



軟 X 線 XAFS を用いた Mg 多孔性配位高分子の局所構造解析

堀毛 悟史

京都大学高等研究院 iCeMS

キーワード：Mg, 多孔性配位高分子, 構造決定

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子 (PCP) は、金属イオンと架橋性有機配位子から自己集積的に組みあがる有機-無機ハイブリッド材料である。これまで、その高い構造設計性を活かして、ガス吸着・分離やイオン伝導など幅広い機能が報告されてきた。我々は、従来の溶液法とは異なる独自の手法を適用することで、これまでに例のない柔軟な配位子から構築される PCP の合成に成功した。高い構造柔軟性を持つ PCP はガス吸着・分離の観点からも興味深い。一方で、その柔軟性ゆえ、PCP 構造は非結晶性であり、構造決定は容易ではない。対象の PCP は Mg^{2+} から構築されており、軟 X 線 XAFS を用いた PCP 中の Mg^{2+} の局所配位構造の決定を試みた。

2. 実験内容

対象の PCP (Mg-1 とする) は、空気中の水分と反応するため、Ar 雰囲気グローブボックス下でサンプリングした。全電子収量法での測定を目的として、In シートにあらかじめ粒子径をそろえた粉末試料を埋め込み測定を実施した。まず、類似の組成を有するギ酸マグネシウムを標準試料とした。Mg-1 に対しては、複数の合成バッチをスクリーニングした。有機分子を含む材料であることから、放射光の露光による分解の有無を確認するために繰り返し測定を検討したのち、長時間測定を行った。

3. 結果および考察

すべての試料においてチャージアップが見られたため、全電子収量法から蛍光収量法に変更して測定を実施した。いずれの試料においても、放射光の露光に伴う顕著なスペクトルの変化は確認されなかった。図 1 にギ酸マグネシウムと最も良質なデータが得られたバッチの Mg-1 のスペクトルを示す。長時間測定を実施したものの、EXAFS 領域に十分に滑らかなデータを得ることはできなかった。Mg-1 とギ酸マグネシウムは類似した XANES スペクトルを示しており、Mg-1 もギ酸マグネシウムと類似した配位構造を有する可能性が示唆された。正確な議論をするためには、ギ酸マグネシウムとは異なる配位構造を持つ分子性の Mg 標準試料を測定し、系統的な比較が重要である。分子性材料の軟 X 線 MgXAFS の測定例は皆無であったが、本測定結果から PCP を含む分子性 Mg 化合物の構造解析へ適応できる可能性を示した。

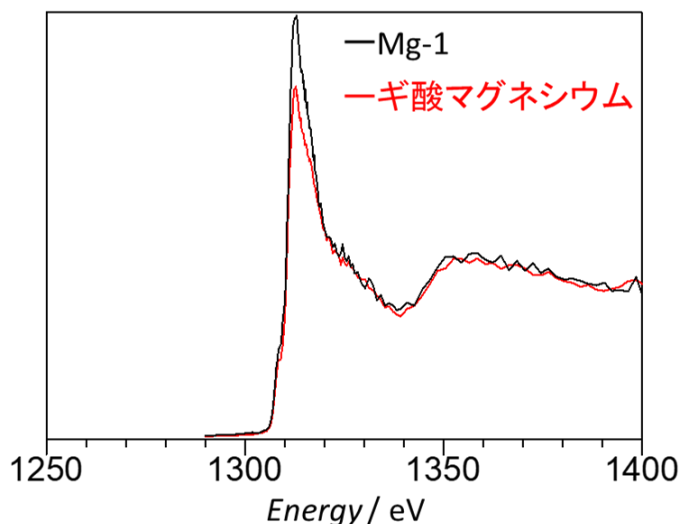


図 1. Mg-K XANES スペクトル