

## 配位高分子結晶のミクロ孔に吸着された酸素分子の構造と物性

北浦 良<sup>a</sup>, 松田亮太郎<sup>a</sup>, 北川 進<sup>a</sup>, 小林 達生<sup>b</sup>  
鈴木 恵美<sup>b</sup>, 久保田佳基<sup>c</sup>, 高田 昌樹<sup>d</sup>

<sup>a</sup>京都大学大学院・工学研究科, <sup>b</sup>大阪大学・極限科学研究センター,  
<sup>c</sup>大阪女子大学・理学部, <sup>d</sup>名古屋大学大学院・工学研究科

### 背景

ミクロ孔では、細孔サイズが分子数個程度であり、相対する細孔壁の影響が強く現れるようになる。このためファンデルワールス力のような弱い相互作用であっても、相対する細孔壁のポテンシャルが重なり合い深いポテンシャル場を形成する。分子はこの強いポテンシャルを感じながら、制限された空間にできるだけ多く詰まろうとするため、バルクの状態とは異なる特異的な凝集状態を作りやすくなる。特に配位高分子の細孔構造は非常に均一性に優れ、細孔の形も他の多孔性物質では実現しにくい低次元（一次元チャンネルなど）のものが多い。このような特殊なナノ空間に、強いポテンシャルを受けながら分子が充填するときは、バルクの流体には見られない特異な凝集状態が期待される。酸素分子や一酸化窒素分子は基底状態で $S=1$ や $S=1/2$ スピン状態を持つため、ミクロ孔内での1次元整列、クラスター生成などによる磁氣的挙動に興味を持たれている。

### 実験

本研究では、 $4 \times 6 \text{ \AA}$ の一次元細孔を持つ多孔性配位高分子（CPL-1）を用い、細孔中に吸着された酸素分子をシンクロtron光源を用いたin situ粉末X線回折測定によって直接観測することを試みた（図1）。

### 結果および考察

$O_2$ を80Kpa導入し、順次冷却していったときの回折パターンを示す（図2）。酸素を導入し、130Kまで冷却したときに、劇的なパターンの変化が観測された。この回折パターンをMEM/Rietveld法によって解析することにより、酸素の吸着状態を決定することに初めて成功した。

細孔中では、酸素分子が平行に配列したダイマー構造を形成しており、そのダイマーが一次元に配列したラダー構造を形成していることが明らかとなった（図3）。吸着酸素分子にディスオーダーは無く、液体よりもむしろ固体に近い状態で細孔中に取り込まれている。110Kおよび130Kにおける回折パターンを解析することによって、90Kと同様のラダー構造を取っていることが明らかとなった。バルクの固体酸素の凝固点（54.4K）よりも80K近くも高温で、酸素分子が固体に近い状態に

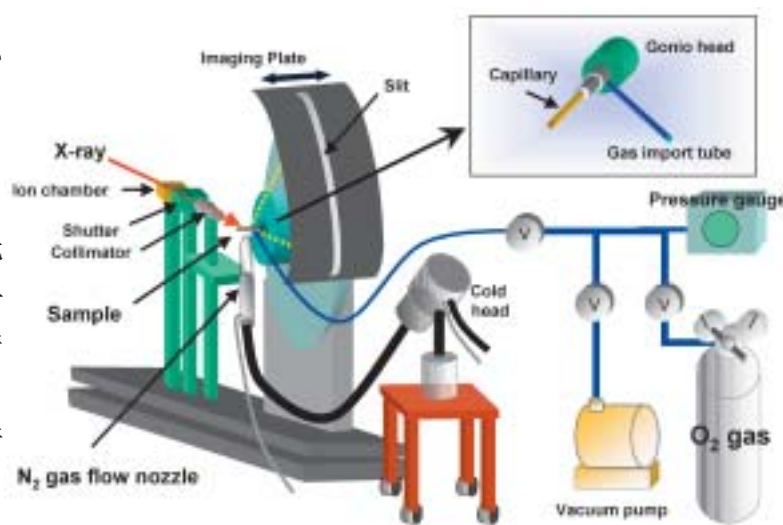


図1. BL02B2におけるin situ粉末X線回折測定装置

なるのは、ナノ細孔の強いコンファインメントの効果によるものであると考えられる。また吸着酸素の磁化率の測定を行った結果、吸着酸素は細孔中で非磁性の基底状態を持つ、反響磁性ダイマーを形成していることが明らかとなった。さらに、バルクの固体酸素よりも強い反強磁性相互作用 (-50K) が存在することも明らかとなった。90Kにおける吸着酸素のビブロン・ラマンシフトは、常圧下での

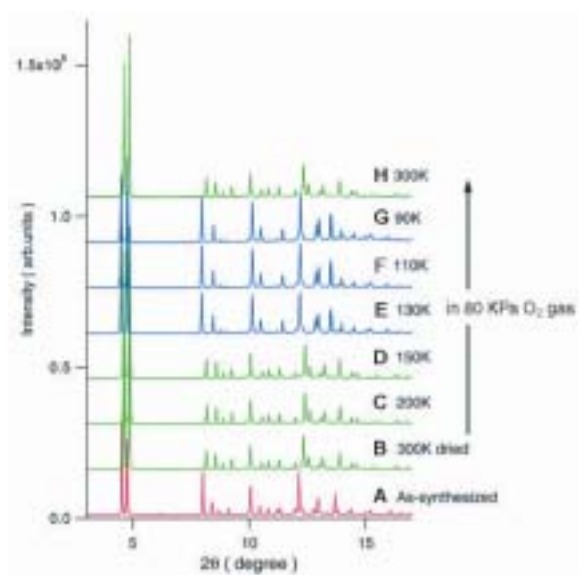


図2. 酸素吸着に伴って変化するCPL-1の粉末X線回折パターン

液体および固体酸素よりも  $9 \text{ cm}^{-1}$  程度高波数側にシフトしており、2 GPaにおける固体  $\alpha$ -酸素と同程度の値を示した。この結果はナノ細孔中において酸素分子が強くコンファインメントを受けていることを示しており、上述のX線構造解析から得られた結果を支持するものであった。

### 今後の課題

配位高分子は構造の多様性と設計性に富む物質である。サイズや形状の異なる細孔では当然そのナノ空間中で分子の集積状態は変化し、それに応じた特異的な新しい物性発現が期待される。このような点から、多様な配位高分子を用いて吸着分子の構造及び物性解

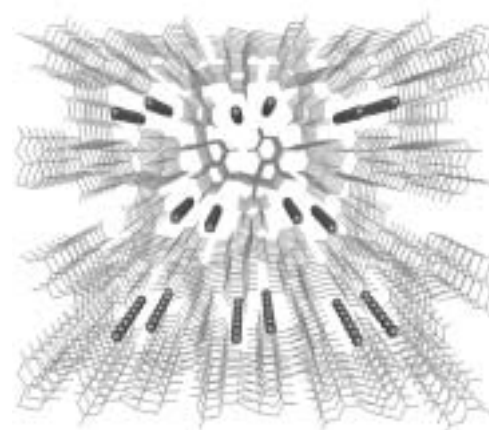


図3. MEM/Rietveld法により決定したCPL-1および吸着した酸素分子の構造

明を行う必要がある。

### 発表論文

R. Kitaura, S. Kitagawa *et al.*, *Science* **298**, 2358-2361 (2002).