

軟 X 線吸収分光を用いたニトロプルシド化合物の電子状態解析 An Electronic-Structure Analysis of Nitroprusside Compound Using X-ray Absorption Spectroscopy

難波優輔¹, 朝倉大輔^{1,*}, 大久保将史¹, 細野英司¹, 周豪慎¹, 岡田耕三², 雨宮健太³

¹産業技術総合研究所, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二

²岡山大学大学院自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

³放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yusuke Nanba¹, Daisuke Asakura^{1,*}, Masashi Okubo¹, Eiji Hosono¹, Haoshen Zhou¹, Kozo Okada²,
and Kenta Amemiya³

¹Natioanl Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8568, Japan

²Okayama University, 3-1-1 Tsushimanaka, Kita-ku, Okayama, 700-8530, Japan

³Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

ニトロプルシドナトリウム $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sodium Nitroprusside : SNP) は光化学や医療分野で広く研究されている物質であり[1]、遷移金属で架橋されたニトロプルシド化合物 $M[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M : 遷移金属) については、光化学の分野だけでなく、二次電池正極材料等の機能性材料への応用も検討されている。

ニトロプルシド化合物において、Fe には 5 つのシアノ基と 1 つのニトロソ基が配位しており、この異方性が多様な物性の起源として考えられる。しかしながら、軟 X 線分光による Fe 3d 軌道の直接観測は行われておらず、Fe-CN/NO 間の電荷移動効果や Fe 3d 軌道の異方性についての議論も不十分である。本研究では SNP に関して Fe 3d 軌道を直接観測する軟 X 線吸収分光 (soft X-ray absorption spectroscopy : XAS) を行い、多重項計算を用いた解析によってその電子状態を明らかにした。

2 実験

実験は偏向電磁石ビームライン BL-7A において行った。SNP 粉末試料を、カーボンテープによってサンプルホルダーに固定し、全電子収量法によって XAS を実施した。測定は室温で行った。

3 結果および考察

図 1 は SNP の Fe $L_{2,3}$ -edge XA スペクトルと、Hocking らによる $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及び $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の Fe $L_{2,3}$ -edge XA スペクトル[2]を示す。 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の Fe $L_{2,3}$ -edge XA スペクトルでは、約 706 eV に Fe 3d(t_{2g}) 軌道に起因したピークが現れ、他の二つのスペクトルと大きく異なる。 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ では、シアノ基から Fe 3d 軌道への電荷移動が基底状態に大きな影響を

与え、711 eV のサテライトピークを形成している。SNP の Fe $L_{2,3}$ -edge XA スペクトルでも同様なサテライトピークを有しているが、強度やピーク間の間隔などが $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ と大きく異なる。この違いは SNP での異方的な電荷移動効果が大きな影響を与えていることを示唆する。

SNP の電子状態を明らかにするために、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ クラスターモデルを用いて Fe $L_{2,3}$ -edge XA スペクトルの多重項計算を行った (図 1) [3]。計算結果から、N-O 間混成相互作用は C-N 間混成相互作用よりも弱く、Fe-NO 間混成相互作用は Fe-CN 間混成相互作用よりも強いなどの特徴が得られた。これらの特徴によって、Fe-NO 間の電荷移動は Fe-CN 間の電荷移動よりも強いことが明らかになった。

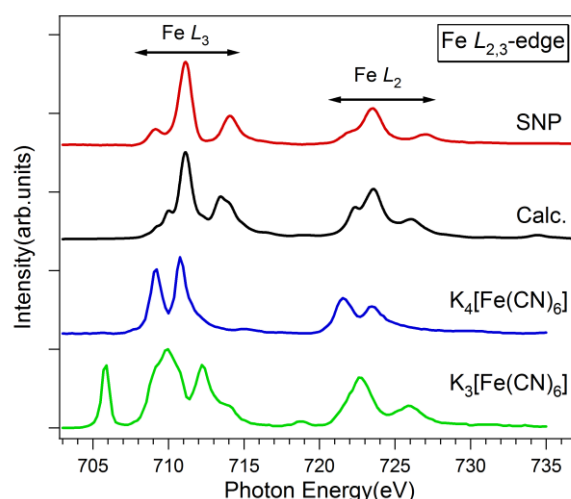


図 1 : SNP の Fe $L_{2,3}$ -edge XA スペクトル及びその計算結果 [3]。Hocking らによる $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及び $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の Fe $L_{2,3}$ -edge XA スペクトル [2] を比較対象として示す。

4 まとめ

軟 X 線吸収分光を用いて SNP の電子状態を調べた。SNP の Fe $L_{2,3}$ -edge XA スペクトルは非常に強い電荷移動効果を持った二価の低スピン状態を示す。クラスター模型を用いた解析の結果、Fe-NO 間の電荷移動は Fe-CN 間の電荷移動よりも強く、基底状態に大きな影響を与えていることが明らかになった。

参考文献

- [1] P. Gülich *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **219-221**, 839 (2001)
- [2] R. K. Hocking *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10442(2006).
- [3] Y. Nanba *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7031 (2014).

* daisuke-asakura@aist.go.jp