

XANES 解析によるヘテロ Ln-Pt 錯体の電子状態探査

Electronic States of Heterometallic Ln-Pt Complexes Analyzed by XANES

吉田健文^{1*}, 阿部仁², 山下正廣³

¹物質・材料研究機構, 電子機能高分子グループ 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³東北大学大学院理学研究科化学専攻, 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

Takefumi YOSHIDA^{1*}, Hitoshi ABE² and Masahiro YAMASHITA³

¹Electronic Functional Macromolecules Group, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0044, Japan.

²Institute of Materials Structure Science, Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aza-Aoba, Aramaki, Sendai 980-8578, Japan.

1 はじめに

ランタノイド (Ln) 錯体は、それ自体が強い磁気的異方性を有し、単分子磁石としてふるまうことから、単分子メモリへの応用が期待され、盛んに物質開発がなされてきた。この単分子磁石としての挙動は f 軌道電子に起因するが、従来の有機配位子では f 軌道に直接アクセスすることは困難であった。これまで私は、Pt イオンを配位子として用い、比較的強い Ln-Pt 相互作用による Ln イオンの物性への影響を検討してきた。¹本研究では、特に X 線吸収分光法を用い Pt イオンの電子状態について検討した。²

2 実験

チオ酢酸カリウムと塩化白金酸カリウム水溶液に塩化エルビウムもしくは塩化ホルミウムを加え、Ln-Pt 錯体 (Ln = Ho(**1**), Er(**2**)) を得た。これらの粉末サンプルを 4 mm φ のペレットに形成し、PF BL-9A で X 線吸収分光測定を行った。また、理論計算により、Ln-Pt 間の相互作用についても考察した。

3 結果および考察

理論計算より、Pt の局在軌道が Ln 方向に広がり、Pt の電子が Ln 方向に分極していることが示唆された。²

Pt L₃ 端における **1**, **2** の X 線吸収分光の結果を Fig 1 に示す。塩化白金 (II) の吸収端のピーク位置が 11565 eV であったのに対し、**1**, **2** のピーク位置は 11566.5 eV 及び 11567 eV であった。一般的に Pt(II) と Pt(IV) でピーク位置が 1 eV 程度差がある³ことを鑑み、**1**, **2** の Pt イオンは形式電荷である二価より高い酸化状態にあると考えられる。これは理論計算の結果に示された、Pt の電子が Ln 方向に分極したことに起因すると考えられる。

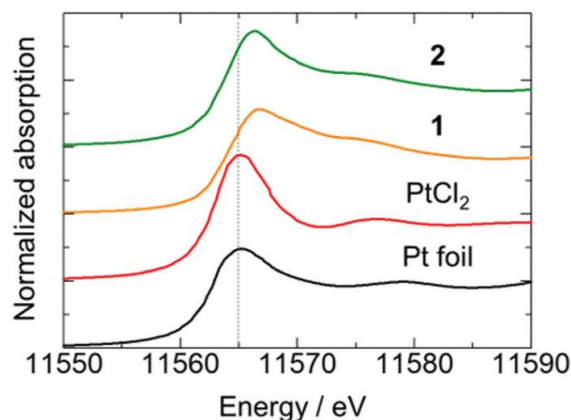


Fig 1. X-ray absorption near edge structures of **1**, **2** and standard sample; Pt-L₃-edge, black: Pt foil; red: PtCl₂; orange: **1**; green: **2**. Copyright (2019) Royal Society of Chemistry.²

4 まとめ

本研究では、Ln イオンとの相互作用に起因する Pt イオンの電子の分極を理論計算により明らかにし、その現象が実験的に Pt の吸収端のシフトとして観測されることを明らかにした。

謝辞

M. Yamashita acknowledges the support by the 111 project (B18030) from China.

参考文献

- [1] T. Yoshida et al., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4551–4556; T. Yoshida et al., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10527–10531.
- [2] T. Yoshida et al., *Dalton Trans.* **2019**, 10.1039/C8DT03338B.
- [3] K. Tanaka and N. Watanabe, *PLoS One*, **2015**, *10*, e0127417.

*YOSHIDA.Takefumi@nims.go.jp