

低温溶液 XAFS 測定装置の設計と高原子価金属錯体の 解明

Design of XAFS instruments for measurement in solution state at low temperature and elucidation of high-valent metal complexes

鈴木 崇¹、阿部 仁^{1,2}、島崎 優一¹

1 茨城大院理工、2 高エネルギー加速器研究機構

銅アミノオキシダーゼ(CAO)の触媒反応に必要な補酵素 TPQ (2,4,5-trihydroxyphenylalanine quinone)は、CAO のアポ体に Cu(II)イオンを導入することで生成し、この過程において、Cu(II)-フェノラート種の原子価互変異性体である Cu(I)-フェノキシルラジカル種が酸素分子と反応することで TPQ を生成すると推測されている。

近年、固体の状態では Cu(II)-フェノラート種、溶液中において Cu(I)-フェノキシルラジカルと Cu(II)-フェノラートとの平衡状態にある錯体の合成に成功し、Cu(I)-フェノキシルラジカル種が酸素酸化の重要な反応中間体であることを見出した^[1]。しかし、Cu(I)-フェノキシルラジカルの詳細な電子状態は明らかになっていない。

このように、金属タンパク質の活性中心に類似した構造を持つ金属錯体の酸化還元挙動ならびに、基質と反応する際の活性種およびその過程で生じる反応中間体の詳細な電子状態についての知見は重要である。しかし、活性種である高原子価種や反応中間体は一般的に不安定であり、X 線結晶構造解析等の手法を用いて構造的知見を得ることは難しい。また、結晶構造等が明らかになっている金属錯体においても、固体状態と溶液状態とで電子状態が異なる化学種も存在するため、溶液状態と固体状態両方の電子状態の知見を得ることが重要である。溶液中において、詳細な構造や電子状態の知見が得られる XAFS 測定は有用であるが、不安定化合物の溶液中の XAFS 測定は既存の BL-9A のセットアップでは難しいのが現状である。

そこで本研究では、溶液状態において温度調節可能な測定装置の開発及び、その装置を使った溶液中の XAFS 測定を目的とした。本発表では、試作段階の装置と各錯体の電子状態について報告する。

参考文献

- [1] T. Suzuki, H. Oshita, T. Yajima, F. Tani, H. Abe, Y. Shimazaki, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15805–15814.

バナジウム酸化物デバイス界面に出現する 新たな電子相の解明と制御

Elucidation and Control of Novel Electronic Phases Emerging on Vanadium Oxide Device Interfaces

志賀 大亮^{1,2}、楊 以理¹、長谷川 直人¹、神田 龍彦¹、徳永 凌祐¹、
吉松 公平¹、湯川 龍²、北村 未歩²、堀場 弘司²、組頭 広志^{1,2}

1. 東北大多元研、2. KEK 物構研放射光

【はじめに】VO₂は、室温付近で構造相転移(V-V 二量化)とともに抵抗率の急激な変化を伴った金属-絶縁体転移(MIT)を示すことから、強相関デバイスとしての応用が期待されている。一般に、酸化物薄膜を用いたデバイスの特性は、膜厚や界面の構造に非常に敏感であるため、精密な VO₂ 薄膜デバイスの設計にはその特性の膜厚依存性に関する知見が不可欠である。そこで本研究では、膜厚を制御した VO₂ 薄膜における電子・結晶構造変化をその場放射光電子分光により直接観測した。

【結果と考察】図 1 に、320 及び 250 K で測定した VO₂ 薄膜における価電子帯スペクトルの膜厚依存性を示す。膜厚 $t = 10$ nm (MIT 温度 $T_{MIT} \sim 295$ K) では、MIT に特徴的なスペクトル変化が観測されており[1]、スペクトルの形状は $t \geq 2$ nm でほぼ一致している。このことは、VO₂ が 2 nm まではその物性を維持していることを示している。一方、 $t < 2$ nm では、320 K で測定したスペクトル(実線)におけるフェルミ準位(E_F)上の状態密度が急激に減少し、0.5 nm では完全に消失する様子が観測されている。ここで、フェルミ端の有無に注目すると、VO₂ の金属状態は 1.5 nm 程度まで維持されることが分かる。これらの結果は、膜厚依存 MIT の臨界膜厚が 1.0–1.5 nm であることを示している。一方、この臨界膜厚以下のスペクトル形状に注目すると、 $t \geq 2$ nm で見られる特徴的なスペクトル変化がかなり抑制されている。この起源を結晶構造の観点から検証するために、偏光依存 X 線吸収分光測定を行った。その結果、臨界膜厚以下では明確な構造相転移(集団的 V-V 二量化)は観測されなかった。

以上の結果から、VO₂ の二次元極限においては、V-V 二量化を伴わないルチル型モット絶縁体相が発現すると結論づけた[2]。

[1] T. C. Koethe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 116402 (2006).
[2] D. Shiga *et al.*, Phys. Rev. B **102**, 115114 (2020).

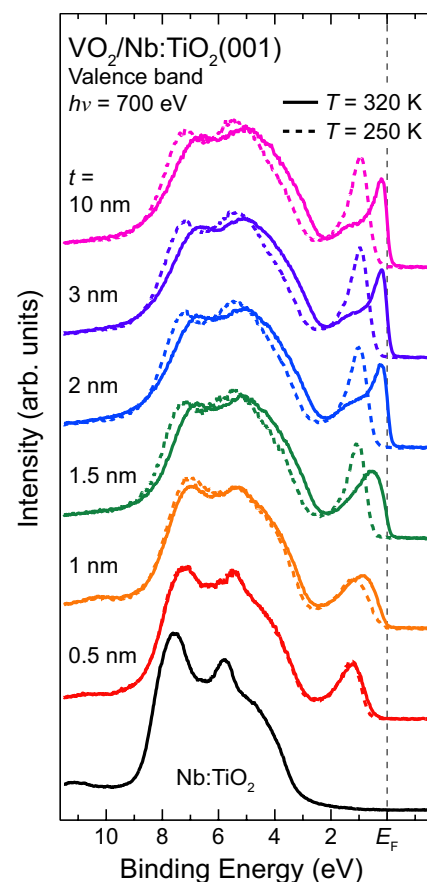


Fig. 1. Thickness dependence of valence-band spectra measured at 320 and 250 K for VO₂/Nb:TiO₂(001) films.