

論文内容の要旨

論文題目 Structural changes of transition metal complexes studied by conventional and light-modulated X-ray absorption spectroscopy

(従来法、および光変調法を用いた X 線吸収分光法による遷移金属錯体の構造変化の研究)

氏名 岡本 薫

1. 序

ある種の遷移金属錯体では、光励起や熱、酸化などにより、興味深い挙動を示すものがある。これに伴う電子状態や構造の変化についての知見は、機構解明の上でも重要な情報である。試料の形態によらず電子状態・局所構造を元素選択的に直接得ることのできる X 線吸収微細構造(XAFS)分光法がこのような系に適用できれば極めて有効である。私は博士課程において、可視光励起によって生じる準安定励起状態の XAFS スペクトルを得る手法として光変調 XAFS 分光法を開発し、その適用可能性を検討した。また、XAFS 法によって光合成のモデル化合物として注目されている酸素架橋ルテニウム二核錯体の高酸化状態における局所構造解析を行った。

2. 光変調 XAFS 分光法の開発とその適用可能性の検討

目的 光励起によって引き起こされる動的過程追跡手法としての XAFS 分光法は、近年エネルギー分散型 XAFS や高速 XAFS の分野で大きな進歩を遂げているものの、未だ発展途上にある。その理由として、吸収端位置が元素の種類によって決まるため、基底状態と励起状態のスペクトルが大きく重畳し、分離が困難であることが挙げられる。光変調法は、励起光に変調を与え、それに同期する吸収強度の変化分をロックインアンプで取り出すことによって差スペクトルを得る方法である。本研究では、光変調法を XAFS に適用し、通常のビームラインで比較的簡便な装置を用いて光励起に伴うスペクトル変化を得ることを目的とした。

実験 蛍光 X 線収量法による光変調 XAFS 測定の設定アップの模式図を図 1 に示す。X 線は I_0 チェンバーを通過後試料に導入し、照射に伴って発生した蛍光 X 線を Lytle 電離箱によって検出した。検出器からの信号をアンプによって増幅後分割して、ひとつは通常の I シグナルとし、もうひとつはロックインアンプに入力して可視光に変調をかけている光学チョッパーからの参照信号に同

期する成分のみを取り出した。これを V/F コンバータ、カウンターを経由して PC に取り込み、光変調 XAFS スペクトルを得ることができた。可視光源には Xe ランプ(350–700 nm, ~1 W)および Nd 添加固体レーザー(532 nm, 50 mW)を用いた。

得られるシグナルは非常に小さく、ノイズを取り除く種々の工夫を必要とした。まず検出器を防音効果のある箱に入れ、精密ラボジャッキとシリコーンゴム製の防振台に載せることで、音響ノイズと実験ステージからの振動ノイズを防いだ。また、アンプとの間の信号ケーブルにも低ノイズのものを用いた。さらに、X 線の分光器が動いてから信号系が安定するまでにある程度の時間がかかることがわかったため、カウンターを外部回路によって制御し、エネルギーを変えてから一定時間待つて計測を開始するようにした。これらの工夫によって、ノイズを大きく減らし、比較的短時間で光変調 XAFS スペクトルを測定することができるようになった。

Fe,Co-K XAFS の測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設(KEK-PF) BL-7C,9A,12C、および高輝度光科学研究センター大型放射光施設(SPring-8) BL01B1 にて、透過法および蛍光 X 線収量法により行った。試料としては大きなスペクトル変化が期待される光および熱誘起スピン転移錯体二種を用い、低温低スピン相が光照射により高スピン状態へトラップされる現象を観測した。得られたスペクトルはすべて I_0 で割った後、光変調 XAFS スペクトルについてはさらにロックインアンプでの増幅分を考慮した上で、エッジジャンプを 1 として規格化した。**結果と考察** 図 2 に、 $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2-pic=2-aminomethylpyridine) の Fe-K XANES および光変調 XANES スペクトルを示す。上段の連続光照射下のスペクトルから予想されるものと同様の変

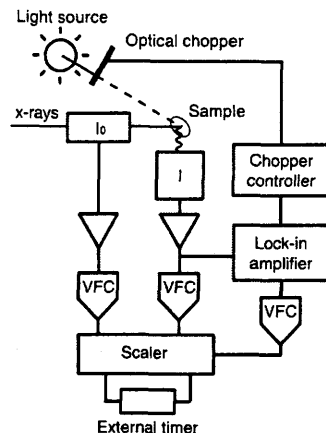


図 1. 光変調 XAFS 測定セットアップ。

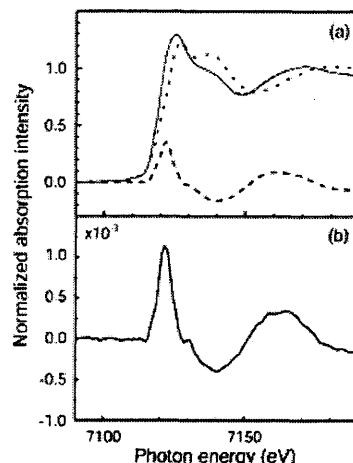


図 2. (上) 30 K で測定した $\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の暗時(実線)および光照射時(破線)の Fe-K XANES スペクトルと、その差分(点線)。(下) 同じ温度で測定した光変調 XANES スペクトル。変調周波数 5.2 Hz。

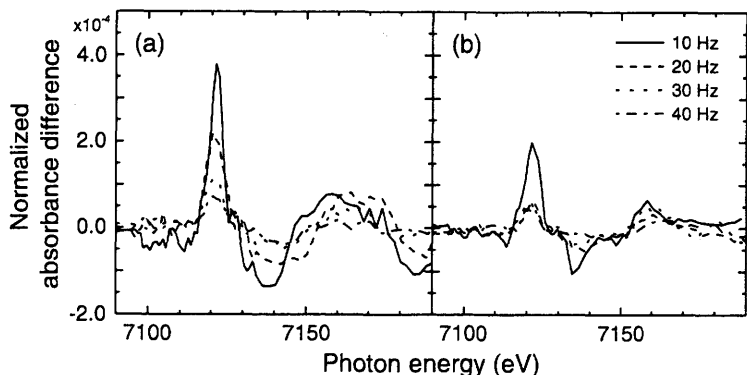


図 3. $\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の(a) 30, (b) 60 K における Fe-K XANES スペクトルの変調周波数依存性。高速 Lytle 電離箱を使用している。

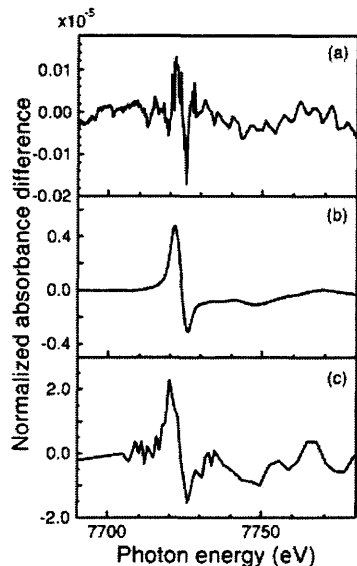


図 4. CoFe プルシアンブルー-Co-K XANES の光励起によるスペクトル変化。(a) 30 K および(b) 100 K で暗時と連続光照射時のスペクトルの差分をとったもの。(c) 光変調法(100 K、変調周波数 4.2 Hz)によるもの。

化を、下段に示すように光変調法によっても得ることができている。この変化は吸収端近傍だけでなく、EXAFS 領域にまでわたって見られ、微小な変化でも光変調 XAFS 分光法により観測が可能であることを示している。図 3 に、レーザーを光源とし、光変調 XANES スペクトルの温度/変調周波数依存性を示す。変調周波数を速くしていくと、30 K では光変調 XANES スペクトルの強度が減少していくのに対し、60 K では 20 Hz 以上で変化がなく、速度の違う 2 つの成分が存在することを示唆している。この試料では、光照射によるスピン転移の原因として光と熱の両方があるため、60 K で見られる遅い成分は加熱に伴う熱転移、速い成分は光転移であると考えられる。光変調 XAFS 法により、これまで光照射下での XAFS 測定で常に問題になっていた試料温度の上昇に伴うスペクトル変化を分離できるだけでなく、緩和速度の異なる複数の成分も分離することが可能となった。

図 4 に、プルシアンブルー類縁体 $K_{0.4}Co_{1.3}[Fe(CN)_6] \cdot 4.2H_2O$ の Co-K 光変調 XANES スペクトル、および連続光照射下で測定した XANES スペクトルの差分を取ったものを示す。低温では光照射による高スピン状態の寿命が長く、連続光照射によりきれいな差スペクトルを得ることができるが、試料温度を上げると寿命が短くなり、差スペクトルの形状は規格化の仕方に大きく依存する。それと比べると光変調 XANES スペクトルは期待される形状をよく再現しており、数%程度の変化しかないようなものに対しては光変調法の方が有用であると言える。

現在のノイズレベルはプリアンプのあとで数十 μV あり、これは先の CoFe プルシアンブルーの光変調スペクトルと同程度である。このため、位相や振幅に含まれる誤差が大きく、定量的な評価をするまでに至っていない。今後、ノイズをさらに軽減することが大きな課題であるが、位相シフトや振幅の変調周波数依存性を利用した新しい物性測定の可能性も検討していくべきだろう。

3. 酸素架橋ルテニウム二核錯体の高酸化状態における局所構造解析

目的 光合成において、水を光化学的に酸化して酸素と 4 個の電子を生成する機能を司るサイトが O 架橋 Mn_4 錯体であることは古くから知られていたが、その構造はつい最近明らかになったばかりで、反応機構の詳細は未だ解明されていない。そこで多くのモデル錯体についての研究が行われてきたが、構造と機能の両面において類似性を持っている錯体は非常に稀である。そのような錯体のひとつ、 $[Ru(bpy)_2(H_2O)]_2O^{4+}$ (図 5) は、2 つの Ru が共に 3 価の状態から段階的に酸化を受け、4 個の電子が取り去られたところで水を酸化して O_2 を生じ元に戻るということが知られている。この反応の過程を追跡することは、光合成機構の解明だけでなく、触媒や太陽電池などの開発にも非常に重要である。しかし、高酸化状態の構造情報はラマン分光の結果のみに限られ、特に Ru-O-Ru の結合角は、反応が分子内・分子間のどちらで起こるのかを決める要素であるにも関わらず明らかになっていない。本研究では、XAFS 分光法により高酸化状態の Ru 周辺の局所構造についての知見を得ることを目的とした。

実験 Ru-K XAFS 測定は KEK-PF BL-10B および SPring-8 BL01B1 にて、透過法と Lytle 電離箱による蛍光 X 線収量法により行った。高酸化試料は $Ce^{IV}(NH_4)_2(NO_3)_6$ により調製した。

結果 図 5 に各酸化段階の Ru-K XANES を示す。原料の [3,3] (数字は 2 つの Ru の酸化数を示す) から [3,4]、さらに高酸化状態へと、約 1 eV ずつ吸収端が高エネルギー側にシフトしているものの、スペクトル形状はよく似ており、酸化された状態でも正八面体型の配位構造には大きな変化が生じていないことを示唆している。その一方で、高酸化状態では 22100 eV 付近の肩構造がやや強い。こ

これはラマン分光の予想通り、距離の短い Ru=O 結合が生成し、若干対称性が低くなっていることに由来すると思われる。

図 6 にこれら 3 試料の粉末の EXAFS フーリエ変換を示す。1~2 Å 付近にあるのが Ru と第 1 配位の N/O、3.3 Å 付近に強く出ているのが Ru-O-Ru 由来のピークである。後者のピークを比較すると、[3,4] は [3,3] よりも強い振幅を持っている。これは、結晶構造解析で示されたように、1 電子酸化により Ru-O-Ru 角が広がって直線に近づいていることに対応している。このピークは高酸化試料でも強い振幅を保っていることから、同様にほぼ直線の架橋構造を持っていると考えられる。カーブフィッティングにより求められた高酸化状態の Ru-O-Ru 距離は 3.69 Å で、[3,4] と同程度であることがわかった。一方、Ru-O-Ru 角度の解析では R-factor による比較が難しいため、配位数が正しい値 1.0 になる角度を求める方法を採用した。その結果 (図 7) [3,3],[3,4],高酸化状態それぞれ 165°,170°,169°となり、[3,3],[3,4]の値がいずれも結晶構造解析の結果とよく一致していることから、高酸化状態の 169°という値も信頼できると考えられる。これから、高酸化状態においても直線構造が保たれていることが明らかになった。

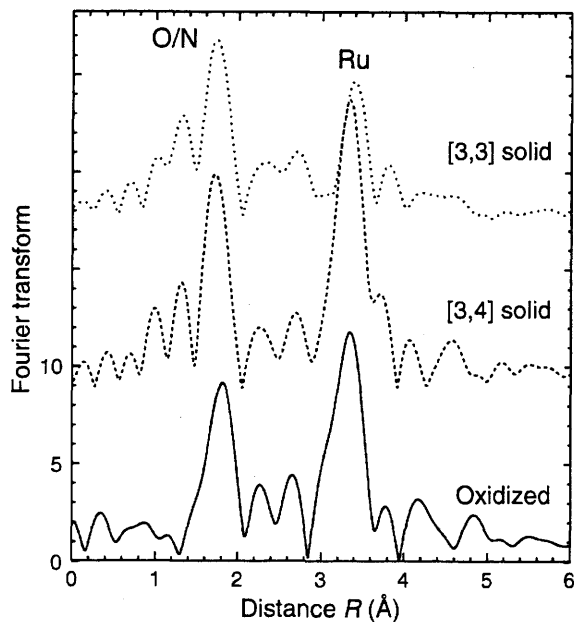


図 6. Ru₂O 錯体の各酸化状態における Ru-K EXAFS フーリエ変換。

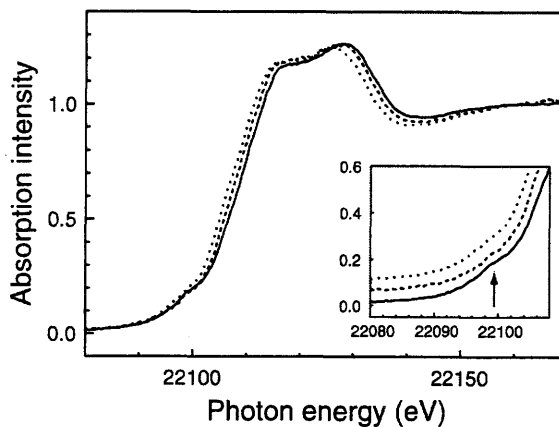
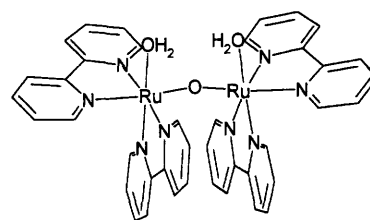


図 5. (上) Ru₂O 錯体の構造。(下) Ru-K XANES スペクトル。2つの Ru が共に 3 価の原料錯体 [3,3] (点線) 1 当量の酸化剤を加えたもの [3,4] (破線) および高酸化状態の沈殿 (実線)。挿入図は吸収端前の部分を拡大したもので、見やすいように上下をずらしてある。

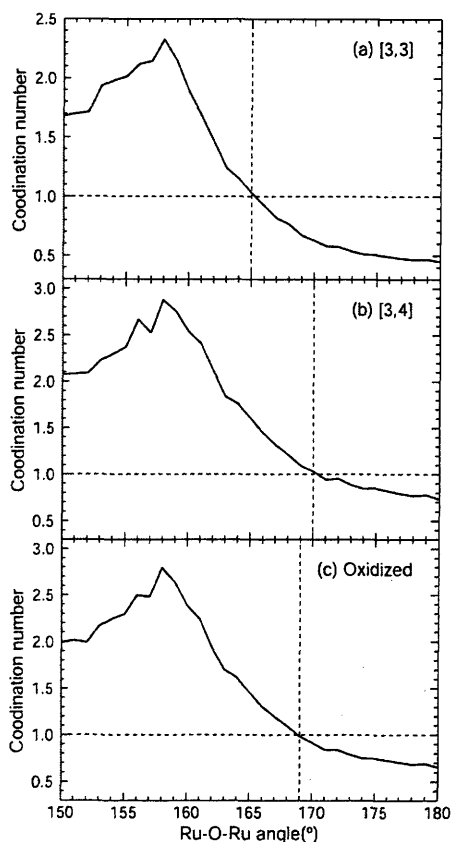


図 7. (a) 原料錯体、(b) 一電子酸化された状態、(c) 高酸化状態のカーブフィッティングにより得られた配位数の結合角依存性。配位数が 1.0 になるところが正しい結合角であると言える。