

(様式第5号)

硬 X 線内殻吸収分光を用いた
アモルファス多孔性配位高分子の局所構造観測
Amorphous Porous Coordination Polymers Probed by Hard X-ray Core-level
Absorption Spectroscopy

¹山神 光平、²芳野 遼、¹平田 靖透

¹Kohei Yamagami、²Ryo Yoshino、¹Yasuyuki Hirata

¹東京大学 物性研究所、²九州大学 理学府

¹The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

²Graduate School of Science, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

二次元 Hofmann 型配位高分子 $[M\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) の金属サイト周りの局所構造を明らかにするため透過型 XAFS 測定を BL-11 で行った。水和物の有無に伴い、特に電気四極子遷移を反映する XAFS スペクトルの変化を観測することに成功した。ここから M サイトの配位対称性を決定した。また、EXAFS 振動のフーリエ変換から得られた動径分布関数は $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ の順に大きくなることが判明した。これは結晶場効果が $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ の順に小さくなることを意味しており、 L 端 XAS の結果と対応する。

(English)

K-edge XAFS measurements have been performed for two-dimensional Hofmann-type Porous coordination polymers $[M\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) at BL-11 in order to investigate the local structures of M sites. XAFS spectra reflecting the electric quadrupole transfer have been changed due to the water molecule. From these results, we determine the ligand symmetry for M sites. In addition, the radius distribution function obtained by the Fourier transform of EXAFS vibrations increase from $M = \text{Co}$ to Mn . This means that the crystalline electric field effects become smaller from $M = \text{Co}$ to Mn , being consistent with our L -edge XAS results.

2. 背景と目的

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局所構造を X 線吸収微細構造/広域 X 線吸収微細構造(XAFS/EXAFS) 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(PCP) は優れた規則性、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。本研究で注目している二次元 Hofmann 型 PCP: $[M(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 、以下、 $\text{MNi} \cdot \text{H}_2\text{O}$)^[1]の無水和物 $[M\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ (以下、 MNi) は水分子のゲート吸着能を持つ。そのゲート吸着圧は $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ の順に増加し、 $\text{MNi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と MNi の間で可逆的に結晶構造が変化するため、 M イオンの局所構造と相関があることが示唆されている。しかし、 MNi はアモルファスであり局所構造の決定が困難である。

そこで、本研究は MNi に対して窒素配位 M サイトおよび炭素配位 Ni サイトのXAS を用いることで、局所構造を反映したXAFS/EXAFS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、ゲート吸着能と相関する要素を抽出する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

透過法による硬X線XAFS測定装置を用いて室温測定を行った。図1(a)に実験配置を示す。試料透過前後のイオンチャンバー内にそれぞれHe50%/N₂50%、Ar15%/N₂85%の混合ガスを流し、入射X線強度(I_0)、透過X線強度(I_1)から吸光度: $\log(I_1/I_0)$ を算出している。**MnNi**、**FeNi**、**CoNi**、**NiNi**、**NiPd**は乾燥アルゴン雰囲気下グローブボックス内で窒化ホウ素(BN; 150 °Cで2時間放置して脱水)を用いて希釈し、ペレット化した。さらにペレット試料をポリエチレン製の袋に乾燥シリカゲルと共に密封した。一方、**MnNi·H₂O**、**FeNi·H₂O**、**CoNi·H₂O**、**NiNi·H₂O**、**NiPd·H₂O**は空气中でBNを用いて希釈し、ペレット化した試料を測定した。図1(b)に測定で用いた**CoNi**および**CoNi·H₂O**のペレット試料を示す。水分子の有無により明確に色が異なっており、測定中の硬X線による色の変化やスペクトルの変化が確認されなかったため、得られたデータは試料由来の本質的なものであることを確認している(他の試料も同様)。金属foil(0価)および酸化物(2価および3価)の参照物質も同時に測定を行なった。得られたデータの解析はすべてAthenaで行った。

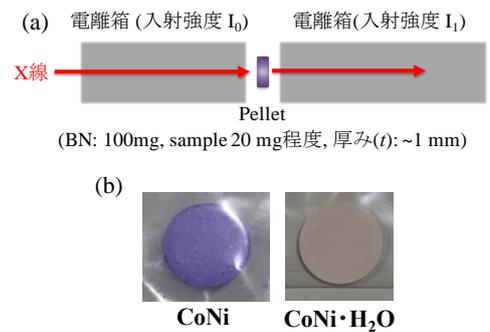


図1 (a) 透過法 XAFS の実験配置、(b) **CoNi** と **CoNi·H₂O** のペレット試料

4. 実験結果と考察

図2に**CoNi**と**CoNi·H₂O**におけるM=CoサイトとNiサイトの吸収端近傍のXAFSスペクトルを示す。主ピーク(white line)は遷移金属イオンの1s → 4pを反映しており、その立ち上がり(edge-jump)は**CoNi·H₂O**がより高エネルギー側に現れていることがわかる。これは水分子の酸素が遷移金属サイトに配位することで安定化したことに由来する。また、そのエネルギー位置はCo²⁺、Co³⁺参照物質の間にあることからCoイオンの価数は概ね2+だと言える。一方、1s → 3d電気四極子遷移を反映するpre-edgeピークが観測され、その強度に水和物依存性が観測された。この強度は局所構造の対称性と相関があり、特にCoサイトが顕著に変化していることから、Coサイトの対称性が**CoNi**と**CoNi·H₂O**で異なることを示唆している。図3にM=Mn, Fe, Co, NiおよびNiPdおよびNiPd·H₂Oに対してそれぞれ観測したpre-edgeピーク強度を示す。水分子によって明らかに値が増加しており、またM=Mn, Fe, CoとM=Ni, NiPd, NiPdで大きな違いがある。先行研究の値^[2]と比較することでM=Mn, Fe, CoのMサイトはT_d対称性、M=Ni, NiPd, NiPdのNiサイトはS_p対称性であることが判明した。これはL_{2,3}端XASの結果を強く支持するものである。

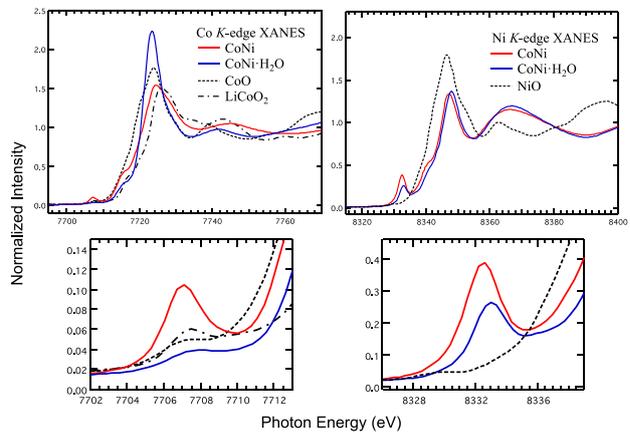


図2 (上段) **CoNi**と**CoNi·H₂O**のCo K-edge, Ni K-edge XANES スペクトル。(下段) **CoNi**と**CoNi·H₂O**のpre-edgeピークの拡大図

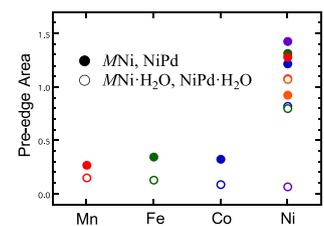


図3 pre-edgeピーク強度の比較。

図4に**MNi**と**MNi·H₂O** (M=Mn, Fe, Co)のMサイトに対するEXAFS振動からフーリエ変換して得られた動径分布関数($R\text{-Im}\chi(k)$ グラフ)を示す。特徴的な3つの成分をいずれも含んでおり、Rの小さなものから順にM-N, M-C, M-Ni間の結合長を反映するものである。これは類似PCP [Fe(py)₂{Ni(CN)₄}]の結果と対応している^[3]。**MNi**より**MNi·H₂O**のRが大きくなっていることがわかり(図4(a))、これは水分子の酸素が配位したことにより平均的なRが増加したことに対応する。**MNi**内ならびに**MNi·H₂O**内で比較(図4(b))するとM=Co, Fe, Mnの順にRが大きくなっていることがわかる。これにより、結晶場効果の大きさはM=Co, Fe, Mnの順に小さくなっていることがわかり、L_{2,3}端XASで得られた結果と強く一致する。

本実験結果をまとめると以下の通りである。

① M サイトの価数はいずれも $2+$

② MNi の $M = Co, Fe, Mn$ サイトは T_d 対称性、 MNi , $NiNi$, $NiPd$ の Ni サイトは S_p 対称性

③ MNi の M サイトの結合長は $M = Co, Fe, Mn$ の順に長くなる。これに起因して、 $M = Co, Fe, Mn$ の順に結晶場効果が小さくなる。

この結果はL端XASによって得られた結果と強く一致し、「ゲート吸着能の発現は M サイトであり、 M サイトの電子状態、局所構造によってその特性が制御される」ことを直接的に示す強力な結果だと言える。

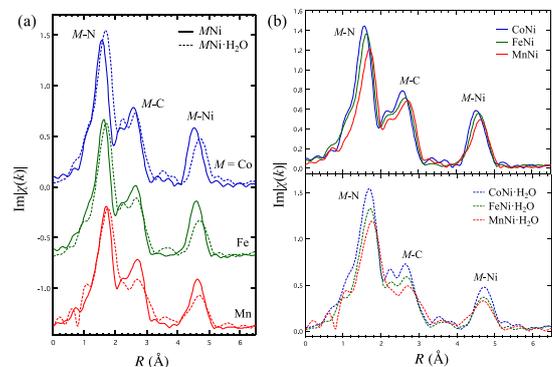


図4 MNi と $MNi \cdot H_2O$ ($M = Mn, Fe, Co$) の M サイトに対する動径分布関数。

5. 今後の課題

これまで我々は室温における M イオンの $L_{2,3}$ 端 XAS スペクトルを立命館大 SR Center BL11 で観測してきた。その結果、 M イオンは局所的な電子状態であると判明し、イオンモデル計算による XAS スペクトルの再現によって $M = Mn, Fe, Co$ は T_d 対称性であると判明した。一方、 $M = Ni$ は S_p 対称性を示唆する結果が得られている。今後補足実験として、配位子が異なる2種類の Ni サイトが存在するため、本課題で測定した $NiPd$ を今後、立命館大 SR Center BL11 で測定する。また、 $CoNi$ と $MnNi$ の固溶体が合成されており、その比率によってゲート吸着能が変化することが知られている。本研究手法によって固溶体におけるゲート吸着能の発現のメカニズムだけに留まらず、錯体分野で長年議論されている「結晶構造と電子状態の因果関係の一般性」についても大きな知見を得られることが期待される。

6. 参考文献

- [1] O. R. Martinez, *et. al.*, *Materials*, **6**, 1452 (2013).
- [2] T. Yamamoto *X-Ray Spectrom.* **37**, 572 (2008).
- [3] J. Okabayashi, *et. al.*, *Inorg. Chim. Acta.* **426**, 142 (2015).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- ① S. Dekura, H. Kobayashi, R. Ikeda, M. Maesato, H. Yoshino, M. Ohba, T. Ishimoto, S. Kawaguchi, Y. Kubota, S. Yoshioka, S. Matsumura, T. Sugiyama, H. Kitagawa, "The Electronic State of Hydrogen in the α -Phase of the Hydrogen-Storage Material $PdH(D)_x$: Does a Chemical Bond Between Palladium and H(D) Exist?" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 9823-9827 (2018). DOI: 10.1002/anie.201805753, Publication Date (Web): 12 Jun. 2018.
- ② 芳野 遼, 友景 成美, 三島 章雄, 越山 友美, 大場 正昭, 「ジアニオンを用いたダブルレイヤー型多孔性磁性体の CO_2 による磁気秩序相変換」, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **71**, 122-124 (2018). Publication Date : 31 May 2018.
- ③ Hisashi Ōkawa, Akio Mishima, Haruka Yoshino, Masaaki Ohba, "Regulation in Long-range Magnetic Ordering in 2-D Honeycomb Network of $(NBu_4)[M^{II}Fe^{III}(ox)_3]$ ($M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni$ and Cu) Family" *Chem. Lett.*, **47**, 444-447 (2018). DOI: 10.1246/cl.171162, Publication Date (Web): 23 Jan. 2018.
- 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-based Complexes with Medicinal Molecules Probed by Soft X-ray Absorption", *J. Phys. Soc. Jpn.*, *JPS*, **86**, 074801/1-5, 2017.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

$[M\{Ni(CN)_4\}]$, $[M(H_2O)_2\{Ni(CN)_4\}] \cdot 4H_2O$, XAFS

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2019年8月)