(diphenylphosphino)methyl]ethane) 中の Co イオンは高スピン 2 価で極めて安定な状態にあると考えられる。一方で別の Co-Au 多核錯体 [Co{Au(PPh₃)(D-pen)}₂]ClO₄^[2] (PPh₃ = triphenylphosphine) においては低スピン Co³⁺ 状態にあると考えられる。しかし、これらの結果は試料の色やマクロな帯磁率からの推測であり、局所的な Co 3d 電子状態を直接的に観測されていない。そこで我々は Co L_{2,3} 吸収端の軟 X 線球種分光(XAS)を行った。

実験: 我々は上記物質 Co L_{2,3} 端 XAS スペクトルを SR センター BL-11 で室温にて全電子収量法 (TEY)、部分電子収量法 (PEY)、部分蛍光

収量法 (PFY) を同時測定した。PEY モードにおいては、MCP 前方の金メッシュに 550 V の電圧を印加することで C, N, O K 端吸収によるバックグラウンドの寄与を抑制した。PFY モードにおいては Co L 線の発光を観測することでスペクトルを得た。また、本質的な吸収データであることを確認する上で測定回数、測定場所依存性を調べた。本測定試料は色を有しているため絶縁性が高いことから、試料ホルダー上に導電性のカーボンテープを貼りその上に微結晶の試料を薄く広げて導電性を向上させた。測定時のエネルギー分解能は約 300 meV である。

結果、および考察: Fig.1 に TEY、PEY、PFY 各モードで測定して得られた [Co{Au(PPh₃)(D-pen)}₂]ClO₄ の吸収スペクトルを示す。いずれの測定モードにおいても大きなピークシフトやスペクトル形状の変化がない。同じ場所で数回測定しても形状に変化がなく測定場所依存性も生じなかったことから、得られたスペクトルには軟 X 線照射による試料損傷の影響は殆どなく本質的なデータであることを確認した。さらに、バックグラ

ウンドの形成状況および自己吸収効果^[3]から、定量的な議論を行う際は PEY で得られたスペクトルが妥当であると判断した。なお、TEY および PEY モードにおいて励起エネルギー (Photon Energy) ~778 eV に見られる肩構造は表面成分由来であると考えられる。

Fig.2 に $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ と $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$ の吸収スペクトルを示す。各吸収端から 5-6 eV 高エネルギー側に現れるサテライト構造が観測されなかったことから、錯体中の Co イオンと最近接配位子との間に生じる電荷移動効果は無視でき、Co イオンの電子状態は局在的であると言える。また、バルク由来のピークおよび肩構造に記したラベルおよびエネルギー位置やスペクトル形状等は無機 Co 化合物のそれら^[3,4]と比較すると前者は低スピン(LS)- Co^{3+} 状態をとる EuCoO_3 の吸収スペクトルと、後者は高スピン(HS)- Co^{2+} 状態をとる CoO の吸収スペクトルとそれぞれ定性的に類似していることが分かる。実際、 O_h 対称性を仮定した立方配位子場中 Co イオンの多重項スペクトル理論計算を行うと、前者の結晶場分裂 $10Dq$ は 3.0 eV、後者のそれは 1.0 eV であり、それぞれ LS, HS 状態になっていることが分かった。

文献

- [1] Y. Hashimoto *et. al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3474 (2014).
- [2] Y. Hashimoto *et. al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 1144 (2015).
- [3] F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994).
- [4] Z. Hu *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207402 (2014).

論文・学会等発表 (予定)

- ①山神 光平, 藤原 秀紀, 門野 利治, 今田 真, 室 隆桂之, 山中 恵介, 吉成 信人, 今野 巧, 関山 明: 「非クーロン力支配型イオン性固体の軟 X 線内殻吸収分光」、日本物理学会 2015 年秋季大会、18pPSA-4、関西大学 千里山キャンパス、2015/9/16~9/19 (発表済)
- ②山神 光平, 藤原 秀紀, 今田 真, 門野 利治, 山中 恵介, 室 隆桂之, 吉成 信人, 今野 巧, 関山 明: 「非クーロン力支配型遷移金属錯体の内殻吸収分光」、第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR2016)、7Aa006、東京大学 柏キャンパス、2016/1/9~1/11 (発表済)
- ③山神 光平, 藤原 秀紀, 今田 真, 門野 利治, 山中 恵介, 室 隆桂之, 田中 新, 吉成 信人, 今野 巧, 関山 明: 「大きな錯体配位子を有する遷移金属錯体の軟 X 線内殻吸収分光」、日本

物理学会 第 71 回年次大会、19pBP-4、東北学院大学 泉キャンパス、2016/3/19~3/22 (発表済)
 ④ K. Yamagami, H. Fujiwara, S. Imada, T. Kadono, K. Yamanaka, T. Muro, A. Tanaka, T. Itai, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, “Local 3d Electronic Structures of Co-Au Multinuclear Complexes with Medicinal Molecules Probed by Soft X-ray Absorption”, submitted; arXiv:1603.04590 (2016).

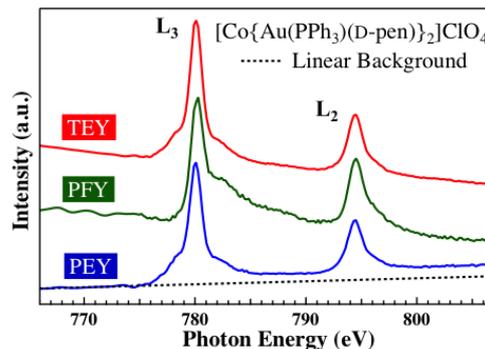


Fig. 1. $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ の TEY, PFY, PEY 各モードによる Co $L_{2,3}$ 端吸収スペクトル

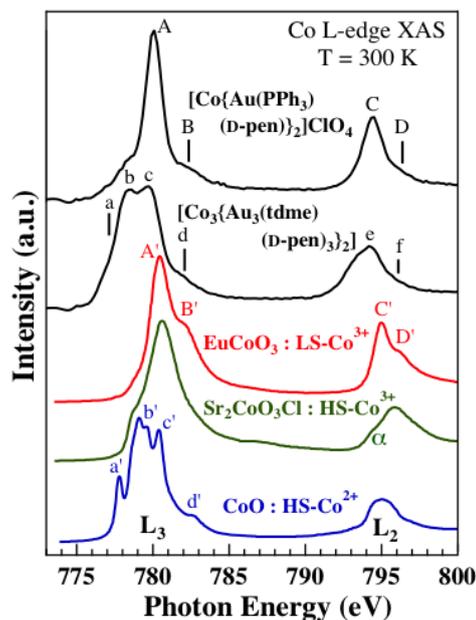


Fig. 2. $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ と $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$ の PEY モードによる吸収スペクトルおよび無機 Co 酸化物の XAS スペクトル^[3,4]との比較