

新博士紹介

1. 氏名 山神光平 (東京大学 物性研究所)
2. 論文提出大学 大阪大学
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月 2018年3月
5. 題目 Local 3d Electronic States of Strongly Correlated Transition-Metal Oxides and Complexes Probed by High-energy Electron Spectroscopy (高エネルギー電子分光を用いた強相関遷移金属酸化物と錯体の局所 3d 電子状態研究)
6. 使用施設 (ビームライン) SPring-8 BL17SU, BL19LXU, BL27SU, SR Center BL-3, BL-10, BL-11
7. 要旨

本論文は X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) と X 線光電子分光 (Photoemission spectroscopy: PES) を用いて 3d 遷移金属錯体と銅酸化物高温超伝導体の電子状態に関する研究を行なった。本稿では主に XAS を用いた 3d 遷移金属錯体の電子状態研究について報告する。

遷移金属錯体は d 軌道を不完全殻に持つ遷移金属イオンと高い分子設計性を持つ配位子を組み合わせることによりスピントロニクス、単分子磁石、水素生成触媒など様々な興味深い現象を示す。スピントロニクス、生体センサー、ドラッグデリバリーシステム等への応用を目指し、分子/結晶構造の変化から遷移金属イオンの結晶場効果が議論されている。一方、元素特異的な実験手法によるエネルギースケールから電子状態と物性の関連を調べる動きが活発化している。

錯体中の遷移金属イオンの電子状態を議論するため、我々はバルク結晶試料に対する X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) を用いて、入射 X 線の励起光密度 (= 励起光強度 ÷ 光のスポットサイズ) を最適化し、電子/蛍光収量法の同時測定を行うことで X 線照射による劣化を抑えた本質的な XAS スペクトルの観測してきた。以下に本論文で得た成果をまとめる。

成果 1. 医薬分子配位 Co 多核錯体の軟 X 線吸収分光^{1,2)}

金属解毒剤で知られる D-ペニシラミン (D-pen) を用いた Co 錯体は触媒、誘電性などを多様な物性を示す物質群として注目されている。中でも、Co 錯体 $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ と $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$ (PPh_3 : Triphenylphosphine, tdme : 1,1,1-tris[(diphenylphosphino)methyl]ethane) の Co イオンは硫黄、酸素、窒素がそれぞれ 2 つずつ配位した同じ配位環境を持ちながらそれぞれ低スピン (LS)- Co^{3+} 状態、高スピン (HS)- Co^{2+} 状態であると示唆されている。しかし、Co イオンの結晶場効果を含めた元素選択的な電子状態の知見が得ら

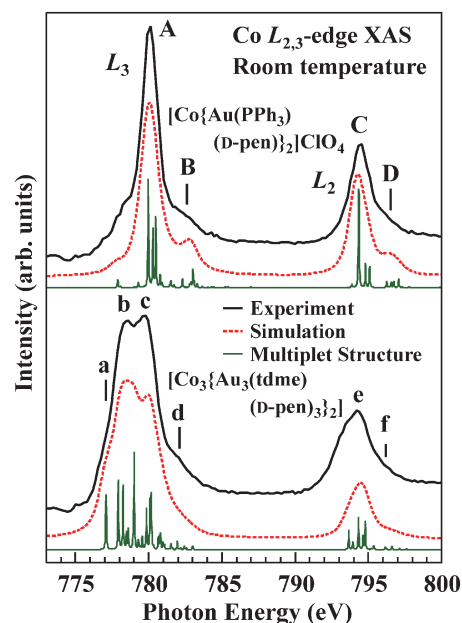


Fig. 1 (Color online) Comparison of experimental and theoretically reproduced spectra for $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ and $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$ with $10Dq=3.0$ eV and 1.0 eV, respectively.

れていないため、XAS を用いて Co イオンの電子状態を探った。

Co $L_{2,3}$ 端 XAS スペクトルを Fig. 1 示す。 CoO_2 (HS- Co^{2+}) や EuCoO_3 (LS- Co^{3+}) と同様に Co イオンは局所的な電子状態であると判明した。そこで、高エネルギー電子分光計算プログラム (Xtals を使用) を用いて O_h 対称性の Co^{2+} (Co^{3+}) イオンモデルに対する XAS スペクトル計算を行い、結晶場分裂幅 ($10Dq$) を見積もった。特徴的な構造を再現するように最適化した結果、 $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ は 3.0 eV、 $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$ は 1.0 eV と断定した。さらに、イオンモデルにおけるスピン転移は $10Dq \sim 2.3$ eV であるため、 $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ 、 $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$ のスピン状態はそれぞれ LS, HS であると結論付けた。この結果は磁化率の結果と対応する。よって、観測された XAS スペクトルおよび得られた結晶場分裂はバルク Co 錯体のバルク電子状態を反映していることを明らかにした。

さらに、 $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ 、 $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$ と同じ配位環境を持つ Co 錯体 $[\text{Co}\{\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2\}]\text{Cl}_2$ (dppe : 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) に注目した。本物質は水素結合、C-H $\cdots \pi$ 相互作用により多量体を形成したカチオン、アニオンがイオン結晶を組む非クーロン力支配型イオン性錯体の一つであり、触媒不活性として知られる LS- Co^{3+} 状態において触媒様反応を室温で示す稀有な物質である。そこで、

XASを用いてCo 3*d* 電子状態の表面/バルク分解観測を行い、触媒様反応の起源を探った。その結果、検出深度として表面敏感な部分電子収量法とバルク敏感な部分蛍光収量法の同時測定によって得られたXASスペクトルを比較すると、表面に触媒活性であるHS-Co²⁺ 状態の存在を観測した。その割合は表面全体の11%であり、HS-Co²⁺ イオンを持つ[Co₃{Au₃(tdme)(D-pen)₃}₂]と同程度の結晶場分裂(10*Dq*~1.0 eV)であることを明らかにした。

成果 2. 硫黄架橋 Ni 錯体の X 線吸収分光^{3,4)}

研究成果1によって金属錯体配位子 {Au₂(dppe)(D-pen)₂}²⁻ は局在的な電子状態を形成することが判明した。Co イオンをNi イオンに置き換えたNi 錯体 [Ni{Au₂(dppe)(D-pen)₂}] も HS-Ni²⁺ の局在的な電子状態を有することが磁化率、可視光吸収の結果から示唆されている。一方、硫黄が六配位したNiⁿ⁺ 錯体 [Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)_n] (*n* = 2, 3, 4, ap₃ : 3-aminopropanethiolate) は分子構造を変えず、化学的性質を示す上で重要なHS-Ni²⁺ (*n* = 2), LS-Ni³⁺ (*n* = 3), LS-Ni⁴⁺ (*n* = 4) の多酸化数状態を持つ珍しい系である。硫黄架橋した遷移金属錯体は水素生成触媒などの物性を示し、段階的な合成による異種金属錯体は単体金属では実現しない新規の物性発現が期待されており、この多酸化数状態のNi イオンの電子状態を抽出することは化学的性質を明らかにする上で重要である。そこでXASによるNi 3*d* 電子状態観測を行なった。

室温におけるNi *L*_{2,3} 端 XAS スペクトルを Fig. 2 に示す。同じHS-Ni²⁺ イオンである[Ni{Au₂(dppe)(D-pen)₂}] と [Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)₂] を比較すると、メイン構造の幅に違いが見られた。特に [Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)₂] はメイン構造から6 eV 高エネルギー側にNi 3*d* 軌道とS 3*p* 軌道間の軌道混成効果の存在を示すサテライト構造を観測した。これは硫黄の配位数によってNi イオンの電子描像が変化することを示している。そこで、*O_h* 対称性の[NiS₆]ⁿ⁻¹² に対して配置間相互作用(CI)を取り入れたクラスターモデルに対するスペクトル計算(XtIs使用)を行い、電荷移動エネルギー: Δ と混成強度: (*pdσ*) を評価した。実験結果を再現するパラメータを Table 1 にまとめる。[Ni{Au₂(dppe)(D-pen)₂}] の (*pdσ*) は0.4 eV と小さいことから、Ni イオンの局在的な電子状

態を反映している。実際、Ni²⁺ イオンモデルによってもXASスペクトルを再現することから、[Ni{Au₂(dppe)(D-pen)₂}] のNi イオンは [Co{Au₂(dppe)(D-pen)₂}]Cl₂ と同様に局在的な電子状態であると言える。一方、[Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)₂] はNi 硫化物のそれと同程度のΔ, (*pdσ*) を持つ。これは電荷移動遷移が観測されている可視光吸収スペクトルの結果と対応しており、[Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)₂] のNi イオンはS イオンと軌道混成していることを示している。

[Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)₃], [Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)₄] は [Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)₂] と比べてサテライト構造を明確に観測した。LS状態に対応する10*Dq* (=3.0 eV) に対するイオンモデル計算によってXASスペクトルを再現しない

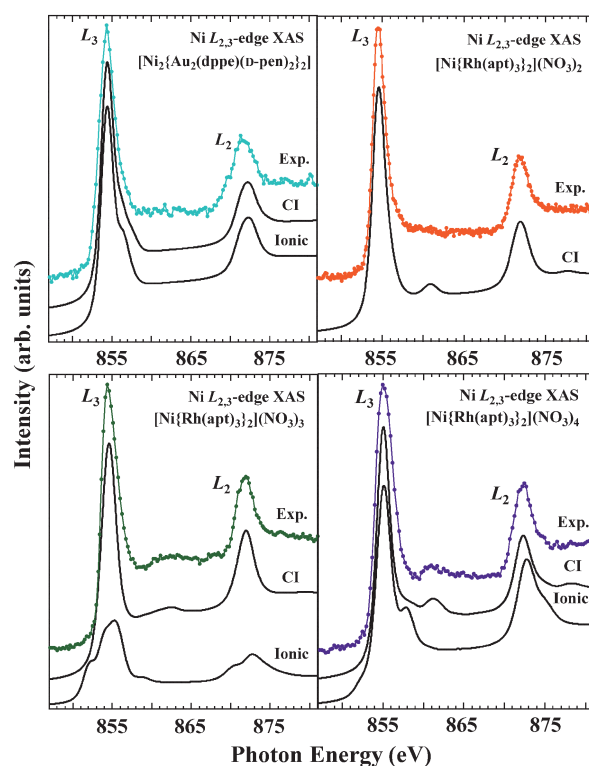


Fig. 2 (Color online) Comparison between the experimental and configuration interaction (CI) cluster-model simulated (black solid lines) Ni *L*_{2,3}-edge XAS spectra for [Ni{Au₂(dppe)(D-pen)₂}] and [Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)_n] at room temperature.

Table 1 Values of Δ, (*pdσ*) in units of eV for the CI cluster-model calculations. The effective 3*d* electron number: *N_d*, the spin state of Ni ions in initial state, and the fraction of *d*¹⁰⁻ⁿ, *d*¹¹⁻ⁿL, and *d*¹²⁻ⁿL² in units of % are determined by the simulated results.

	Δ	(<i>pdσ</i>)	<i>N_d</i>	spin	<i>d</i> ¹⁰⁻ⁿ	<i>d</i> ¹¹⁻ⁿ <u>L</u>	<i>d</i> ¹²⁻ⁿ <u>L</u> ²
[Ni ₂ {Au ₂ (dppe)(D-pen) ₂ } ₂]	3.5	0.4	8.03	HS	96.8	3.2	0.0
[Ni{Rh(ap ₃) ₂ }(NO ₃) _n]							
<i>n</i> = 2	3.5	1.7	8.33	HS	69.0	28.5	2.5
<i>n</i> = 3	1.0	1.8	7.93	LS	28.4	52.2	17.8
<i>n</i> = 4	-4.0	0.9	7.59	LS	4.5	41.6	44.6

ことから、 $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$ と同様に軌道混成効果が存在していると言える。クラスターモデル計算によってXASスペクトルを再現した結果、 $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_3$ は Ni^{3+} 酸化物と比べて大きな($pd\sigma$)を持つことで、 d^8L 電子配置が基底状態として支配的であると判明した。さらに $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_4$ では Δ がミオグロビン中のFeイオン(-1.0 eV)よりも大きな負の値を持つことがわかった。Rh L_3 -edge XASスペクトルによって錯体中のRhイオンの電子状態は変化しないことなどから、 $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_4$ の Ni^{4+} イオンは $[\text{NiS}_6]^{8-}$ のクラスターとして構造が安定化していることを示している。強い電荷移動効果によって構造が安定化される様子は酸化還元反応などの化学的性質の起源を議論する上で重要であると考えられる。

今後の展望

本研究はXASを用いた遷移金属錯体の電子状態研究を遂行してきた。筆者は現在、XASと並行して、共鳴非弾性X線散乱(Resonant inelastic X-ray scattering: RIXS)を用いた遷移金属錯体の以下のテーマについて取り組んでいる。

- ①巨大非線形光学効果を示す擬一次元Ni錯体の磁気励起観測
- ②外場応答型多孔性配位高分子の結晶場基底状態の解明と外場応答制御のダイナミクス観測手法の開発

その他：銅酸化物高温超伝導体の直線偏光X線光電子分光⁵⁾

ホールドープ型の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)に対して、超伝導転移温度と相関があると理論予測されるCu d_{22} 軌道を光電子線二色性から観測した。両者の比較から、LSCOがフェルミ準位近傍に d_{22} 軌道を有していることが判明し、理論予測と対応する。また、LSCOに対して角度分解光電子分光を行なった結果、伝導面間のコヒーレンスによる擬2次元的な電子状態を形成していることが判明し、電気抵抗の異方性を説明できた。

さらに、電子ドープ型の $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に対して、反強磁性の起源と示唆される残留頂点酸素の p_z 軌道とCu d_{22} 軌道の混成状態を光電子線二色性から観測した。Cu 2*p*内殻光電子スペクトルにおいて電子ドープ型特有の非局所遮蔽成分に線二色性を観測し、バンド理論を組み合わせたアンダーソンモデル計算と比較することで、線二色性の起源として残留頂点酸素の存在を示唆する結果が得られた。

参考文献

- 1) K. Yamagami *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 074801 (2017).
- 2) M. Yamada, K. Yamagami *et al.*: Chem. Sci. **8**, 2671 (2017).
- 3) K. Yamagami *et al.*: submitted.
- 4) M. Kouno, K. Yamagami *et al.*: Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 13762 (2017).
- 5) K. Yamagami *et al.*: Physica B **536**, 843 (2018).