Hofmann 型多孔性配位高分子による ヘテロ接合型ナノ薄膜の構築と物性

(京大院理¹・JST-CREST²・NIMS/SPring-8³・JASRI /SPring-8⁴・関西学院大理工⁵)
☆原口 知之¹, 大坪 主弥^{1,2}, 坂田 修身^{3,4}, 藤原 明比古⁵, 北川 宏^{1,2}

Fabrication and properties of Hofmann-type metal–organic framework heterojunction nanofilms

(Kyoto Univ.¹ • JST-CREST² • NIMS/SPring-8³ • JASRI /SPring-8⁴ • Kwansei Gakuin Univ.⁵) ☆Tomoyuki Haraguchi¹, Kazuya Otsubo^{1,2}, Osami Sakata^{3,4}, Akihiko Fujiwara⁵, Hiroshi Kitagawa^{1, 2}

【序論】 近年、金属イオンと配位子が集積する ことによって形成される無限構造とナノ細孔を 有する物質群「多孔性配位高分子」が格子と空 間の自由度を持ち合わせることから注目を集め ている。多孔性配位高分子(MOF)は細孔の大 きさに応じたガス吸着特性などを示し、さらに 一部のMOFはガス分子の導入や温度変化などの 外部摂動に対して構造相転移やスピン転移を示 す。こうした特性はメモリー材料やセンサーと

c b a Fe M

図 1 Hofmann 型 MOF: Fe(pz)M(CN)₄ (pz = pyrazine; M = Ni, Pt)の結晶構造

しての応用が期待されており、この観点で MOF のナノ薄膜化が重要になっている。 これまでに我々は、温度や光、ガスの吸脱着などの様々な外部刺激に応答してスピン 転移を示す Hofmann 型 MOF、Fe(pz)M(CN)4 (pz = pyrazine) [M = Ni (Nipz); M = Pt (Ptpz)] について、配向性を制御した上で結晶性のナノ薄膜を金基板上に構築するこ とに成功し、その構造を X 線回折により確認している[1, 2]。今回、歪みの導入によ る Fe²⁺周りの配位子場とスピン転移の制御を目的として格子定数の小さな Nipz 層に 対して Ptpz 層をヘテロ接合させて結晶配向性のナノ薄膜を作製したところ、スピン 転移の顕著な変化が観測されたので報告する。

【実験】4-mercaptopyridine による自己 組織化単分子膜を形成した Au(111)基 板を使用し、layer-by-layer 法によりへ テロ接合膜を作製した; 図 2 に示す ように面内ユニットである Fe²⁺と [M(CN)4]²⁻および面内ユニットをつな ぐピラジンの各エタノール溶液に -60℃で浸漬する操作を繰り返すこと で、Nipz 層を 5 層積層し、さらにその 上部に Ptpz 層を 30 層積層したヘテロ 接合膜(Nipz5L-Ptpz30L)を作製した。 試料膜の積層を赤外反射吸収スペクト



図2 ヘテロ接合膜の積層過程

ル (IRRAS)を用いて確認し、結晶配向性の評価を放射光 (SPring-8, BL13XU, λ=1.550 Å) を用いた X 線回折(XRD)法により行った。スピン状態の温度依存性評価を温度可 変ラマン分光測定 (励起波長 632 nm) により行った。



図 3 ヘテロ接合膜(Nipz5L-Ptpz30L)のX線回折測定結果(RT, λ=1.550Å)

【結果と考察】 IRRAS を用いて積層過程をモニターしたところ、[Ni(CN)4]²の CN 伸縮モード: u(CN)に加えて、Ptpz 層の積層過程において[Pt(CN)4]²由来のu(CN)モードが増大していく様子が観測され、ヘテロ接合膜の構築が示唆された。さらに放射光を用いて基板に垂直(out-of-plane)、水平(in-plane)方向で XRD 測定を行った結果、それぞれで独立なパターンが観測された(図3)ことから、Nipz5L-Ptpz30L が高い結晶配向性のナノ薄膜として構築されていることが明らかになった。さらにバルクのシ

ミュレーションパターンと比較して高 角度側へのピークシフトが観測された。 これは、歪みの導入にともなって Ptpz 層が収縮していることを示唆しており、 Fe²⁺周りの配位子場の変化が期待された。 そこで、温度可変ラマン分光測定を行い、 スピン状態の温度依存性について検討 した。高スピン(S=2)・低スピン(S=0) 間で強度比変化が顕著なピラジン環由 来の振動モード:v(ring)、 δ (CH)に着目 し、v(ring)/ δ (CH)の温度変化をプロット したところ、スピン転移温度が 50 K 以 上高温側にシフトしていることが明ら かとなった(図 4)。温度可変 XRD 測定 等の結果を含めた詳細は当日報告する。



図4 温度可変ラマン分光測定からモニ ターしたスピン状態の温度依存性

【参考文献】

[1] K. Otsubo et al., J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 9605.

[2] 原口 知之ら, 第5回分子科学討論会(2011年9月、札幌), 2P054.