

S19013

軟 X 線吸収分光を用いたアモルファス配位高分子の 高分解能 3d 電子状態観測

Local 3d electronic states of amorphous coordination polymers revealed by high-resolution soft X-ray absorption spectroscopy

山神 光平^{a,b}, 芳野 遼^c, 山岸 弘奈^d, 大場 正昭^c, 和達 大樹^e
Kohei Yamagami^{a,b}, Haruka Yoshino^c, Hirona Yamagishi^d, Masaaki Ohba^c, Hiroki Wadati^e

^a東京大学 物性研究所, ^b沖縄科学技術大学院大学, ^c九州大学 理学府, ^d立命館大学 SR Center, ^e兵庫
県立大学 物質理学研究科

^aInstitute Solid State Physics, The Univ. of Tokyo, ^bOkinawa Institute Science and Technology, ^cGraduate
School of Science, Kyushu University, ^dThe SR Center, Ritsumeikan University, ^eGraduate School of
Material Science, University of Hyogo

e-mail: kohei.yamagami@oist.jp

ゲスト分子の吸蔵特性を示すアモルファス配位高分子中の遷移金属イオンの 3d 電子状態を直接観測するため、2p→3d 吸収過程に相当する L_{2,3} 端軟 X 線吸収分光(XAS)の高分解能測定を行なった。その結果、以前に獲得した XAS スペクトルと比べて、2p ホール-3d 電子間のクーロン相互作用に起因する多重項構造を明瞭に観測することに成功した。さらに配位子場効果を取り入れたクラスターモデル計算によって、アモルファス配位高分子の吸蔵特性は配位子の対称性のみならず、遷移金属イオンと配位子間の電荷移動効果の大きさによっても制御されることを発見した。

In order to investigate the 3d electronic states of transition metal ions in the amorphous coordination polymers having the occlusion property for guest molecules, we have performed high-resolution soft X-ray absorption spectroscopy at the 2p→3d absorption process of the transition metal. We successfully observed the clearer multiplet-structures due to the Coulomb interaction between 2p core holes and 3d electrons than that of previous measurements. From the spectral calculations taking the ligand-field effects into account, we demonstrate that the occlusion property in the amorphous coordination polymers could be correlated with not only the local symmetry, but also the degree of the charge-transfer effects between the transition metal ions and ligands.

Keywords: Amorphous coordination polymers, Occlusion property, High-resolution XAS, Ligand field effects

背景と研究目的

本研究グループは二次元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)によって観測してきた。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り、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スト分子の吸蔵特性がある。

これまで、我々は水分子に対してヒステリシスな吸蔵特性を有するアモルファス二次元Hofmann型配位高分子: [M{Ni(CN)₄}] (M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, 以下、**MNi**) [1]に対してSR Center BL-11でL_{2,3}端XAS(課題番号: S18005)を行い、T_d対称性を示すMイオンを反映したスペクトルの観測に成功している。さらに、T_d対称性を考慮したイオンモデル計算により、Mイオンに対する結晶場効果の大きさはMn、Fe、Coの順に大きくなり、吸蔵特性と相関することが判明した。しかし、これまで行ってきたXASでは、エネルギー分解能に由来するスペクトルのブロード化によって、多重項構造の明瞭な分離観測が行えていない。特に、Mnのスペクトル変化はイオンモデル計算からの推察により、

結晶場分裂幅に対して非常に鈍感であり、結晶場分裂幅のより明快な値を算出するためには高エネルギー分解能が必須である。そこで、本課題は継続課題として、**MNi**のMサイトの $L_{2,3}$ 端XASの高エネルギー分解能測定によって、多重項構造の分離観測を行い、遷移金属3d電子状態の詳細を探索することを目的とした。

実験

遷移金属イオンに対する $L_{2,3}$ 端XAS測定を立命館大学SRセンターBL-11で行なった。光学系(分光器、集光ミラー等)を調整することで、従来のエネルギー分解能(~500 meV: 計算から算出)から2倍程度高分解能(~250 meV)なXAS測定を行うための輝度を獲得することに成功した。 $[M\{Ni(CN)_4\}]$ は空気中の水分を吸着するため、乾燥窒素封入された粉末試料を乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス内でカーボンテープが貼られたホルダー上に薄く広げ、大気非暴露運搬ホルダーを用いて、XAS装置へと運搬した。XAS測定は試料電流による全電子収量(TEY)、マルチチャンネルプレートを用いた部分電子収量(PEY)、シリコンドリフト検出器を用いた部分蛍光収量(PFY)の同時測定を行い、試料のX線によるダメージがないことを確認しながら行なった。全ての測定は室温で行った。

結果、および、考察：

我々はこれまでの遷移金属錯体に対する XAS 測定で定量的な議論を行う上でより PEY が良い収量法であることを見出している[2-4]。そこで、PEYで獲得した $M = Co, Fe, Mn$ の XAS スペクトルを Figure に示す。高分解能測定によって、明瞭な多重項構造を観測した。その形状はいずれも T_d 対称性であることを示しており、実験の再現性も確認することができた。そこで、イオンモデルから一歩踏み込んだ T_d 対称性に対する配位子場効果を考慮したクラスターモデル計算(Xtls ver.9.0 使用[5])を行い、XAS スペクトルの再現を行った。Figure の赤実線で示したように、試料は完全な T_d 対称性ではないため、対称性のずれによるスペクトル強度の違いがあるものの、計算結果は実験結果を概ね再現していることがわかる。そこから、結晶場分裂幅($10Dq$)と配位子から遷移金属イオンに1つの電子が遷移する際のエネルギー(電荷移動エネルギー: Δ)を比較したものを Table に示す。吸蔵特性が最大の Co イオンと比べて、2番目に大きい Fe イオンは Δ が小さく、最小の Mn イオンは $10Dq$ が小さいことが判明した。これは、構造に起因する結晶場効果のみならず、化学結合に起因する電荷移動効果によっても吸蔵特性が制御されることを示しており、アモルファス配位高分子のゲスト分子吸着特性を決定するパラメータになっていると考えられる。

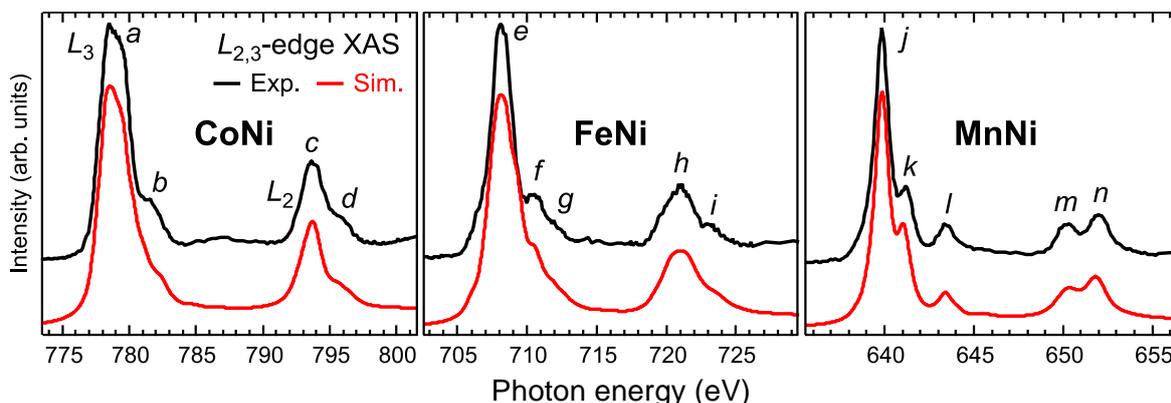


Figure $[M\{Ni(CN)_4\}]$ の $M = Co, Fe, Mn$ に対する $L_{2,3}$ -edge XAS スペクトルとクラスターモデル計算の比較。特徴的な多重項構造に a-n までラベリングしている。

M^{2+}	Δ	$10Dq$
Co^{2+}	6.0 eV	-0.5 eV
Fe^{2+}	4.0 eV	-0.5 eV
Mn^{2+}	6.0 eV	-0.2 eV

Table $10Dq$ と Δ の比較。ここで O_h 対称性における $10Dq$ の値を正に取っている。

参考文献

[1] O. R. Martinez, E. T. García, G. R. Gattorno, and E. Reguera, *Materials*, **6**, 1452 (2013).

- [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.*, **86**, 074801 (2017).
- [3] K. Yamagami, S. Imada, K. Yamanaka, T. Yaji, A. Tanaka, M. Kouno, N. Yoshinari, T. Konno and A. Sekiyama, *J. Phys. Commun.* **3**, 125008 (2019).
- [4] K. Yamagami, S. Imada, K. Yamanaka, T. Yaji, A. Tanaka, M. Kouno, N. Yoshinari, T. Konno and A. Sekiyama, *JPS Conf. Proc.*, **30**, 011176 (2020).
- [5] A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 2788 (1994).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・研究成果発表

山神 光平, 芳野 遼, 山岸 弘奈, 瀬戸山 寛之, 田中 新, 大場 正昭, 和達 大樹、「X線吸収微細構造を用いたアモルファス配位高分子の局所電子構造の決定」、第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、11P064、愛知県産業労働センター、2020/1/9~1/11

今後、化学雑誌 *Physical Chemistry Chemical Physics* に投稿予定