

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15580

研究課題名(和文) 光/熱誘起スピントロクロスオーバー錯体の軟X線平衡/非平衡ダイナミクス観測手法の開発

研究課題名(英文) Development of time-resolved x-ray absorption spectroscopy for light and thermal induced spin-crossover complexes

研究代表者

山神 光平 (Yamagami, Kohei)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・分光推進室・テニユアトラック研究員

研究者番号：50823829

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題はスピン/分子/光を組み合わせた複合型デバイスとして最も期待されるスピントロクロスオーバー(SCO)錯体に注目して、軟X線吸収分光を用いた元素選択的な電子状態を明らかにした。Fe系配位高分子に対するXASから、系の共同効果に起因するSCO転移温度以上のFe 3d結晶場分裂の温度変化の観測に成功した。Co系オクタシアノ錯体のXASから、水和物中の水分子がSCO現象に及ぼす影響を明らかにした。低結晶性配位高分子に対するXASから、配位子場による分子吸脱着特性制御の起源を解明した。本課題によって、従来では困難だった局所構造の対称性と電子状態を観測する手法を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題によって、元素別の局所電子状態の視点から、遷移金属錯体の物性の起源を明らかにする研究手法を確立することに成功した。特に、結晶学的手法を用いた探究が困難であると認識されてきた、低結晶性錯体に対する物性起源の取り組みに軟X線分光という新たな分析方法を示せたことに学術的意義を見出している。一方で、遷移金属元素の電子状態を直接、分析できる軟X線吸収分光を汎用的な化学分析手法として、水素生成触媒や単分子磁石など化学的、物理的性質に富む遷移金属錯体の次世代デバイスの開発に不可欠な基盤技術に昇華することができた点に、大きな社会的意義を見出している。

研究成果の概要(英文)：This research project focuses on spin-crossover (SCO) complexes, which are the most promising hybrid spin/molecular/optical devices, and reveals element-selective electronic states using soft X-ray absorption spectroscopy (XAS). From XAS for Fe-based coordination polymers, we succeeded in observing the temperature dependence of the Fe 3d crystal field splitting above the SCO transition temperature due to the joint effect of the system. XAS for Co-based octacyano complexes revealed the effect of water molecules in hydrates on the SCO phenomenon. From XAS of low-crystalline coordination polymers, the origin of the control of molecular adsorption/desorption properties by the ligand field was elucidated. With this assignment, we developed a method to observe the symmetry and electronic structure of the local structure, which has been difficult to do in the past.

研究分野：物性物理学、放射光分光

キーワード：遷移金属錯体 軟X線吸収分光 電子状態 スピントロクロスオーバー 配位子場

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は水素生成触媒や単分子磁石など次世代デバイスの開発・発展において重要な物性を示す物質群である。物性解明において 3d 軌道を不完全殻に持つ遷移金属イオンの電子状態が必要不可欠であり、X 線回折などで導かれた分子/結晶構造の巨視的視点から電子状態がこれまで議論されてきた。しかし、元素特異的な電子状態の直接観測は遷移金属錯体の中では今なお挑戦的課題であり、戦略的な錯体合成の開発において大きな足枷となっている。

本研究で注目するスピנקロスオーバー(SCO)は外場によって遷移金属イオンのスピン状態が変化する現象を指す[図 1]。SCO に伴い遷移金属錯体の磁性、色などが大きく変化するため、光磁性メモリや生体センサー素子としての応用が検討され注目を集めている。分子間相互作用に由来する協同効果が SCO 転移温度およびその振る舞いを特徴づけているが、遷移金属イオンの 3d 電子状態の直接観測は報告されておらず、3d 電子に対する結晶場効果と結晶構造の因果関係が明らかになっていない。

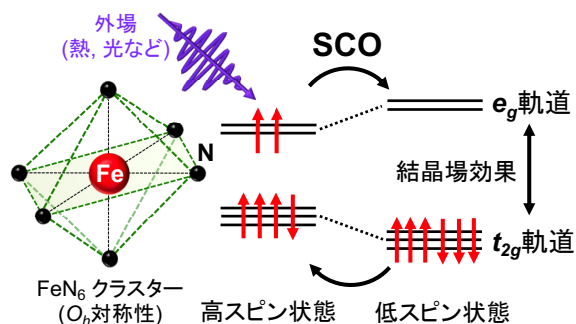


図 1 遷移金属イオンの 3d 軌道準位に対する結晶場分裂で引き起こされるスピנקロスオーバー現象。

## 2. 研究の目的

本研究はスピン/分子/光を組み合わせた複合型デバイスとして最も期待される SCO 錯体に注目して、軟 X 線吸収分光(X-ray absorption spectroscopy: XAS)を用いた電子状態の微視的解明を遂行する。特に、従来では困難だった SCO 現象と密接に関係する結晶場効果の詳細を明らかにし、分子/結晶構造との因果関係を明確化する。

## 3. 研究の方法

本研究で用いる  $L_{2,3}$  端 XAS は軟 X 線によって生成される 2p ホールと 3d 電子間のクーロン相互作用により電子状態を元素特異的に観測できる有効な実験手段である。XAS スペクトルは注目している遷移金属イオンの電荷、スピン、配位環境、結晶場効果の情報を直接獲得でき、エネルギースケールから物性の起源を議論する際、非常に強力である。一方、錯体の多くは絶縁体であるため、軟 X 線照射による試料劣化が本質的な XAS スペクトルの獲得を阻害する問題が存在する。これまで、研究代表者は励起光密度に着目することで、バルク結晶の錯体に対して、バルク由来の本質的な電子状態の観測を室温にて成功し、エネルギースケールから物性の起源を解明してきた。本研究は引き続き、励起光密度に注視し、測定温度に対する本質的な XAS スペクトルを観測する。

## 4. 研究成果

### ① 鉄系配位高分子の熱励起 SCO に関連した電子状態観測

[Fe(pz)<sub>2</sub>{Pt(CN)<sub>4</sub>}] は八面体対称性のもとで窒素と配位した Fe<sup>2+</sup> イオンが熱的な SCO 特性を示す[図 2(a)]。特筆すべきは、六員環の pyrazine (pz) に由来する 3 次元的な結晶構造に由来する強い共同効果により、大きなヒステリシスの存在が磁化率、<sup>57</sup>Fe メスbauer 分光によって観測されている[図 2(b)]。これは、SCO 特性に電子状態と構造の競合があることを示唆しているが、Fe<sup>2+</sup> イオンの 3d 電子状態に関する直接的な観測は実施されていない。そこで、Fe  $L_{2,3}$  端 XAS の温度依存性を調べることで、熱的な SCO と関連する電子状態の温度変化を調べた。

実験は立命館大学 SR Center の BL11, SAGA-LS の BL12, そして UVSOR の BL4B で

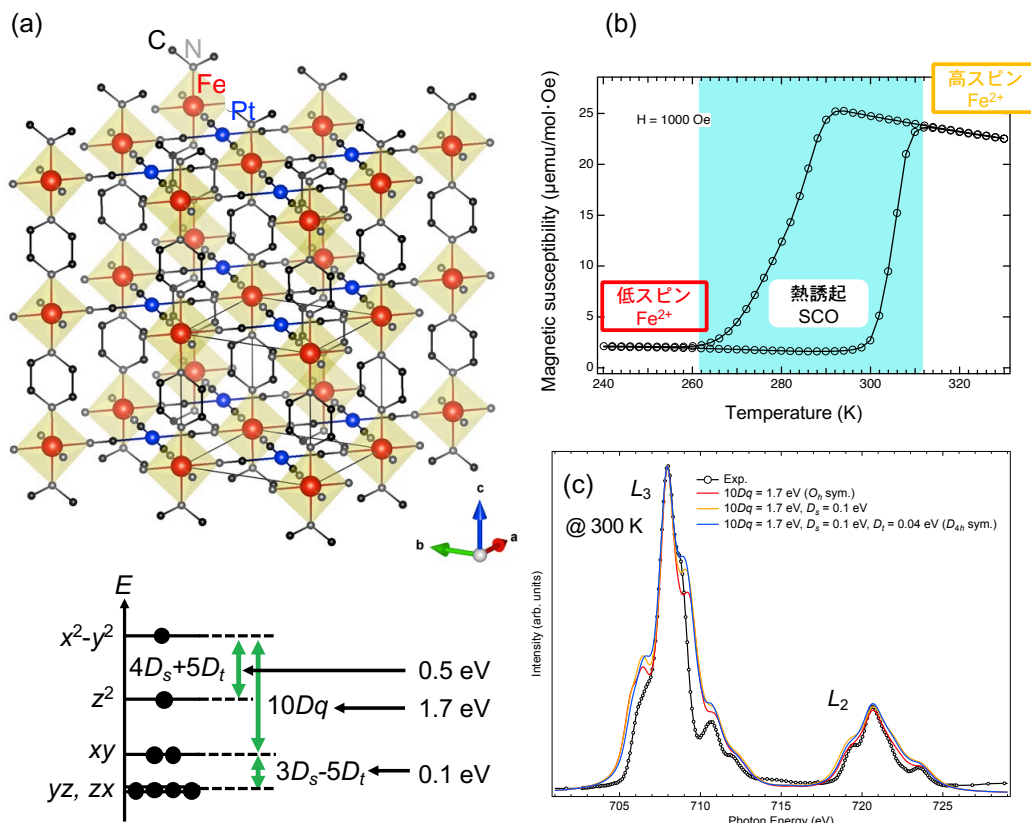


図 2 (a)  $[\text{Fe}(\text{pz})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  の結晶構造。(b) 磁化率の温度依存性。260 K から 310 K にかけてヒステリシスが確認できる。(c) 高スピン状態の 300 K に対する Fe  $L_{2,3}$  端 XAS スペクトルと  $\text{Fe}^{2+}$  イオン模型を想定したスペクトル計算の比較。青実線が八面体対称性を想定した結果であり、解析から得られた  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの 3d 軌道結晶場準位を左下に示す。

行い、低温 240 K から高温 320 K の温度間で、試料劣化の評価を行った。配位子場の定量分析が可能な全電子収量法 (TEY mode) で測定した 300 K における Fe  $L_{2,3}$  端 XAS スペクトルを図 2(c) に示す。複数のピークが見られる複雑なスペクトル形状は窒素配位子との軌道混成が小さい  $\text{Fe}^{2+}$  イオンであることを反映している。そこで、八面体対称性に存在する高スピン状態の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを想定したスペクトル計算を実施した。その結果、結晶  $c$  軸上の窒素方向に分布する  $d_{z^2}$  軌道のエネルギーが  $ab$  面内の窒素方向に分布する  $d_{x^2-y^2}$  軌道よりもエネルギー的に安定であることを突き止めた。これは、構造異方性の低い Fe-N の結合距離からは想像できない、大きな違いであることが判明し、結晶場分裂はスピントスオーバーのヒステリシスの存在に欠かせないことを分光的に示している。次に温度依存性を調べることで、分光スペクトルのヒステリシスの観測を試みた。図 3(a) はバルク敏感な電子状態を観測する部分蛍光収量法 (PFY mode) で測定した、Fe  $L_{2,3}$  端 XAS スペクトルである。最低温 240 K と最高温 320 K における  $\text{Fe}^{2+}$  イオンは低スピン状態 (LS,  $S = 0$ ) と高スピン状態 (HS,  $S = 2$ ) が実現されており、降温/昇温過程途中の温度領域は連続的なスペクトル変化を観測した。最低温 240 K と最高温 320 K における XAS スペクトルを線型結合によって得られるフィッティングスペクトルは実験スペクトルを再現できることから、系内の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンは LS 状態と HS 状態の 2 種類のみ存在していることが明らかになった [図 3(b)]。さらに、フィッティング結果から得られた LS 状態と HS 状態の割合を温度の関数としてプロットした結果、磁化率で得られているヒステリシスはより高温側で現れていることが判明した [図 3(c)]。観測している XAS スペクトルは局所的な電子状態を観測している一方、磁化率は系全体の変化を反映しているため、この転移温度の違いは共同効果の大きさに関係していると示唆される。

## ② オクタシアノ型 Co 錯体の熱励起スピントスオーバーに関連した電子状態観測

$\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  は配位アシンメトリーな八面体対称性に配位した Co イオンが熱的な SCO 特性を示す [図 4(a)]。赤外分光と磁化率から、W サイトからの電

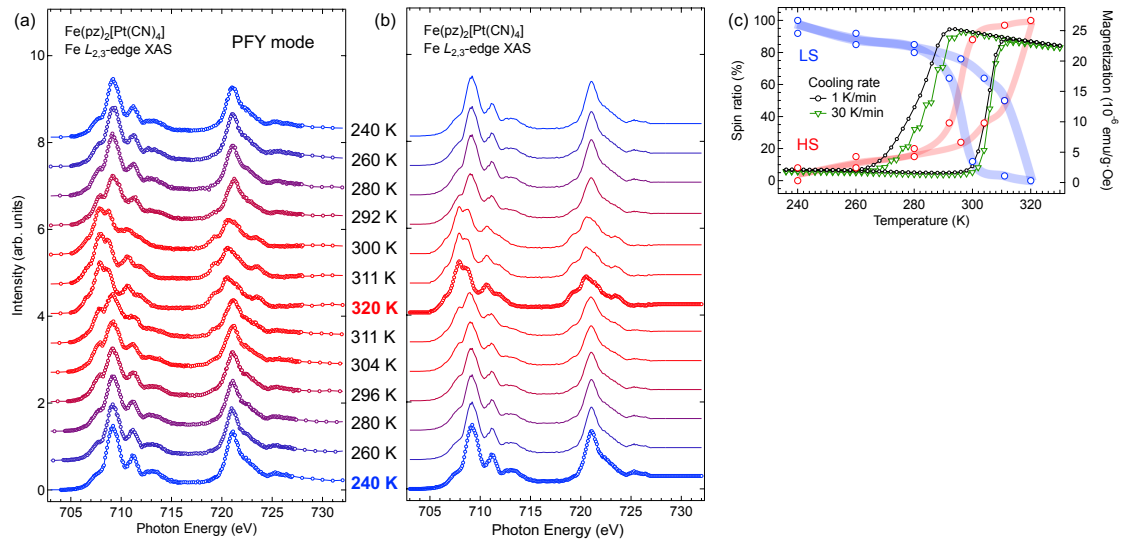


図 3 (a)  $[\text{Fe}(\text{pz})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  の  $\text{Fe } L_{2,3}$  端 XAS スペクトルの温度依存性。(b) 最低温 240 K と最高温 320 K における XAS スペクトルを線型結合によって得られるフィッティングスペクトル。(c) 低スピン/高いスピン状態の割合の温度依存性。磁化率の温度依存性および冷却時間依存性の結果も合わせて示す。

荷移動効果による  $\text{Co } 3d$  電子状態の変化に由来すると示唆しているが、 $\text{Co}$  サイトの  $d$  電子状態は未解明である。そこで、 $\text{Co } L_{2,3}$  端 XAS を用いて、 $3d$  電子状態を観測することで  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の熱的 SCO の特徴を抜き出し、 $[\text{Fe}(\text{pz})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  のそれと比較した。

実験はあいちシンクロトロン光センター BL7U で行った。 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{Co}$  イオンの HS 状態と LS 状態に応じて、室温では赤色、低温では青色を呈する[図 4(b)]。しかし、XAS 測定で行うために必要な真空中では、低温 8 K から SCO 転移を跨いだ高温 300 K にかけて、色の変化は見られなかった。この様子は  $\text{Co } L_{2,3}$  端 XAS スペクトル形状に温度依存性が見られなかったことから確認することができた。この原因は水和物を成すために必要な水分子が真空中で放出され、系が無水和物状態になってしまったことが考えられる。実験事実として、水分子の量( $n$ )が小さいほど、熱的 SCO 特性が失われていく様子が報告されている。

そこで、真空中でも水分子を確保し、X 線分光測定で重要な試料の導電性を担保するために、グラフェンを用いた表面被膜を検討した。これは、グラフェンを構成する炭素間距離は最大 1.42 Å であり、水分子の短手方向の 2.83 Å と比べて短いため、真空による自然脱水を抑制することができると期待できる。図 4(d)にその作製方法手順を示す。従来法と比べて、1. 加熱しない、2. 水溶液中で行う、3. 安価かつ簡易に行える、といった利点が挙げられる。特に 1. は水和物試料を脱水させない上で重要である。これによって作製した試料を真空中に導入し、温度変化による色の変化を観察した。その結果、温度による色の変化を観測できなかった。その原因として、グラフェン内にある点欠陥や凸凹な試料面上による線欠陥、力学的なシートの破れが存在し、そこから脱水してしまったことが考えられる。今後、He ガスを用いた大気圧下での  $L_{2,3}$  端 XAS 測定を検討していく。

### ③ 低結晶性遷移金属配位高分子の配位子場による分子吸脱着特性制御の起源解明

$[M\{T(\text{CN})_4\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ;  $T = \text{Ni, Pd}$ ) は  $[M\{T(\text{CN})_4\}]$  の 2 次元シートが水分子との配位結合と水分子間の水素結合によって積層した結晶構造を持つ[図 5(a)]。その無水和物  $[M\{T(\text{CN})_4\}]$  は窒素配位した  $M^{2+}$  イオンに依存する水分子の吸脱着特性を示すが、アモルファス金属有機構造体ゆえに結晶学的手法による構造物性の議論が困難である。しかし、常磁性スピンの情報から、その特性を制御する遷移金属サイトの局所構造は、 $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  と  $[\text{Ni}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}]$  は平面配位 ( $S_p$ )、 $[\text{Mn}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  と  $[\text{Fe}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  と  $[\text{Co}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  は四面体配位 ( $T_d$ ) としてそれぞれ保存されることが予想されていた[図

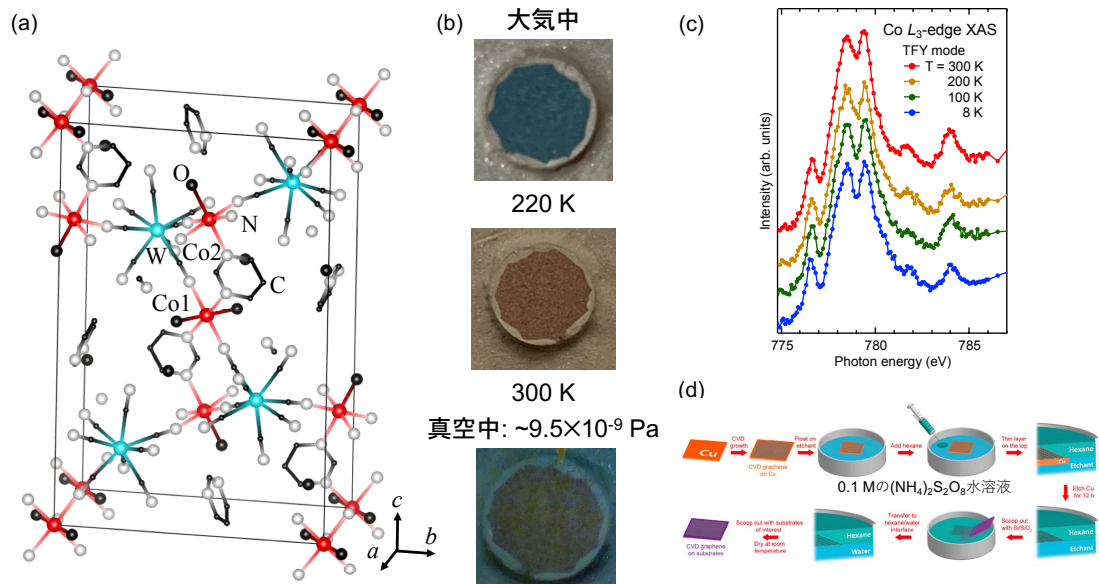


図 4 (a)  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 (b) 大気中と真空中における  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  粉末の温度による色の変化。真空中では 8 K の温度で観察した。(c) Co  $L_3$  端 XAS スペクトルの温度依存性。バルクの電子状態を反映する全蛍光収量法 (TFY) で測定を行った。(d) グラフェンを用いた表面被膜法。CVD 法で作製された Cu 箔上のグラフェンを 0.1 M のペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液とヘキサンとの界面に浸し、Cu 箔を溶かす。その後、水とヘキサンの界面でグラフェン表面を洗浄し、 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のペレットで掬い取るように、ペレット表面にグラフェンを覆い被せる。

5(b)]. そこで、研究代表者は、 $M[\text{T}(\text{CN})_4]$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{T} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) に埋もれた遷移金属イオンの電子状態を、 $L_{2,3}$  端 XAS と  $K(1s \rightarrow 4p)$  吸収端 XAS を組み合わせることで調べた。その結果、 $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  と  $[\text{Ni}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}]$  は  $S_p$ 、 $[\text{Mn}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  と  $[\text{Fe}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  と  $[\text{Co}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  は  $T_d$  の対称性を保持していることを実験的に捉えることに成功した。加えて、多電子間相互作用を考慮した配位子場理論を  $M^{2+}$  イオンに適用することで、電荷移動効果や結晶場分裂によってエネルギー的に安定化した、 $M^{2+}$  イオンの  $d_{22}$  軌道準位が  $M[\text{T}(\text{CN})_4]$  の水分子吸脱着特性を特徴づける重要な因子であることを突き止めた[図 5(c)]。

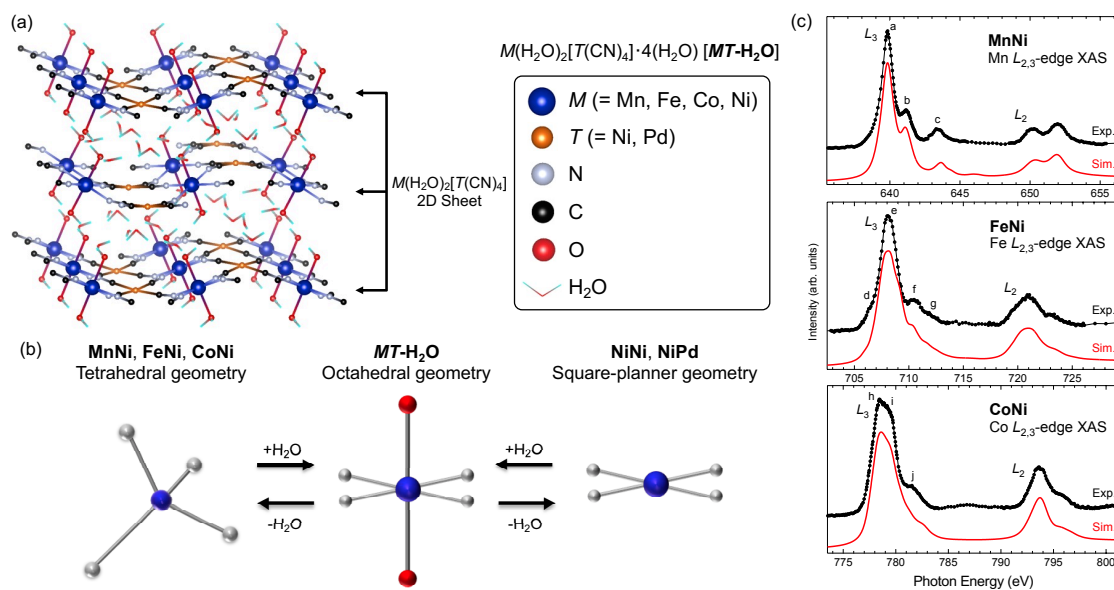


図 5 (a)  $[M\{\text{T}(\text{CN})_4\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{T} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) の結晶構造 (b) 水合物と無水物内における、窒素配位した  $M^{2+}$  イオンの局所対称性。(c)  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  に対する  $L_{2,3}$  端 XAS スペクトルと配位子場理論によって再現した計算スペクトルの比較。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshino Haruka, Yamagami Kohei, Wadati Hiroki, Yamagishi Hirona, Setoyama Hiroyuki, Shimoda Sayuri, Mishima Akio, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Coordination Geometry Changes in Amorphous Cyanide-Bridged Metal Organic Frameworks upon Water Adsorption	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3338-3344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kohei Yamagami, Haruka Yoshino, Hirona Yamagishi, Hiroyuki Setoyama, Arata Tanaka, Ryo Ohtani, Masaaki Ohba and Hiroki Wadati	4. 巻 24
2. 論文標題 The ligand field in low-crystallinity metal-organic frameworks investigated by soft X-ray core-level absorption spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 16680-16686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp01415g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Yamagami, Y. Fujisawa, M. Pardo-Almanza, B. R. M. Smith, K. Sumida, Y. Takeda, and Y. Okada	4. 巻 106
2. 論文標題 Enhanced d-p hybridization intertwined with anomalous ground state formation in the van der Waals itinerant magnet Fe <sub>5</sub> GeTe <sub>2</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW B	6. 最初と最後の頁 045137/1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.106.045137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yosuke Fukuda, Nobuto Yoshinari, Kohei Yamagami and Takumi Konno	4. 巻 57
2. 論文標題 Transformations of empty CuI core to CuI CuI <sub>10</sub> I422 and Cu <sub>6</sub> S cores via oxide and sulfide insertions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communication	6. 最初と最後の頁 5386-5389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc01572a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計9件(うち招待講演 1件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 山神 光平, 芳野 遼, 山岸 弘奈, 瀬戸山 寛之, 田中 新, 大谷 亮, 大場 正昭, 和達 大樹
2. 発表標題 軟X線内殻吸収分光を用いた低結晶性MOFの配位子場分析
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山神 光平, 芳野 遼, 大場 正昭
2. 発表標題 光電子分光法を用いたスピנקロスオーバー錯体[Fe(pz){Pt(CN) <sub>4</sub> }]の電子状態分析
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山神 光平, 石井 賢司, 山本 航平, 岡本 淳, Di-Jing Huang, 山岸 弘奈, 井口 弘章, 高石 慎也, 山下 正廣, 和達 大樹
2. 発表標題 軟X線吸収と共鳴非弾性軟X線散乱を用いた擬一次元ニッケル錯体の電子状態探索
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山神 光平, 石井 賢司, 山本 航平, 岡本 淳, Di-Jing Huang, 山岸 弘奈, 井口 弘章, 高石 慎也, 山下 正廣, 和達 大樹
2. 発表標題 共鳴非弾性軟X線散乱を用いた八口ゲン架橋ニッケル錯体[Ni(chxn) <sub>2</sub> Br] <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> の磁気励起分散
3. 学会等名 日本物理学会第76回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kohei Yamagami
2. 発表標題 Investigation of elemental-selective electronic states for transition-metal complexes in solids probed by X-ray absorption fine structure
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山神 光平, 芳野 遼, 山岸 弘奈, 田中 新, 大場 正昭, 和達 大樹
2. 発表標題 軟X線吸収分光を用いたアモルファス配位高分子の局所電子状態観測
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山神 光平, 芳野 遼, 山岸 弘奈, 田中 新, 大場 正昭, 和達 大樹
2. 発表標題 X線吸収分光を用いたアモルファス配位高分子[M{Ni(CN) <sub>4</sub> }] (M = Mn, Fe, Co, Ni)の局所3d電子状態研究
3. 学会等名 日本物理学会第75回秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 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
3. 学会等名 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
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 K. Yamagami, K. Yamanaka, T. Yaji, A. Tanaka, S. Imada, M. Kouno, N. Yoshinari, T. Konno, A. Sekiyama
2. 発表標題 Local 3d electronic states of sulfur-coordinating Ni complexes probed by soft X-ray absorption spectroscopy
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electrons Systems 2019 (SCES19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap <a href="https://researchmap.jp/Yamagami_kohei">https://researchmap.jp/Yamagami_kohei</a> 研究者HP <a href="https://yamagamikohei.wixsite.com/introductionsite">https://yamagamikohei.wixsite.com/introductionsite</a> ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0001-6997-6157">https://orcid.org/0000-0001-6997-6157</a>
--

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------