

ニッケル錯体の内殻 X 線吸収分光

初 井 宇 記

総合研究大学院大学

数物科学研究科 機能分子科学専攻

目次

第1章 序章	1
1-1. はじめに	2
1-2. 3d遷移金属化合物の金属内殻吸収	5
1-2-1. 3d遷移金属 1s 吸収	5
1-2-2. 3d遷移金属 2p 吸収	6
1-3. 本論文の概略	7
参考文献・註	9
第2章 方法	11
2-1. 実験方法	12
2-2. 電気四極子遷移と電気双極子遷移	14
2-3. Improved Virtual Orbital (IVO)法	16
付録 A D_{2h} 群と D_{4h} 群の指標の表	18
付録 B D_{2h} 群と D_{4h} 群の直積表	18
参考文献・註	19
第3章 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の Ni 2p 吸収	20
3-1. 序	21
3-2. 方法	22
3-3. 結果及び議論	23
3-3-1. Ni 2p 吸収	23
3-3-2. 直線偏光依存性	24
3-3-3. <i>ab initio</i> 分子軌道計算	27
3-3-4. 多体効果	29
3-4. まとめ	31
参考文献・註	32
第4章 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ の Ni 2p 吸収	34
4-1. 序	35
4-2. 方法	35
4-3. 結果及び議論	36
4-3-1. Ni 2p 吸収	36
4-3-2. <i>ab initio</i> 分子軌道計算	42
4-3-3. 共鳴光電子スペクトル	44
4-4. まとめ	45
参考文献・註	46

第5章	$[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のNi 2 <i>p</i> 吸収	48
5-1.	序	49
5-2.	方法	50
5-3.	結果及び議論	51
5-3-1.	Ni 2 <i>p</i> 吸収	51
5-3-2.	<i>ab initio</i> 分子軌道計算	55
5-3-3.	多体効果	56
5-3-4.	$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ との比較	56
5-3-5.	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、Ni(Hdmg) ₂ との比較	57
5-4.	まとめ	60
	参考論文	61
第6章	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、Ni(Hdmg) ₂ 、 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のNi 1 <i>s</i> 吸収	62
6-1.	序	63
6-2.	方法	64
6-3.	結果及び議論	65
6-3-1.	K ₂ Ni(CN) ₄ ·H ₂ OのNi 1 <i>s</i> 吸収	65
6-3-2.	Ni(Hdmg) ₂ のNi 1 <i>s</i> 吸収	69
6-3-3.	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ のNi 1 <i>s</i> 吸収	72
6-4.	まとめ	76
	参考論文・註	77
第7章	内殻吸収でみた $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{1-}$ の電子構造	78
7-1.	序	79
7-2.	方法	79
7-3.	結果及び議論	80
7-3-1.	K ₂ Ni(CN) ₄ ·H ₂ OのNi 1 <i>s</i> 吸収	80
7-3-2.	Ni(Hdmg) ₂ のNi 1 <i>s</i> 吸収	84
7-3-3.	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ のNi 1 <i>s</i> 吸収	86
7-4.	まとめ	88
	参考論文・註	90
第8章	内殻吸収でみた $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ のNi-Ni 結合	92
8-1.	序	93
8-2.	方法	94
8-3.	結果及び議論	94
8-4.	まとめ	96
	参考論文・註	97
第9章	まとめ	98
9.	結論	99
略語一覧		101
発表論文		102
謝辞		103

第 1 章

序章

1-1. はじめに

各元素には固有のイオン化エネルギーがあり、それより高いエネルギーの X 線を吸収すると内殻電子が系外に飛び出しイオン化する。そのため X 線の内殻吸収はそれぞれのイオン化エネルギーに対応するエネルギーで急激に強度が増大するのでそこを吸収端と呼ぶ。特性吸収端のエネルギーは各元素固有のものであって物質による違いはあまりないが、それに続く微細構造は、その元素の存在形態を反映し物質によって異なる。シンクロトロン放射が実用に供され、X 線領域の連続光が利用できるようになると、内殻吸収スペクトルが測定できるようになった。それと共に、内殻吸収を利用すれば多成分物質中で元素を選択して、その元素近傍の情報(幾何学的構造と電子構造)を決定できると期待されることから、関心が持たれるようになった。内殻吸収の具体的な例として Ni 金属の Ni 1s 吸収スペクトル(Ni 1s 電子がイオン化する光子エネルギー近傍

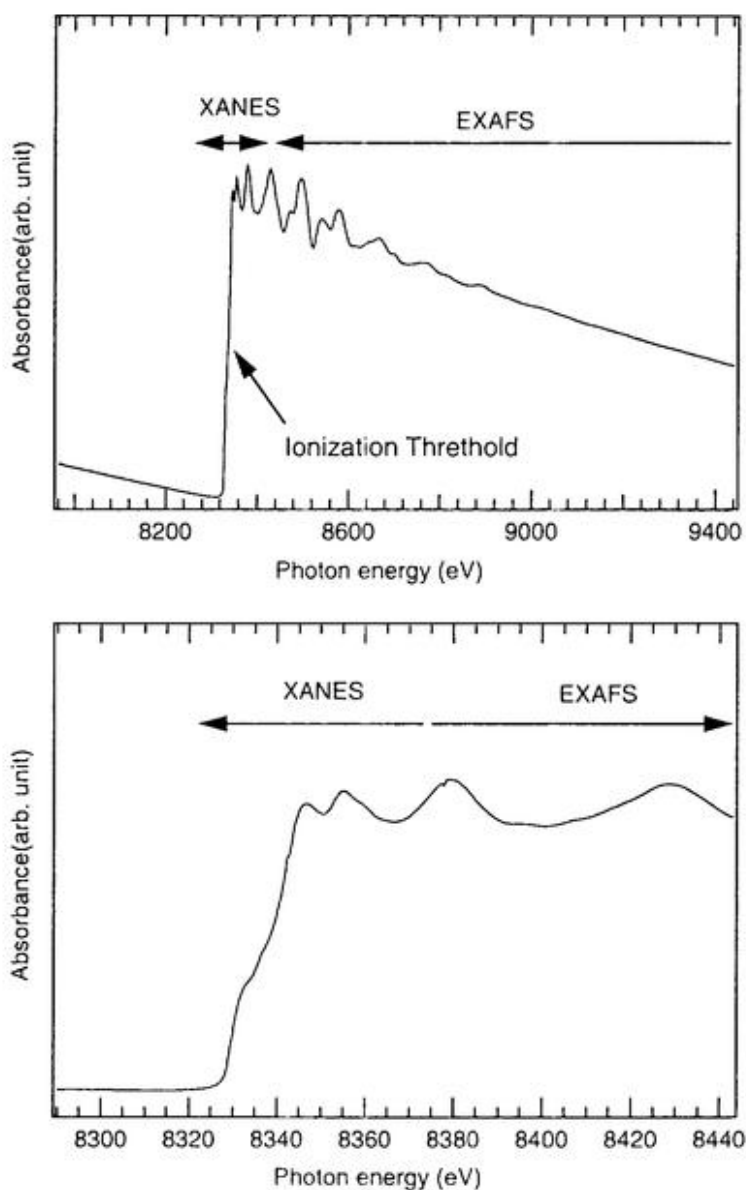


図 1-1 Ni 金属薄膜の Ni 1s 吸収スペクトル。右図はイオン化しきい値近傍を拡大したもの。(Photon Factory BL-10B で測定)。

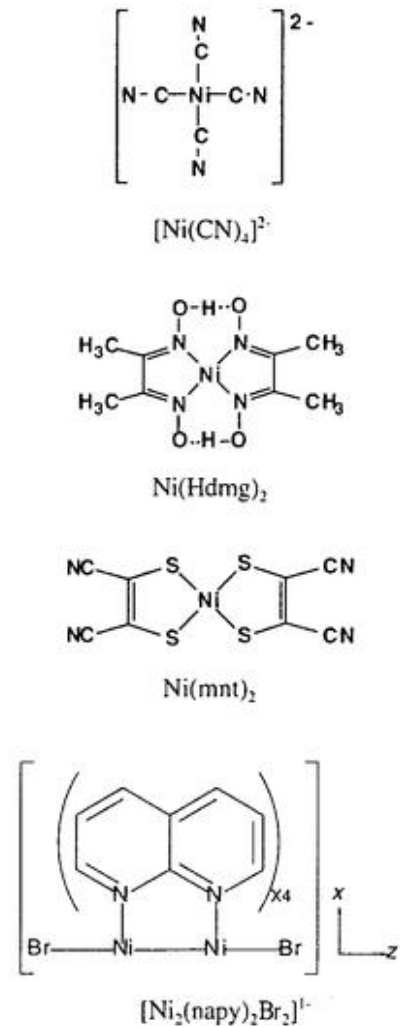
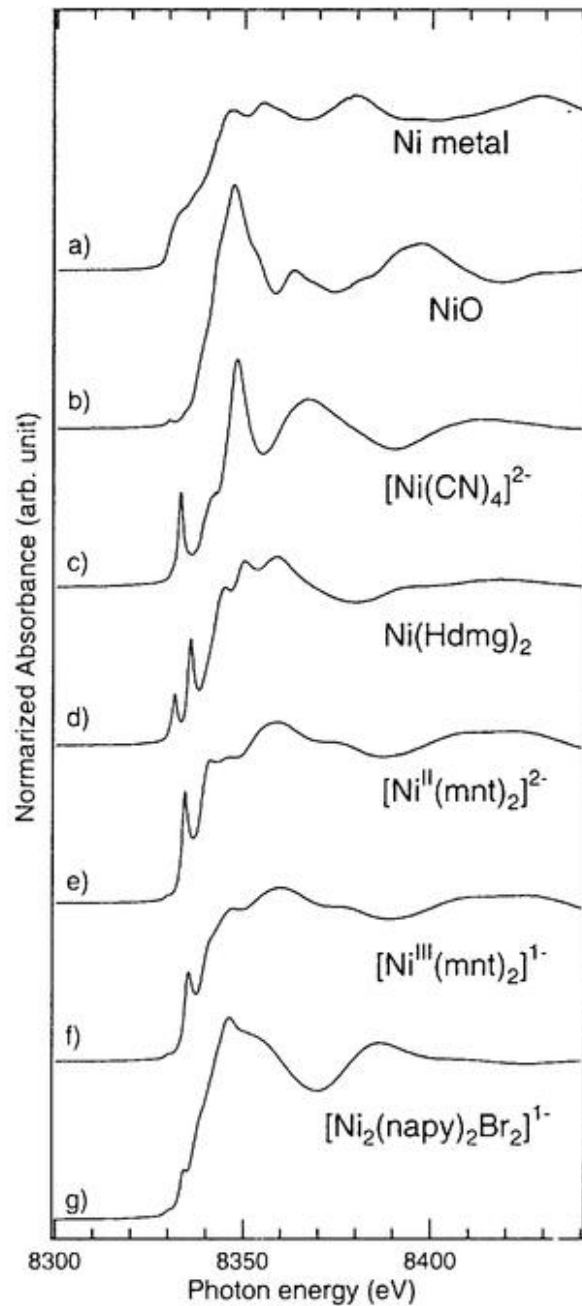


図 1-3 Ni 錯体の構造式。

図 1-2 Ni 化合物の Ni 1s 吸収スペクトル(Ni K-端 XANES)。図 1-3 に構造式を示す。a) Ni metal, b) NiO, c) $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$, d) bis(dimethylglyoximate)nickel(II) $[Ni(Hdmg)_2]$, e) $[(n-C_4H_4)_4N]_2[Ni^{II}(mnt)_2]$, f) $[(C_4H_4)_4N]_2[Ni^{III}(mnt)_2]$, g) $[Ni_2(napy)_2Br_2][B(C_6H_6)_4]$ (napy=1,8-naphthyridine)。

の吸収スペクトル)を図 1-1 に示す。

本論文では吸収端の～30 eV 高エネルギー側までに注目する。この領域の構造は XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) [1]もしくは NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)[2]と呼ばれる。更に硬エネルギー側に現れる小さな振動構造(EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure)は、励起された電子が

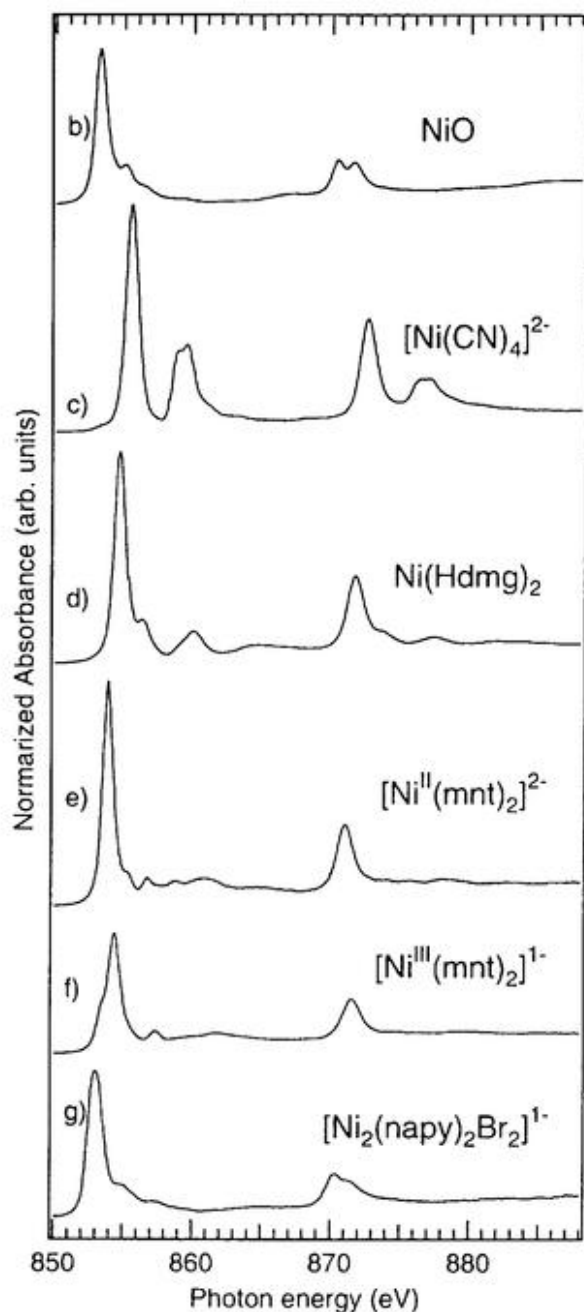


図 1-4 Ni 化合物の Ni 2p 吸収スペクトル(Ni $L_{2,3}$ 端 XANES)。

- b) NiO, c) $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$, d) $[Ni(Hdmg)_2]$,
 e) $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Ni^{II}(mnt)_2]$, f) $[(C_2H_5)_4N]_2[Ni^{III}(mnt)_2]$,
 g) $[Ni_2(napy)_2Br_2][B(C_6H_6)_4]$.

に大きな違いがある。イオン化しきい値の高エネルギー側は連続状態への遷移であり、多重散乱理論による解釈がある程度の成功を収めているが[1,4]、スペクトルから電子構造の情報を導き出すのは困難な場合が多い。一方、イオン化しきい値より低エネルギー側の構造は束縛状態への遷移であるから、基底状態の電子構造をより反映したものと考えられる。そこで、分子軌道法・配位子場理論(不純物理論など)などによる解釈がなされている[1,5,6,2]。本論文では Ni 錯体を対象とし、イオン化しきい値より低エネルギー側の構造を実験・

吸収原子とその隣接原子が作るクーロンポテンシャルに散乱された自由電子として記述できる領域で、内殻励起された原子近傍数Å程度までの幾何学的な構造を反映している[3]。

XANES (NEXAFS) 領域は、イオン化しきい値の低エネルギー側に現れる束縛状態への遷移と、イオン化しきい値の高エネルギー側に現れる連続状態と連続状態に埋もれた原子価性の空準位への遷移からなる。束縛状態や原子価性の空準位は内殻励起原子の価数や、隣接原子との化学結合を鋭敏に反映する。そこで、注目する元素近傍の化学的環境に敏感な構造が観測される。例として、Ni 化合物の Ni 1s 吸収、2p 吸収をそれぞれ図 1-2、図 1-4 に示す。Ni 原子の形式価数は、Ni 金属が 0 価、NiO、 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 、bis(dimethylglyoximate)nickel(II) $[Ni(Hdmg)_2]$ 、 $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ (mnt: 1,2-dicyanovinylene-1,2-dithiolato) の 4 つが 2 価、 $[Ni(mnt)_2]^{1-}$ が 3 価、 $[Ni_2(napy)_2Br_2][B(C_6H_6)_4]$ (napy=1,8-naphthyridine) が 1.5 価である。なお構造式を図 1-3 に示す。スペクトルは Ni 原子の価数だけでなくそれぞれの化合物の電子構造を反映しており、内殻吸収から電子構造の情報を得ることができると期待される。しかし実際には各吸収構造の帰属が容易でないため、スペクトル形状が似ている似ていないといった指紋的な用いられ方のみにとどまっていることが依然として多い。

本研究では、内殻吸収を金属化合物の電子構造研究へ応用する際の基礎を確立する目的で 3d 遷移金属内殻吸収の成因について研究を調べた。内殻吸収は、イオン化しきい値の前後で理論的な取り扱い

理論両面から調べた(第3-6章)。その結果、従来重要視されてこなかった配位子空軌道が内殻吸収で重要な役割を果たしていることを明らかにした。さらに第3-6章の結果を基礎に、内殻吸収をNi錯体の電子構造研究に応用した結果を示す(第7-8章)。

1-2. 3d遷移金属化合物の金属内殻吸収

ここで、筆者が注目している3d遷移金属化合物の金属1s吸収および金属2p吸収に関してこれまで行われてきた研究を概観しておく。

1-2-1. 3d遷移金属1s吸収

3d遷移金属の金属1s吸収は、空気中での透過率が高い5-9 keVの領域にある(表1-1)[7]。従って、後述する3d遷移金属の金属2p吸収のように測定条件も真空中でなくてよく、気・液・固体いずれの形態でも測定できる。また現在では測定自身も比較的簡便に行えることから数多くのスペクトルが報告されている。

金属1s吸収は、主にp対称性を持つ空軌道への双極子遷移と、弱いd対称性の空軌道への四極子遷移からなる(第2-2節)。3d遷移金属化合物の電子物性はd対称性の電子によって支配されていると言っても過言ではない。従って、金属3d軌道への四極子遷移は電子構造の有効なプローブとなりうると考えられる(以下、非占有軌道には*を付けることとする)。しかし、金属周りの対称性が O_h から下がって金属4p*軌道と3d軌道の混成が起ると強い双極子遷移となり解析が困難になることや、自然幅が1-2 eVと大きいため、実際に四極子遷移から電子構造の情報を得るのは簡単ではないことが多い。最近、密度汎関数法とZ+1近似¹⁾を組み合わせた理論計算によってFe錯体のFe 1s→3d*遷移の解析が行われ、限界はあるものの配位数や価数の決定に応用できることが報告されている[8]。

また小杉らは、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ のNi 1s吸収に観測されるイオン化しきい値以下の強いバンドが配位子空軌道とNi 4p軌道の軌道相互作用に由来することを明確に示している[9]。また、 Cu^{2+} のCu 1s吸収にはshake-downと呼ばれる強い構造が吸収端の立ち上がりに観測される[10]。そこでこのshake-downピークのあるなしで Cu^{2+} と Cu^+ を区別する例も多い[11]。

3d金属1s吸収ではブロードな吸収の立ち上がりが観測されるだけで、個々の吸収バンドを特定できない化合物も多くある。このような場合、しばしば吸収の立ち上がりのエネルギー位置からX線吸収原子の価数を見積もることが行われている。イオン化しきい値は、X線光電子スペクトルでの結合エネルギーと同様にX線吸収原子の価数と対応している。そこで3d遷移金属の1s吸収の立ち上がりをイオン化しきい値と見做し、

¹⁾ ECM (Equivalent Core Model)とも呼ばれる。ある原子番号Zを持つ原子の内殻にホールが存在するとき価電子はZ+1の原子核が存在する場を感じると近似するものである。

立ち上がりのエネルギー位置から価数を見積もっているのである。しかし実際には吸収の立ち上がりは、原子価性軌道への遷移が重なっており、イオン化しきい値と対応しているわけではない[12]。吸収の立ち上がりから見積もった価数は信頼性が低い場合がある。

注目する系にもよるが一般的には、3d遷移金属 1s 吸収は潜在的には電子構造のプロープとして利用できると考えられるにもかかわらず、現状では電子構造を解明する有力な手法とはなり得ていないと言えるだろう。

1-2-2. 3d 遷移金属 2p 吸収

他方、3d遷移金属の 1s 吸収と異なり、3d遷移金属の 2p 吸収は 3d 性を持つ空軌道への遷移が双極子許容である。また自然幅も 0.2-0.4 eV と狭い[13]。従って 3d 性の空軌道の情報をより明確に得ることができると期待される(図 1-4)。3d遷移金属 2p 吸収が観測される 400~1000 eV(表 1-1)の軟 X 線領域はエネルギー分解能の高い良質のスペクトルを得ることが困難であったが、1980 年代後半に米国 National Synchrotron Light Source において Dragon 型と呼ばれる斜入射分光器が C.T. Chen らによって開発され[14]、状況が大きく変わった。分解能が著しく向上し($E/\Delta E \sim 10^4$)、種々の化合物の高分解能スペクトルが発表された[15]。またこれと呼応して配位子場理論に基礎をおく理論的研究が盛んにおこなわれるようになった[15,16,17,18]。本論文では結晶場と原子内の多重項間の混合を考慮したモデルを LFM(Ligand Field Multiplet)モデル、配位子から金属への電荷移動(LMCT: Ligand-to-Metal Charge Transfer)も考慮したモデルは LFM+LMCT モデルと呼ぶことにする[15]。3d 遷移金属酸化物やハライドの 2p 吸収スペクトルでは、主な構造は金属原子の多重項間の混合と配位子場を考慮することで説明できるが、配位子から金属への電荷移動エネルギーが小さい系では LMCT を考慮する必要があることが明らかにされた[19]。現在では、物性物理の観点から興味を持たれる多くの酸化物やカルコゲン化物の金属 2p 吸収が LFM モデルおよび LFM+LMCT モデルで解析され、電子構造を明らかにする有力な手法となっている。特に配位子から金属への供与(図 1-5)に関する情報を与える手法として重要である。

一方、化学的な観点から興味深い 3d 金属錯体の金属 2p 吸収に関する研究も報告されるようになってきた。最初に 3d 金属錯体に関する系統的な研究を行ったのは Hitchcock と Rühl らである。彼らは、EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)を用いて、気相で安定なシクロペンタジエニル化合物、カルボニル化合物等の有機

表 1-1 3d 遷移金属原子の吸収端のエネルギー(eV) [20]。

吸収端	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1s	4966.4	5465.1	5989.2	6539	7112	7708.9	8332.8	8978.9
2s	590.9	646.7	696	769.1	844.6	925.1	1008.6	1096.7
2p _{1/2}	460.2	519.8	583.8	649.9	719.9	793.2	870	952.3
2p _{3/2}	453.8	512.1	574.1	638.7	706.8	778.1	852.7	932.5

金属化合物の $3d$ 遷移金属 $2p$ 励起を調べた。その結果、金属原子ではなく配位子の種類の違いが金属 $2p$ 吸収スペクトルに敏感に反映されることを見いだした。この結果は LFM+LMCT モデルでは解釈できない。彼らは、この実験結果と拡張 Hückel 分子軌道計算に基づいて金属から配位子空軌道への電荷移動 (MLCT: Metal-to-Ligand Charge Transfer) を伴う遷移が重要であることを指摘した [21]。彼らの解釈は Fronzoni らによる *ab initio* 分子軌道計算によっても支持されている [22]。また 2 価および 3 価の Ni 原子を持つ Ni 錯体の Ni $2p$ 吸収については、上記の LFM モデルによる解析が報告されている [23]。最近 Amio らは、分子性磁性体である $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Cr $2p$ 吸収に観測される通常の LFM+LMCT モデルでは説明できない構造が、MLCT を記述できるように拡張した LFM モデルで説明できるとしている [24]。また内殻吸収の検出手法にも進展があり金属原子の濃度が低い金属酵素に関する研究も行われるようになってきた。Cramer らは半導体検出器をもちいて金属酵素の $3d$ 金属 $2p$ 吸収を測定することに成功している [23, 25]。

現状を概観すると、酸化物やカルコゲン化物については、金属 $2p$ 吸収の解釈は確立されたと言ってもよいが、分子性の金属錯体については LFM+LMCT モデルでは記述できない構造が数例報告されており解釈が確立されたとは言い難い。上述のようにこれまでの報告では、MLCT を考慮することでこれらの構造を説明できるとされている。

しかし、MLCT 遷移を議論する根拠となった上述の理論的手法には大きな問題があると筆者は考える。すなわち、これまでの LFM あるいは LFM+LMCT モデルによる研究で、金属原子内の多重項間の混合や LMCT といった多体効果に由来する吸収バンドが強く観測されることが明らかにされているのに対し、これまでの分子軌道計算ではこのような多体効果は考慮されていない。また Amio らの用いたモデルハミルトニアンでは多体効果と MLCT を両方記述できるモデルハミルトニアンを用いているが、パラメーターが多くなりすぎて、スペクトルを説明できるパラメーターを一意的に決定することができていない。また彼らの理論計算によるスペクトルにはない明確な構造が、実験で得られたスペクトルでは観測されている。このような問題があるために、金属 $2p$ 吸収に MLCT 遷移が観測される、との既報の主張も一般に受け入れられているとは言えない。

特に金属錯体の物性の理解への内殻吸収の応用を考えた場合、MLCT 遷移は非常に重要である。本論文の第 5-3-5 節で詳しく議論するように、MLCT 遷移は基底状態の逆供与 (図 1-5) に関する情報を与える可能性があるからである。従って、MLCT 遷移の本質を系統的にかつ理論と実験の両面から解明することは非常に重要である。

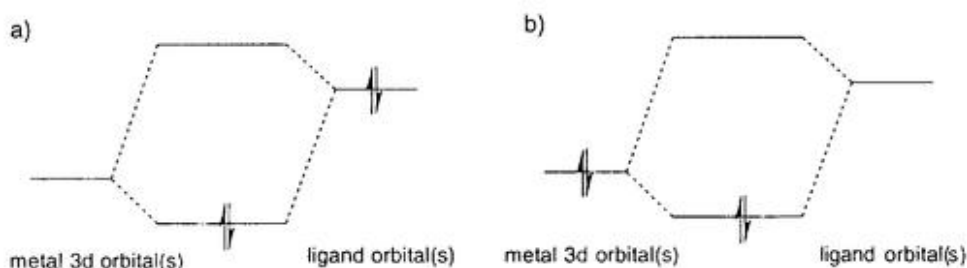


図 1-5 供与(a)および逆供与(b)の定性的な軌道相互作用

1-3. 本論文の概略

以上の状況を鑑みて、筆者は化学的に興味深い 3d 遷移金属化合物の物性研究に金属内殻吸収を応用して行くには、まず金属 2p 吸収における MLCT 遷移の存在の有無を明らかにすることが不可欠であると考えた。上述のように現状の理論的手法だけでは限界がある。そこで低スピン Ni(II)平面錯体に注目した。この系は金属 2p 吸収における MLCT 遷移を議論する上で都合がよい以下の 3つの性質を持っている。

- (1) 吸収の直線偏光依存性から内殻励起状態の対称性の情報を得ることによって、MLCT 遷移と多体効果に由来する吸収バンドをおおよそ区別できる。
- (2) 一般に低スピン Ni(II)錯体の Ni 2p 光電子スペクトルには、サテライトバンドが観測されない、もしくは非常に弱いことが知られている。これは内殻励起状態での多体効果の寄与が小さいことを示唆している。
- (3) 低スピン Ni(II)平面錯体の基底状態は一重項である。従って他の多重項を基底状態に持つ系に比べ、信頼性の高い *ab initio* 分子軌道計算結果が得られることが期待される。

対象とした Ni(II)平面錯体は $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ の 3つである。これらの Ni 2p 吸収スペクトルはそれぞれ、図 1-4 の c, d, e に示している。

第 3-5 章では、これらの錯体の Ni 2p 吸収に関して、直線偏光依存性の測定結果と *ab initio* 分子軌道計算の結果を議論する。実験および計算結果から、3つの錯体に共通して MLCT 遷移が観測されることを明確に示す。またこれらの錯体の Ni 1s 吸収についても、直線偏光依存性の測定と *ab initio* 分子軌道計算を行った。第 3-5 章に述べる Ni 2p 吸収の結果および他の研究との比較と共に、第 6 章で議論する。

また内殻吸収がどのような問題に対して有効かを具体的に示すために、第 3-6 章での結果を踏まえ二つの系に応用した。一つは第 7 章で議論する形式 Ni 3 価の $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{1-}$ である。この錯体は第 5-6 章で議論する $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]^{2-}$ からみた場合ホールが一つ導入されている。このホールは Ni 上と配位子上に非局在化していると信じられている[26]。そこでこのホールがどのような対称性を持つのか、また非局在化しているのかどうか明らかにするために、Ni 1s 吸収(図 1-2 の f)、2p 吸収(図 1-4 の f)、配位子に含まれる硫黄原子の S 1s 吸収の直線偏光依存性を測定した。その結果ホールの対称性を決定すると共にホールの非局在化した性格も直接確かめることができた。

もう一つの系は Ni-Ni 結合をもつ二核錯体で、第 8 章で議論する。Ni 内殻吸収は図 1-2 と図 1-4 の g に示してある。金属-金属結合の中でも Ni-Ni 結合の理解は進んでいない[27]。ここでは Ni 2p 吸収により、定性的ではあるが、Ni 3d 電子の電子配置を記述できることを示す。またこの章の結果から、粉末試料の内殻吸収スペクトルでは構造がブロードなために曖昧な議論しかできない系でも、直線偏光依存性の測定によって対称性の異なる状態への励起が分離でき、対称性を含めた詳細な議論が可能であることを示す。

- [1] D.C. Koningsberger and R. Prins ed., *X-ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS SEXAFS, and XANES*, (John Wiley, New York, 1988).
- [2] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1992)
- [3] D.E. Sayers, E.A. Stern, and E.A. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 1204.
B.K. Teo, *EXAFS: Basic principles and Data analysis*, (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [4] T. Fujikawa, in *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surface*, edited by Y. Iwasawa (World Scientific, Singapore, 1996) Chap. 4.2.
- [5] 小杉信博, 放射光, 2, p.1; 放射光, 2, p.73.
- [6] J. Kanamori and A. Kotani, (Eds), *Core-level Spectroscopy in Condensed Systems*, (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [7] 3d遷移金属 1s 吸収と 2p 吸収では、空気による透過率が大きく異なる。下図に空気に対する X 線の透過率を示した。

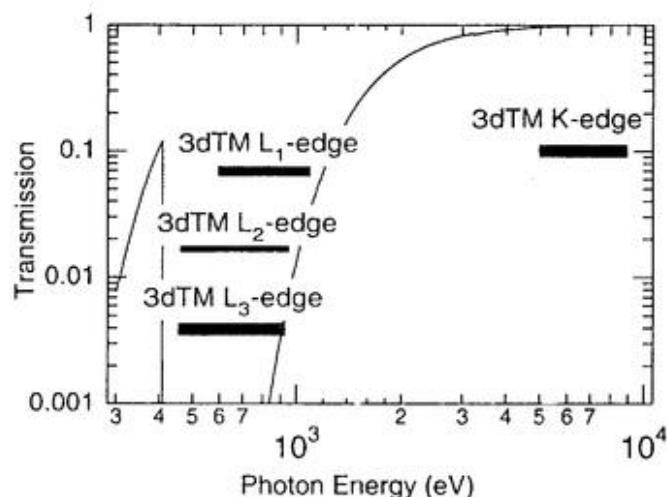


図 厚さ 1 cm、1 atom の空気に対する X 線の透過率と 3d 遷移金属(TM)の K-端、L₁-端、L₂-端、L₃-端 XANES(1s、2p_{3/2}、2p_{1/2}、2s 吸収)のエネルギー位置[20]。

- [8] T.E. Westre, P. Kennepohl, J.G. DeWitt, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 6297.
- [9] N. Kosugi, in *Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems*, ed. by J. Kanamori and A. Kotani (Springer-Verlag, Berlin, 1988) p. 203.
N. Kosugi, T. Yokoyama, and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **104** (1986) 449.
- [10] N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura, and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **91** (1984) 249.
T. Yokoyama, N. Kosugi, and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **103** (1986) 101.
R.A. Bair, and W.A. Goddard III, *Phys. Rev.*, **B22**, (1980) 2767.
- [11] たとえば、S.E. Shadle, J.E. Penner-Hahn, H.J. Schugar, B. Hedman, K.O. Hodgson, and E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 767.

-
- L.-S. Kau, D.J. Sprira-Solomon, J.E. Penner-Hahn, K.O. Hodgson, and E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 6433.
- [12] たとえば, Z. Gu, J. Dong, C.B. Allan, S.B. S.B. Choudhury, R. Franco, J.J.G. Moura, I. Moura, J. LeGall, A.E. Przybyla, W. Roseboom, S.P.J. Albracht, M.J. Axley, R.A. Scott, and M.J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 11155.
- [13] L.G. Parratt, *Rev. Mod. Phys.*, **31** (1959) 616.
F.C. Brown, *Solid State Phys.*, **29** (1974) 1.
- [14] C.T. Chen, *Nucl. Instr. Meth. A.* **256** (1987) 595; C.T. Chen, and F. Sette, *Rev. Sci. Instr.*, **60** (1989) 1616.
- [15] F.M.F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **67** (1994) 529.とその引用文献。
- [16] A. Kotani and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35** (1973) 1073, 1082.
- [17] K. Okada and A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61** (1992) 449.
- [18] F.M.F. de Groot, PhD. thesis (University of Nijmegen, 1991)
- [19] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak and J.-M. Esteva, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 4253.
- [20] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, in *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 No. 2 (Academic Press, July 1993).
http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/でも入手可能。
- [21] A. P. Hitchcock, A. T. Wen and E. Rühl, *Chem. Phys.*, **147** (1990) 51.
E. Rühl, C. Heinzl, H. Baumgärtel, and A. P. Hitchcock, *Chem. Phys.*, **169**, 243 (1993).
A.T. Wen, E. Rühl, and A.P. Hitchcock, *Organometallics*, **11** (1992) 2559.
- [22] G. Fronzoni, P. Decleva, A. Lisini, and M. Ohno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **62** (1993) 245.
- [23] J. van Elp, G. Peng, B. G. Searle, S. Mitra-Kirtley, Y.-H. Huang, M. K. Johnson, Z. H. Zhou, M. W. W. Adams, M. J. Maroney, and S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994) 1918.
- [24] M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, Ch. Cartier dit Moulin, T. Mallah, M. Verdaguer, E. Pellegrin, and C. T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6422 (1996).
- [25] S.P. Cramer, C.Y. Ralston, H.Wang, and C. Bryant., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **86** (1997) 175.
H. Wang, G. Peng, L.M. Miller, E.M. Scheuring, S.J. George, M.R. Chance, and S.P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 4921.
- [26] A. Kobayashi, and H. Kobayashi, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1, edited by H.S. Nalwa, (Chichester: John Wiley & Sons, 1997) p. 249-291.
- [27] F.A. Cotton, and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. (John Wiley & Sons, New York, 1988) p.748.

第 2 章

方法

2-1. 実験方法

Ni 2p 吸収スペクトルおよび S 1s 吸収スペクトルは、分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)の軟 X 線二結晶分光ライン BL1A で測定した[1]。図 2-1 に BL1A の概略図を示す。このビームラインは偏光電磁石からの放射光を Pt コートした SiO₂ の前置鏡で縦・横両方向に集光し、beryllium 窓で低エネルギー成分を除去した上で二結晶分光器で分光する構成となっている。分光された光は、SCIENTA 200 が取り付けてある分析チェンバーと、試料トランスファー機構を備えた試料準備チェンバーに導かれる(図 2-2)。どちらのチェンバーも超高真空で実験ができる。二結晶分光器のあるチェンバーと分析チェンバー、試料準備チェンバーの間には、それぞれ有機薄膜の窓付きゲートバルブが備えてあり、試料準備チェンバーで吸収実験を高真空で行っ

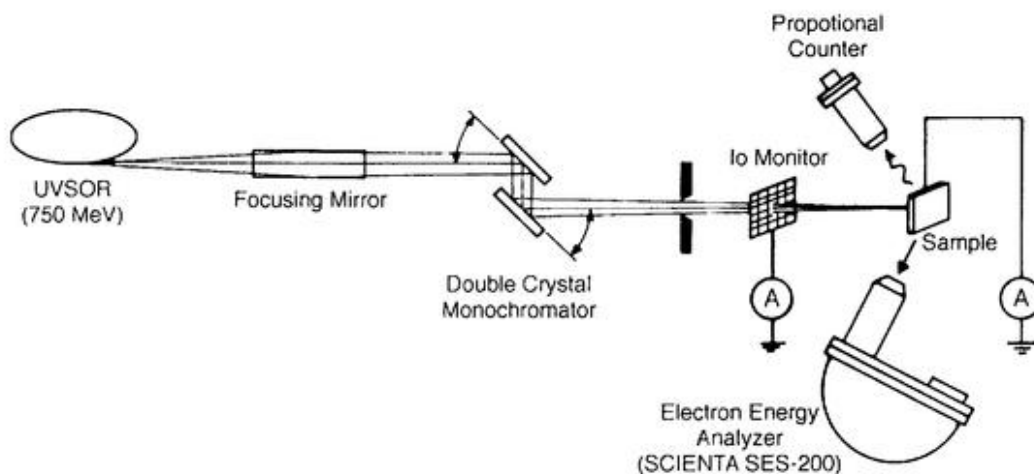


図 2-1 UVSOR 軟 X 線二結晶分光ライン BL1A の概略図。

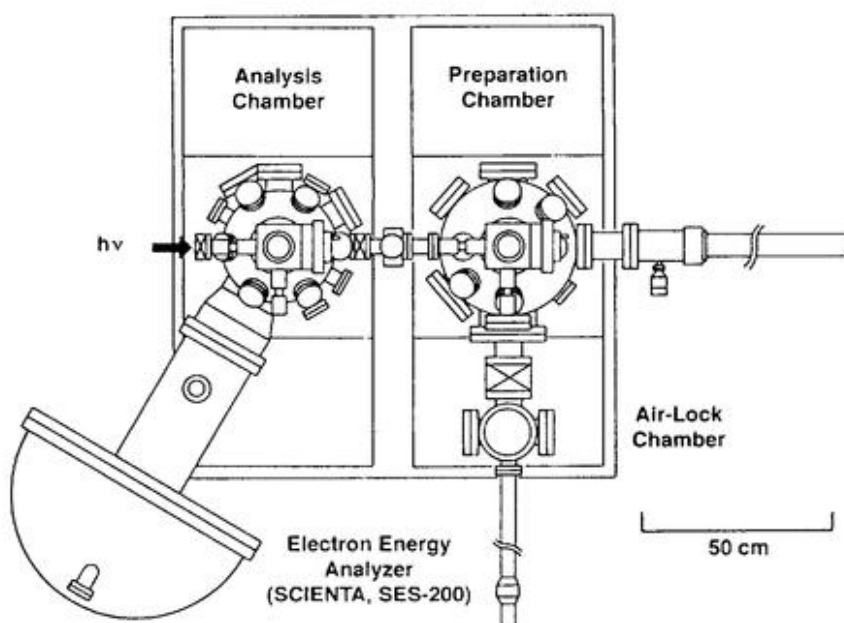


図 2-2 上から見た軟 X 線内殻吸収および光電子測定用チェンバー。放射光は図の左から分析チェンバー、試料準備用チェンバーに導入される。

ている際も分析チェンバーは超高真空が保たれるようになっている。Ni 2*p* 吸収の測定には分光結晶は Beryl (10 $\bar{1}$ 0) ($2d=15.965\text{\AA}$)を、S 1*s* 吸収の測定には InSb(111) ($2d=7.481\text{\AA}$)を用いて分光した。結晶分光器のロックイングカーブから見積もったエネルギー分解能は Ni 2*p* 吸収領域で 0.6 eV であった。またこのとき光量は約 10^9 photon/s であった。入射光のエネルギーは NiO の Ni 2*p*_{3/2} 吸収のもっとも強度の強いピークを 853.2 eV [2](スペクトルは第 1-1 節、図 1-4b に示してある)、または K₂SO₄ の最も低エネルギー側のバンドを 2481.7 eV とし て補正した[3]。粉末の試料は有機伝導性テープ上に均一に付着させ試料電流を計測し全電子収量スペクトルを得た[4]。

Ni 1*s* 吸収スペクトルは高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory のビームライン BL-10B で透過法により測定した。チャンネルカット Si(311)結晶を分光器として用い、入射光と透過光の強度はそれぞれ N₂ ガス、N₂+Ar(15%)ガスのイオンチェンバーで検出した。入射 X 線のエネルギーは NiO の 1*s*-3*d* 遷移を 8330.0 eV と仮定して補正した。[(*n*-(C₂H₅)₄N)₂[Ni^{III}(mnt)₂], [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]の単結晶試料は自作のゴニオメーターを用いて測定した(図 2-3)。

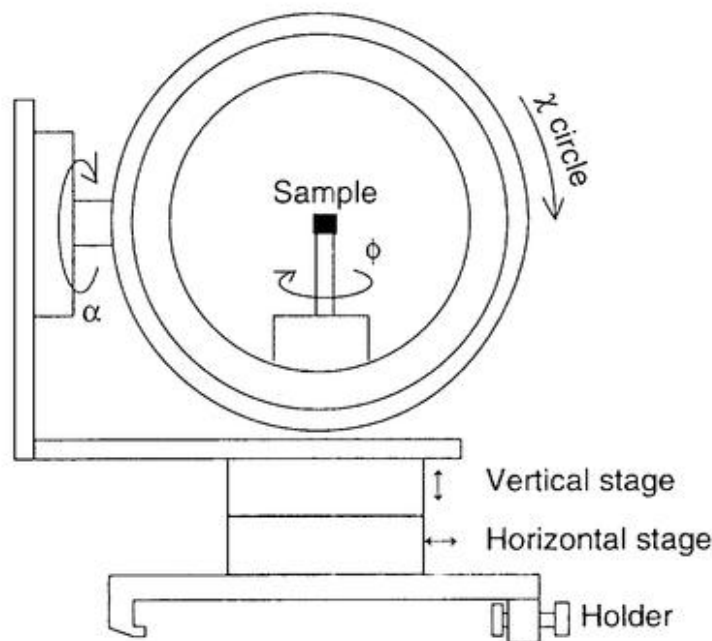


図 2-3 偏光吸収測定用自作ゴニオメーターの概略図。入射 X 線の波数ベクトルは紙面に垂直である。BL-10B に備え付けの大型光学ベンチ上に設置し光軸と平行にスライドできる。ホルダー上のステージは自動ステージとなっており、放射線防護用ハッチの外から光軸調整が可能である。角度 ϕ 、 χ によって電場ベクトルと指定した結晶軸を平行にし、角度 α によって波数ベクトルを指定した結晶軸方向に設定する。強度の強い双極子遷移と重なった四極子遷移を直線偏光依存性から区別するために、結晶に対する電場ベクトルの方向を一定にしたまま波数ベクトル方向を一つの回転ステージで動かせる機構となっている。

2-2. 電気四極子遷移と電気双極子遷移[5]

内殻励起では電気双極子遷移だけでなく電気四極子遷移も観測される。そこでそれぞれの吸収断面積の大きさを見積もっておく。非相対論的量子力学では、ポテンシャル $V(r)$ 中の、電荷 q 、質量 m 、 g 因子(電子の場合は-2)の粒子に対するハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}[-i\hbar\nabla - q\mathbf{A}]^2 + V(r) + q\Phi - \left(\frac{gq}{2m}\right)\mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \quad (2-1)$$

$$H = H_0 + \left(\frac{i\hbar q}{2m}\right)(\mathbf{A} \cdot \nabla) + \left(\frac{i\hbar q}{2m}\right)(\nabla \cdot \mathbf{A}) + \left(\frac{q^2}{2m}\right)\mathbf{A}^2 + q\Phi - \left(\frac{gq}{2m}\right)\mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \quad (2-2)$$

但し

$$H_0 = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + V(r) \quad (2-3)$$

と書ける。

電磁場が平面波であるときは、クーロンゲージで表すと

$$\Phi = 0 \quad (2-4)$$

$$(\nabla \cdot \mathbf{A}) = 0 \quad (2-5)$$

となる。

本研究の実験条件について式(2-2)の第4項 $\left(\frac{q^2}{2m}\right)\mathbf{A}^2$ に対する第2項 $\left(\frac{i\hbar q}{2m}\right)(\mathbf{A} \cdot \nabla)$ 大きさを評価する。Ni 2p吸収の測定条件を例にとると、 $h\nu=850$ eV、光量 $\sim 10^9$ photon \cdot s $^{-1}$ である。 $\left(\frac{i\hbar q}{2m}\right)(\mathbf{A} \cdot \nabla)$ に対する $\left(\frac{q^2}{2m}\right)\mathbf{A}^2$ の大きさは、

$$\left| \left(\frac{q^2}{2m}\right)\mathbf{A}^2 / \left(\frac{i\hbar q}{2m}\right)(\mathbf{A} \cdot \nabla) \right| \equiv |qa_0 A|/2\hbar = (\sqrt{I(\omega)}/\omega)a_0\sqrt{2\pi\alpha/\hbar} \quad (2-6)$$

となる。但し、電子の運動量 $|i\hbar\nabla\varphi| \equiv \hbar/a_0$ と見積もった(a_0 : ボーア半径、 $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$)。試料上の照射面積を3mm 2 と見積もると、入射光の強度 $I(\omega) = \epsilon_0 c A^2 \omega^2/2 = 4.5 \times 10^{-2}$ W、 $\omega = 1.3 \times 10^{19}$ s $^{-1}$ であるから式(2-6)の値は 10^{-15} となり $\left(\frac{q^2}{2m}\right)\mathbf{A}^2$ は無視できる。従って式(2-2)は良い近似で

$$H = H_0 + \left(\frac{i\hbar q}{2m}\right)(\mathbf{A} \cdot \nabla) - \left(\frac{gq}{2m}\right)\mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \quad (2-7)$$

と書ける。

平面波 $A(r,t)$ を展開すると、 $\hat{\mathbf{e}}$ を電場ベクトルと平行な単位ベクトル、 \mathbf{k} を波数ベクトル、 $\sqrt{2}A_0$ をベクトルポテンシャルの強度として

$$A(r,t) = A_0 \hat{\mathbf{e}} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + A_0 \hat{\mathbf{e}}^* \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (2-8)$$

とかける。時間依存摂動論により、摂動 $W(t) = W \exp(-i\omega t) + W^* \exp(i\omega t)$ に対する遷移確率 w は、

$$w = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_f |\langle f|W|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2-9)$$

である[6]。電磁場が平面波であるときの遷移確率は、 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ であるから、

$$w = \left(\frac{2\pi q^2 |A_0|^2}{\hbar m^2} \right) \sum_f \left| \langle f | \exp[i(k \cdot r)] \{ \hbar \hat{\epsilon} \cdot \nabla - (g/2) s \cdot (k \times \hat{\epsilon}) \} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \quad (2-10)$$

と書ける。

吸収断面積 $\sigma(\omega)$ は、単位面積、単位時間あたりの、X線のエネルギー $I(\omega) = 2\epsilon_0 c |A_0|^2 \omega^2$ に対して失われたX線のエネルギー $(w \cdot \hbar \omega)$ であるから、

$$\sigma(\omega) = \left(4\pi^2 \hbar^2 \alpha \frac{1}{m^2 \omega} \right) \sum_f \left| \langle f | \exp[i(k \cdot r)] \{ \hbar \hat{\epsilon} \cdot \nabla - (g/2) s \cdot (k \times \hat{\epsilon}) \} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \quad (2-11)$$

但し、 $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ 。電気双極子、電気四極子、磁気双極子遷移の強度を得るため $\exp[i(k \cdot r)]$ を1次まで展開すると、

$$\exp[i(k \cdot r)] = 1 + ik \cdot r \quad (2-12)$$

となる。運動量表示から、座標表示に変換すると

$$p = -i\hbar \nabla = (m/i\hbar) [r, H_0] \quad (2-13)$$

より

$$\langle f | \hbar \hat{\epsilon} \cdot \nabla | i \rangle = -[m(E_f - E_i)/\hbar] \langle f | \hat{\epsilon} \cdot r | i \rangle \quad (2-14)$$

$$\hbar k \cdot r \hat{\epsilon} \cdot \nabla = (m/2\hbar) [\hat{\epsilon} \cdot rk \cdot r, H_0] + (i/2)(k \times \hat{\epsilon}) \cdot L \quad (2-15)$$

となる。但し L は角運動量演算子とする。式(2-13)、(2-14)を利用すれば、遷移振幅は、

$$\begin{aligned} & \langle f | \exp[i(k \cdot r)] \{ \hbar \hat{\epsilon} \cdot \nabla - (g/2) s \cdot (k \times \hat{\epsilon}) \} | i \rangle \\ &= -[m(E_f - E_i)/\hbar] \langle f | \hat{\epsilon} \cdot r | i \rangle - [m(E_f - E_i)/2\hbar] \langle f | \hat{\epsilon} \cdot rk \cdot r | i \rangle - (1/2) \langle f | (k \times \hat{\epsilon}) \cdot (L + gs) | i \rangle \end{aligned} \quad (2-16)$$

とかける。第1項が電気双極子遷移、第2項が電気四極子遷移、第3項が磁気双極子遷移に対応する。

次に核電荷 Z の水素類似原子で主量子数 n の電子が励起する場合の、電気的双極子遷移に対する電子四極子遷移、磁気双極子遷移の大きさを見積もってみる。式(2-11)からこれらの遷移確率は共に、電気的双極子遷移の $(1/k \cdot r)$ 倍である。光のエネルギーは電子の束縛エネルギーのオーダーであるから

$$\hbar \omega \cong -E_n = \frac{Ze^2}{2n^2 (a_0/Z)} = \frac{Ze^2}{2n^2 R_{\text{atom}}} \quad (2-17)$$

$$k \cdot r = \frac{\omega}{c} \cdot R_{\text{atom}} = \frac{Ze^2}{2n^2 \hbar c R_{\text{atom}}} \cdot R_{\text{atom}} \cong \frac{1}{137} \frac{Z}{2n^2} \quad (2-18)$$

本研究で測定した Ni 1s 吸収(8.3 KeV)、Ni 2p 吸収(0.8-0.9 KeV)、S 1s 吸収(2.5 KeV)では、 Z はそれぞれ 28、28、16 であるので、式(2-18)の値は、0.10、0.002、0.005 となる。

磁気双極子遷移の場合、一電子描像では、励起元の軌道と励起先の軌道の動径成分が直交していると遷移振幅は 0 になる。内殻吸収の場合は主量子数の違う軌道への遷移を観測しているので磁気双極子遷移は非常に小さい。

以上の考察から、X線吸収では式(2-15)の電気双極子遷移と電気四極子遷移の項を考慮すればよいことが

わかる。非磁性の物質の直線偏光の吸収を考える。この場合は基底状態、終状態ともに実の波動関数で記述することができ、 $\langle f|\hat{\epsilon}\cdot r|i\rangle$ と $\langle f|\hat{\epsilon}\cdot rk\cdot r|i\rangle$ の行列要素は実となる。従って $\langle f|\hat{\epsilon}\cdot r|i\rangle$ と $\langle f|\hat{\epsilon}\cdot rk\cdot r|i\rangle$ の干渉は起こらず、X線吸収断面積は、

$$\sigma(\omega) = (4\pi^2 a_0 \hbar \omega) \sum_f \left\{ \left| \langle f|\hat{\epsilon}\cdot r|i\rangle \right|^2 + (1/4) \left| \langle f|\hat{\epsilon}\cdot kr\cdot r|i\rangle \right|^2 \right\} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2-19)$$

と書ける。従って、(2-18)式の値から Ni 1s 吸収では電子四極子遷移は無視できないが、Ni 2p 吸収、S 1s 吸収では非常に弱いと考えられる。

以下では電気双極子遷移、電気四極子遷移をそれぞれ双極子遷移、四極子遷移と呼ぶ。直線偏光依存性は群論から計算することができる。本論文で扱う化合物は D_{nh} または D_{2h} 対称を持つ。これらの群の指標と直積を付録 A、B にまとめている。

2-3. Improved Virtual Orbital (IVO)法

α スピンと β スピンそれぞれの空間軌道 $\psi, \bar{\psi}$ をもちいて、 $2N$ 電子系の波動関数を次のように定義する。

$$\begin{aligned} \psi(1, 2, \dots, N) &\equiv (\psi_1(1), \psi_2(2), \dots, \psi_N(N)) \\ \bar{\psi}(N+1, N+2, \dots, 2N) &\equiv (\bar{\psi}_1(N+1), \bar{\psi}_2(N+2), \dots, \bar{\psi}_N(2N)) \\ \Phi(1, 2, \dots, 2N) &\equiv N A(\psi \cdot \bar{\psi}) \end{aligned} \quad (2-20)$$

但し、 N は規格化因子、 A は反対称化演算子である。ここでエネルギー期待値は、

$$E \equiv \langle \Phi | H | \Phi \rangle = 2 \sum_i \langle i|h|i\rangle + \sum_i \sum_j \langle 2(ii|jj) - \langle ij|ji \rangle \rangle \quad (2-21)$$

で表される。Fock 演算子 f の固有関数である正準(canonical)軌道は、このエネルギー期待値の極値を与える。Fock 演算子は、

$$f = h + 2J - K \quad (2-22)$$

のように定義される。但し、

$$\begin{aligned} \langle i|J|j\rangle &= \sum_k \langle ij|kk\rangle \\ \langle i|K|j\rangle &= \sum_k \langle ik|kj\rangle \\ \langle i|h|j\rangle &= \int dx_i \chi_i^*(x_i) \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \chi_j(x_i) \\ \langle ij|kl\rangle &= \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j(x_1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(x_2) \chi_l(x_2) \end{aligned}$$

とした。

Improved Virtual Orbital 法[7]では、この仮想軌道が、励起エネルギーに対応するように仮想軌道を改良する方法である。

$2N$ 電子系の占有軌道に対しては添字、a, b...を用い、仮想軌道には r, s...を用いるとする。 $\bar{\psi}_a$ から $\bar{\psi}_r$ へ

1 電子置換した励起状態は、

$${}^{1,3}\Phi_a^r(1,2,\dots,2N) = N(A(\phi \cdot \bar{\Phi}_a^r) \pm A(\bar{\Phi}_a^r \cdot \phi)) \quad (2-23)$$

$$\bar{\Psi}_a^r(N+1, N+2, \dots, 2N) \equiv (\bar{\Psi}_1(N+1), \bar{\Psi}_2(N+2), \dots, \bar{\Psi}_r(N+a), \dots, \bar{\Psi}_N(2N))$$

とする。このとき行列要素は

非対角要素が

$$\langle {}^{1,3}\Phi_a^r | H | {}^{1,3}\Phi_a^s \rangle = \langle r | f | s \rangle - \langle rs | aa \rangle + \langle ra | as \rangle \pm \langle ra | as \rangle \quad (2-24)$$

対角要素は

$$\langle {}^{1,3}\Phi_a^r | H | {}^{1,3}\Phi_a^r \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \langle a | f | a \rangle + \langle r | f | r \rangle - \langle rr | aa \rangle + \langle ra | ar \rangle \pm \langle ra | ar \rangle \quad (2-25)$$

ここで、 \pm は一重項で+、三重項で-をとる。

従って、非対角要素(2-23)が0になるようにすれば、仮想軌道を改良できたことになる。そこで仮想軌道 $\Psi_r, \Psi_s, \dots, \bar{\Psi}_r, \bar{\Psi}_s, \dots$ で張られる空間の軌道が、

$$\langle r | M_{IVO}^a | s \rangle = \langle r | f | s \rangle - \langle rs | aa \rangle + \langle ra | as \rangle \pm \langle ra | as \rangle = 0 \quad (2-26)$$

を満たすように、空軌道空間をユニタリー変換すればよい。但しこのとき対角要素は、

$$\begin{aligned} \langle r | M_{IVO}^a | r \rangle &= \langle r | f | r \rangle - \langle rr | aa \rangle + \langle ra | ar \rangle \pm \langle ra | ar \rangle \\ &= \left\{ \langle {}^{1,3}\Phi_a^r | H | {}^{1,3}\Phi_a^r \rangle - \langle \Phi | H | \Phi \rangle \right\} + \langle a | f | a \rangle \end{aligned} \quad (2-27)$$

となる。実際に解を求めるには、通常の Hartree-Fock 法で解いたのち、仮想軌道 $\Psi_r, \Psi_s, \dots, \bar{\Psi}_r, \bar{\Psi}_s, \dots$ で張られる空間に対して(2-26),(2-27)で定義される演算子 M_{IVO}^a を作用させて対角化すればよい。

本論文では、内殻イオン化状態の Restricted Hartree Fock (RHF)解に対して、IVO法を適用し内殻励起状態を計算した。振動子強度は文献[8]と同じ方法で length form により計算した。励起状態の SCF 解を直接求める方法に比べて、次のような利点を持つ。

- (1) 仮想軌道の対角化のみで一電子励起状態を全て計算できる
- (2) 一重項内殻励起状態の SCF 解は収束しにくいまたは収束しないことがあるが、内殻イオン化状態は収束性がよいことが多い
- (3) 仮想軌道をプロットすることで遷移の性格を容易に把握することができる

一方、以下のような限界がある。

- (1) 一電子励起状態 $| {}^{1,3}\Phi_a^r \rangle$ の占有軌道 ψ_b ($b \neq a$) は内殻イオン化状態の一電子軌道と等しいと近似している。この近似が適切でないことがある。
- (2) 多体効果は記述できない。
- (3) 相対論は考慮されていない。

なお Fronzoni らは内殻イオン化状態の RHF 解をつかって 1hole-1particle CI 計算をおこなっている[9]。彼らの方法は、内殻電子が縮重していないとき、本論文の方法と等価となる。

付録 A D_{2h} 群と D_{4h} 群の指標の表[10]

D_{2h}	E	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	$2C_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1g}	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	z	x^2-y^2 xy
B_{2g}	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1		
E_g	2	-2	0	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_u	2	-2	0	0	0	-2	0	2	0	0		

D_{2h}	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$				
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_x	x^2, y^2, z^2 xy		
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1				
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			R_y	xz
B_{3g}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1			R_z	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z			
B_{1u}	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1				
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1			y	
B_{3u}	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1			x	

付録 B D_{2h} 群と D_{4h} 群の直積表[10]

$$g \times g = u \times u = g; g \times u = u \times g = u$$

D_{2h}	A	B_1	B_2	B_3
A	A			
B_1	B_1	A		
B_2	B_2	B_3	A	
B_3	B_3	B_2	B_1	A

D_{2h}	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_1	A_1				
A_2	A_2	A_1			
B_1	B_1	B_2	A_1		
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1	
E	E	E	E	E	$A_1+(A_2)+B_1+B_2$

- [1] A. Hiraya, T. Horigome, N. Oikada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 1264.
- [2] *Core-level Spectroscopy in Condensed Systems*, edited by J. Kanamori and A. Kotani (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [3] S. Yagi, Y. Takata, Y. Kitajima, T. Asahi, H. Aga, T. Yokoyama, and T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) Suppl. 32-2, 353.
- [4] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1992) Chap. 5.1.
- [5] C. Brouder, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 701.
- [6] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, (Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1985) Chap. 5. 邦訳、現代の量子力学(下), 吉岡書店.
- [7] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.*, **3** (1969) 414.
- [8] N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **91** (1984) 249.
- [9] G. Fronzoni, P. Decleva, A. Lisini, and M. Ohno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **62** (1993) 245.
- [10] J.D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, (McGraw-Hill, New York, 1988)

第3章

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ のNi 2*p* 吸収

発表論文

Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, and Nobuhiro Kosugi,

Chemical Physics Letters, **284** (1998) 320-324

3-1. 序

第1章で述べたように、内殻励起は原子核近傍に局在した内殻電子が励起する元素選択的な励起であるので、特定の元素近傍の電子状態の情報を与える。遷移金属化合物では、電子物性の多くが金属の d 電子によって支配されている。このため、主に d 対称性の空軌道への遷移である金属 $2p$ 吸収は、電子状態を研究する有力な方法の一つになっている[1]。モデルハミルトニアンを用いた理論計算によって金属 $2p$ 吸収を再現することができるようになって、無機化合物、特に $3d$ 遷移金属酸化物の金属 $2p$ 吸収が精力的に研究されるようになった。結晶場と金属内の多重項間の混合(atomic multiplet)を考慮した Ligand Field Multiplet (LFM)モデルハミルトニアンに基づいた解析がよくおこなわれている[1,2,3,4]。配位子から金属への電荷移動(Ligand-to-metal charge transfer; LMCT)は、光電子スペクトルほどは重要ではないが、系によっては考慮する必要があるとされている[5,6,7,8]。

一方、酸化物と同様に金属錯体でも、金属 $2p$ 吸収は電子構造に関する有用な知見を与えると期待される。しかし、酸化物系と比較すると研究例は非常に少ない。その一つの理由に、配位子空軌道をどのように考慮すべきかという問題がある。

Hitchcock と Rühl らは、シクロペンタジエニル化合物、カルボニル化合物等の有機金属化合物の $3d$ 遷移金属 $2p$ 励起を、EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)で検討した。その結果、金属原子ではなく配位子の種類の違いが金属 $2p$ 吸収スペクトルに敏感に反映されることを見いだした。彼らは、この実験結果と拡張 Hückel 計算に基づいて配位子空軌道への遷移が重要であることを初めて指摘した[9,10]。配位子空軌道を持つ錯体の可視・紫外光吸収では、金属の $3d$ 軌道から配位子の空軌道へ遷移する吸収バンドが観測されることがあり、MLCT(Metal-to-Ligand Charge Transfer)遷移と呼ばれている[11]。そこで本論文では、金属 $2p$ 吸収における金属 $2p$ 軌道から配位子の空軌道への遷移も MLCT 遷移と呼ぶことにする。最近 Arrio らは、MLCT を記述する電子配置を取り入れた LFM モデルによって、分子性磁性体である $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の $\text{Cr } 2p$ 吸収を解析し、MLCT 遷移を考慮しない LFM モデルでは説明できないことを報告している[12]。しかしこれらの研究は多体効果を考慮していない理論計算であったり[9, 10]、多体効果を表すパラメーターの大きさに必ずしも一般的でない仮定がある[12]などの問題があり、MLCT 遷移の存在を明確に示したものとはなっていない。従って、金属錯体の電子物性研究に金属 $2p$ 吸収を応用するには、MLCT 遷移の信頼性の高い帰属を行った上で、MLCT 遷移の性格を明らかにし、金属 $2p$ 吸収の解釈を確立する必要がある。

この第3章では、平面低スピン $\text{Ni(II) } 3d^8$ 錯イオンである $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ に注目する。可視・紫外吸収スペクトルでは強い MLCT 遷移が観測される[13,14]。そこで $\text{Ni } 2p$ 吸収でも MLCT 遷移が観測される可能性がある。これまでに MLCT 遷移について議論されてきた金属錯体は電子相関が強い系であるため、一電子遷移である MLCT 遷移と多電子遷移の区別が困難であった。一方、低スピン $\text{Ni(II) } 3d^8$ 錯体の内殻光電子スペクトルでは、多重項間の混合や LMCT といった電子相関に起因する構造がない、もしくは弱い[15]。したがって $\text{Ni } 2p$ 吸収でも多体効果の影響は小さく MLCT 遷移についてより明確な議論ができると期待される。また $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ では平面錯体がほぼ並行に並んだ結晶構造を持つので[16]、吸収の直線偏光依存性から励起状態の対称性の情

報を得ることができる。そこで $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の単結晶試料を調製し $Ni\ 2p$ 吸収の直線偏光依存性を測定すると共に、*ab initio* MO 法により $Ni\ 2p$ 励起状態の計算を行い、理論・実験両面から MLCT 遷移について調べた。

3-2. 方法

$Ni\ 2p$ 吸収スペクトルは、分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR)の軟 X 線二結晶分光ライン BL1A で測定した[17]。 $Ni\ 2p$ 吸収の測定には分光結晶 Beryl(10 $\bar{1}$ 0)を用いて分光した。入射光のエネルギーは NiO の $Ni\ 2p_{3/2}$ 吸収のもっとも強度の強いピークを 853.2 eV [1]として補正した。バックグラウンドは 3 次関数で取り除き、edge jump で規格化を行った。粉末の試料は有機伝導性テープ上に均一に付着させて測定した(第 2-1 節に詳述)。光電子スペクトルも BL1A で測定した(第 2-1 章に詳述)。

$K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の単結晶試料は、和光純薬工業より購入したものを 2 回蒸留水で再結晶したのち、飽和水溶液中から 1 ヶ月程かけてゆっくり析出させた。 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 錯イオンの分子軸 z (図 3-1 の様に定義した)は可視吸収の直線偏光依存性から決定し[18]、入射光の電場伝場ベクトル E と分子軸 z が平行($E//z$)および垂直($E \perp z$)の配置について $Ni\ 2p$ 吸収を測定した。

$CaNi(CN)_4 \cdot 5H_2O$ は、 $CaCl_2$ を $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ 水溶液に加え、析出したものを再結晶して得た。同様に $BaCl_2$ を用い $BaNi(CN)_4 \cdot 4H_2O$ を得た。これらを真空中にいとると著しい脱水が起こり直線偏光 $Ni\ 2p$ 吸収の測定には不適であることがわかった。この脱水が起こった試料を、 $CaNi(CN)_4 \cdot nH_2O$ と $BaNi(CN)_4 \cdot nH_2O$ と以下表記する。 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ 単結晶の場合も真空中で脱水が起こり、橙色の透明な結晶であったものが白く濁った。しかし結晶内部まで脱水することはなかった。そこでこの $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ 単結晶の直線偏光 $Ni\ 2p$ 吸収を測定することにした。単結晶構造解析は $BaNi(CN)_4 \cdot 4H_2O$ や $CaNi(CN)_4 \cdot 5H_2O$ については報告があるが K 塩は無水物 $K_2Ni(CN)_4$ の単結晶構造解析のみ報告されていた[19]。そこで $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の単結晶構造解析を戸村博士に行っていただいた。その結果、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ では $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 錯イオンはほぼ並行に並んだ結晶構造を持ち、完全に並んだ理想的な場合には禁制遷移である配置であっても許容遷移の配置での ~2% 程度の強度が観測されうるといふ結果が得られた。

ab initio MO 計算は GSCF3 プログラムでおこなった。 $Ni\ 2p$ 励起状態は、 $2p$ イオン化状態の Hatree Fock 解をポテンシャルとした IVO 法で計算した[20]。 $K_2Ni(CN)_4$ の結晶構造を再現するように置いた 71660 個の点電

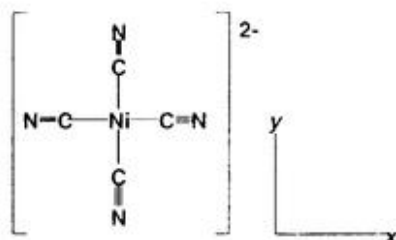


図 3-1 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ の構造式と分子軸 x 、 y 定義。分子軸 z は紙面に垂直にとった。

荷中において $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 錯イオンについて計算した。点電荷は、基底状態の Mulliken 電子密度解析による電荷と点電荷が一致するように決めた[21]。また $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 構造は D_{4h} 対称で結合距離が $\text{Ni}-\text{C}=1.86 \text{ \AA}$ 、 $\text{C}-\text{N}=1.15 \text{ \AA}$ であるとした[19]。基底関数は藤永らのものを用いた。CとNは(63/5)、Hは(5)のガウス型基底関数をそれぞれ[621/41]、[41]に短縮した[22]。Niは $\text{Ni}(^3\text{F})(5333/53/5)$ を用いた。内殻励起状態での軌道の緩和を記述するために、 $\text{Ni}(^3\text{F})(5333/53/5)$ の $\text{Ni } 2s, 3s, 4s$ 軌道の一番内側の軌道指数 ζ をそれぞれ39.176、3.8333、0.31845に置き換え、さらに分極関数2つ($\zeta_p=0.153, 0.049$)と広がった基底関数(diffuse functions)2つ($\zeta_s=0.01, \zeta_d=0.1481$)を加え $[511111111111^d/31111111^*1^*/111111^d]$ に短縮した。

3-3. 結果及び議論

3-3-1. Ni 2p 吸収

$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のNi 2p吸収を図3-2に示す。Ni 2p吸収がどの程度局在した励起であるか見積もるためにカウンターイオンの異なる $\text{CaNi}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $\text{BaNi}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のNi 2p吸収も測定した。Ni $2p_{3/2}$ 吸収とNi $2p_{1/2}$

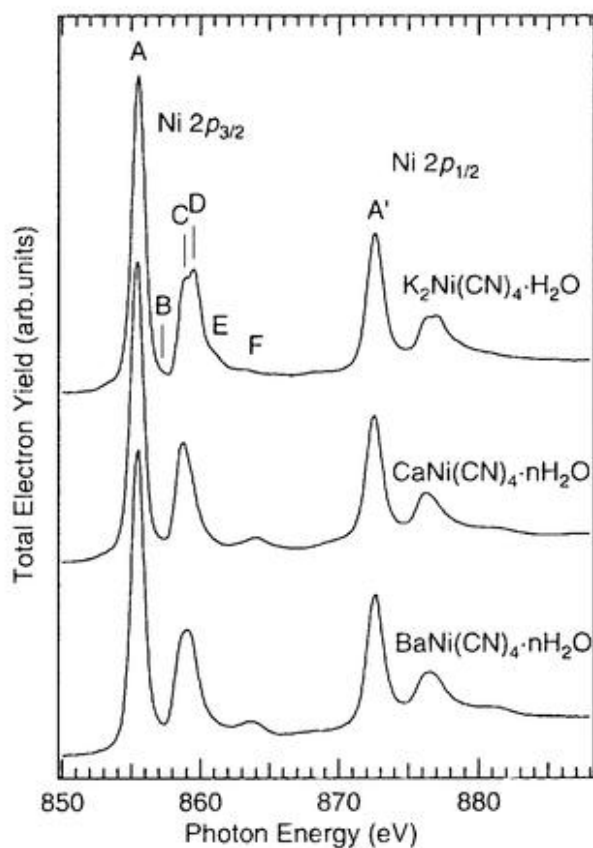


図3-2 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaNi}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaNi}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のNi 2p吸収。 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のスペクトルにはバンドのラベルが記してある。カーブフィッティングをおこなったところ、バンドAとCの間に構造があることが判った。これをバンドBとしている。

吸収に共通して、最も強いバンドの 3~4 eV 高エネルギー側に強いサテライト構造が観測されている。 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ のサテライト構造は分裂が見られるが(バンド C、D)、 $CaNi(CN)_4 \cdot nH_2O$ 、 $BaNi(CN)_4 \cdot nH_2O$ では分裂は明瞭ではない。またバンド C、D の高エネルギー側の構造(バンド E、F)にも違いが見られる。しかしいずれの系でも強いサテライト構造が見られるのが特徴である。Ni(II)化合物の Ni 2*p* 吸収で、バンド C、D のように強いサテライト構造を持つものは報告されていない。バンド C、D の成因を明らかにするため、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の単結晶試料について直線偏光依存性を測定した。バンド C、D に相当する構造は $CaNi(CN)_4 \cdot nH_2O$ 、 $BaNi(CN)_4 \cdot nH_2O$ にも共通して現れるので、ひとつの $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 内の局在した励起として記述できると考えられる。そこで D_{4h} 対称性をもつ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ の空軌道の対称性から直線偏光依存性を議論する。

3-3-2. 直線偏光依存性

図 3-3 に $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ 単結晶試料について、入射光の電場ベクトル *E* が分子面の法線方向 *z* と平行(*E*//*z*) および垂直(*E*⊥*z*)の配置について測定した直線偏光 Ni 2*p* 吸収スペクトルを示す。 D_{4h} 対称を持つ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ では *E*//*x* と *E*//*y* の配置は区別できない。またバンドのエネルギー位置と直線偏光依存性を表 3-1 にまとめた。Ni 2*p* 吸収には顕著な偏光依存性が見られた。特にバンド C と D は異なる偏光依存性を示すことがわかった。Ni 2*p* 吸収では、中心対称で *d* および *s* 対称、 D_{4h} 対称で $a_{1g}(s, d_{z^2})$ 、 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 、 $b_{2g}(d_{xy})$ 、 $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ 対称をもつ軌道への遷移が双極子許容である。低スピン Ni(II) 3*d*⁸ 錯体の場合、Ni 原子の空軌道で双極子許容なものは $3d_{x^2-y^2}$ ^{*} 軌道と $4s$ ^{*} 軌道である。Ni 4*s*^{*} 軌道は Ni 化合物中では広がっているために遷移強度が小さい。従って Ni 2*p*_{3/2}

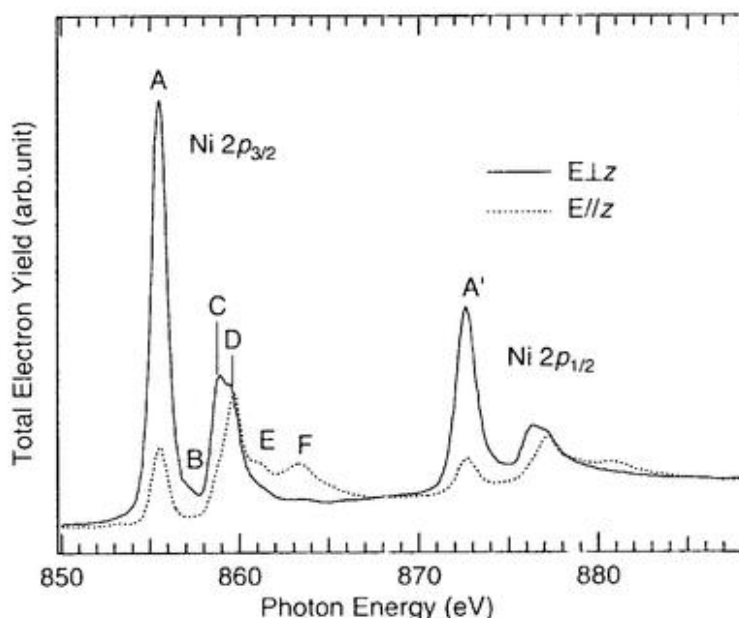


図 3-3 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の直線偏光 Ni 2*p* 吸収スペクトル。入射光の電場ベクトル *E* と分子面の法線方向 *z* が垂直(*E*⊥*z*) および平行(*E*//*z*) の配置で測定したものをそれぞれ実線、点線で示す。

表 3-1 Ni 2p 吸収における吸収バンドの励起エネルギーと偏光依存性。

Band	Excitation energy (eV)	Relative energy (eV) ^{a)}	Polarization dependence	Assignment ^{b)} main components
A	855.5	0.0	E \perp z \gg E//z	b_{1g}^* Ni 3d $_{x^2-y^2}$ * - L $_{x^2-y^2}$ (5 σ)
B	856.9	1.4	E \perp z \gg E//z	-
C	858.8	3.3	E \perp z \gg E//z	b_{2g}^* Ni 3d $_{xy}$ - L $_{xy}$ *(2 π^*)
D	859.6	4.1	E \perp z < E//z	e_g^* Ni 3d $_{xz,yz}$ - L $_{xz,yz}$ *(2 π^*)
E	861.0	5.5	E \perp z < E//z	-
F	863.4	-7.9	E \perp z < E//z	-

a) バンド A を 0.0eV としたときの相対エネルギー。b) 分子軸は図 3-1 に示すようにとった。軌道の成分の記述方法は本文を参照のこと。

吸収、Ni 2p $_{1/2}$ 吸収それぞれの最も強いバンド A、A' は Ni 3d $_{x^2-y^2}$ * 軌道への遷移と考えるが良い。

Ni 3d $_{x^2-y^2}$ * 軌道への遷移は E \perp z 配置でのみ双極子許容な面内遷移である。しかしバンド A の E//z 配置と E \perp z 配置の強度比は 0.16 : 0.84 で、E//z 配置でも強度を持っていた。これは、入射光の直線偏光性や単結晶試料のアライメントの不完全さ、真空中での結晶水の脱水による [Ni(CN) $_4$] $^{2-}$ 錯イオンの並び方の乱れによるものと考えられる[23]。

そこで実験条件を考慮すると Ni 2p 吸収のバンドは、

- | | |
|---|-----------|
| (a) 面内(E \perp z)でのみ双極子許容な遷移 | バンド A、B、C |
| (b) 面内(E \perp z)、面外(E//z)ともに双極子許容な遷移 | バンド D、E、F |

の 2 つに分類することができる。また、[Ni(CN) $_4$] $^{2-}$ 錯イオンが互いに完全に平行な理想的な条件でのスペクトルとして、以下のように補正したものを図 3-5 に示す。

$$(\text{理想的な E//z 配置のスペクトル}) = 0.84 \times (\text{E//z スペクトル}) - 0.16 \times (\text{E}\perp\text{z スペクトル})$$

$$(\text{理想的な E}\perp\text{z 配置のスペクトル}) = +0.16 \times (\text{E//z スペクトル}) + 0.84 \times (\text{E}\perp\text{z スペクトル})$$

配位子 CN $^-$ イオンは、2 重縮重した LUMO 2 π^* 軌道を持つ(図 3-4)。従って [Ni(CN) $_4$] $^{2-}$ は、2 π^* 軌道の線形結合で記述される空軌道を持つ。以下ではこれを L*(2 π^*) と表し、添え字で対称性を区別する。可視吸収の励起状態には内殻ホールがないので Ni 2p 吸収の励起状態と直接は比較できないものの、原子内遷移である Ni 3d $_{xz,yz} \rightarrow$ 3d $_{x^2-y^2}$ * 遷移と MLCT 遷移 Ni 3d \rightarrow L*(2 π^*) が近接して観測される(図 3-6) [13,14]。さらに、終状態における価電子の緩和が Ni 2p 励起と同程度に起こると考えられる Ni 1s 吸収についても、L $_z$ *(2 π^*) 軌道と Ni 4p $_z$ * 軌道の線形結合によって形成される結合性の a $_{1g}$ * 軌道が、イオン化しきい値の低エネルギー側に観測されると報告されている[24]。従って、L*(2 π^*) のうち、双極子許容な空軌道 L $_{xy}$ *(2 π^*)、L $_{xz,yz}$ *(2 π^*) への MLCT 遷移

がNi 2p 吸収でも観測される可能性がある。Ni 原子内遷移を含めてこれらの遷移の偏光依存性をまとめると

(a) $E \perp z$ でのみ双極子許容	Ni 原子内遷移	$2p \rightarrow b_{1g}^*(Ni\ 3d_{x^2-y^2})^*$
$E \perp z$ でのみ双極子許容	MLCT 遷移	$2p \rightarrow L_{xy}^*(2\pi^*)$
(b) $E \perp z, E // z$ とともに双極子許容	MLCT 遷移	$2p \rightarrow L_{xz, yz}^*(2\pi^*)$

のようになる。実験結果からバンド C、D はそれぞれ (a) 面内 ($E \perp z$) でのみ双極子許容な遷移、(b) 面内 ($E \perp z$)、面外 ($E // z$) とともに双極子許容な遷移、であることがわかっている。前述のように (a) の偏光依存性を示す Ni 原子内遷移はバンド A に帰属できる。そこで (a) の直線偏光依存性を示すバンド C は $L_{xy}^*(2\pi^*)$ への MLCT 遷移と考えることができる。またバンド D は (b) の直線偏光依存性を示すので $L_{xz, yz}^*(2\pi^*)$ への MLCT 遷移と解釈できる。

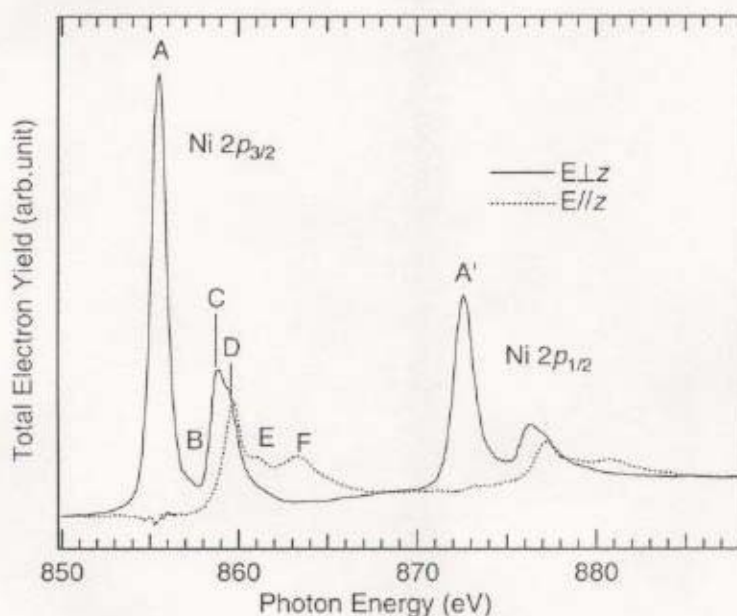


図 3-5 補正した $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の直線偏光 Ni 2p 吸収スペクトル。補正の方法は本文を参照。

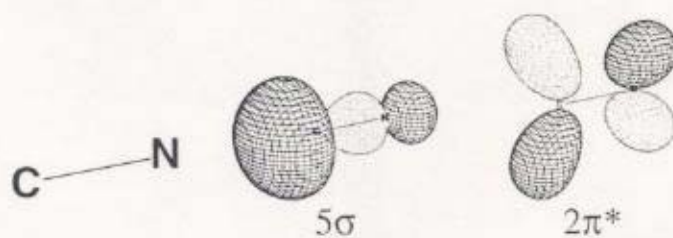


図 3-4 CN^- イオンの 5σ (HOMO) と $2\pi^*$ (LUMO) 軌道。

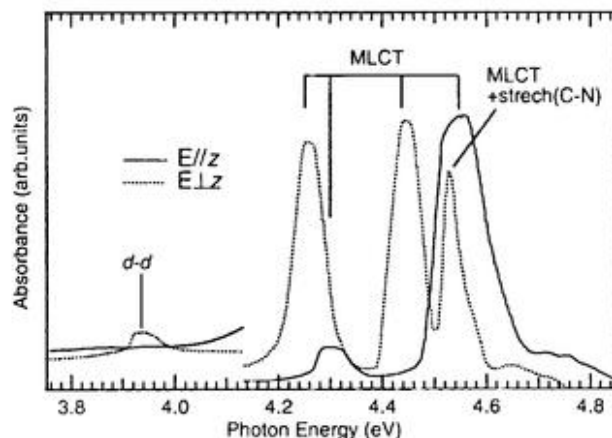


図 3-6 $[n-(C_2H_5)_4N]_2[Ni(CN)_6]$ の光吸収スペクトル[14]。

3-3-3. *ab initio* 分子軌道計算

ab initio 分子軌道法による理論計算の結果を表 3- 2 に、遷移先の軌道を図 3- 7 に示す。 b_{2g}^* と e_g^* 軌道への MLCT 遷移は、 b_{1g}^* への Ni 原子内遷移の 2.5~3.9 eV 高エネルギー側にあると見積もられている。実験と比較すると、 b_{2g}^* と e_g^* 軌道への遷移強度が b_{1g}^* 軌道への遷移に比べ小さく見積もられているが、エネルギー間隔はおおよそ一致している。ここで e_g^* への遷移が分裂して計算されているのは、点電荷で記述した周りのイオンの対称性が D_{4h} よりも低いためである。図 3- 7 をみると b_{1g}^* 軌道には Ni $3d_{x^2-y^2}$ 軌道だけでなく、CN の 5σ 軌道の寄与も大きいことがわかる。+、- がそれぞれ結合性、反結合性の線形結合を示し、太字が主な成分を表すと定義すると、

$$b_{1g}^* \quad \text{Ni } 3d_{x^2-y^2} - L_{x^2-y^2} (5\sigma)$$

と記述できる。基底状態の b_{1g} 軌道には 5σ 軌道の寄与がほとんどないのに対し、Ni $2p$ 励起で 5σ 軌道の寄与が大きくなるのは、内殻ホールが生成したことによって b_{1g}^* 軌道が緩和し CN の 5σ 軌道との結合が強くなったと理解できる。言い換えると、内殻ホールが LMCT によって遮蔽(screening)されていることを示している。一方 $[Ni(CN)_6]^{2-}$ に特徴的なバンド C と D に対応する b_{2g}^* 、 e_g^* 軌道は配位子空軌道 $L_{xy}(2\pi^*)$ と $L_{xz,yz}(2\pi^*)$ が Ni $3d$ 軌道と線形結合した、

$$\begin{array}{ll} b_{2g}^* & \text{Ni } 3d_{xy} - L_{xy} (2\pi^*) \\ e_g^* & \text{Ni } 3d_{xz,yz} - L_{xz,yz} (2\pi^*) \end{array}$$

と記述できる。

ab initio MO 計算では Ni $4s^*$ への遷移が b_{1g}^* の 1.4 eV 高エネルギー側に予測されている。しかし、この励起先の軌道は広がっており、計算のモデルに強く依存する。また実験の偏光依存性とは大きく異なる偏光依存性が得られており、バンド B に対応しているかどうか不明である。計算結果では E、F に対応する遷移は見

つからなかった。バンド B、E、F は今回の計算で考慮されていない Ni 原子内の多重項間の混合などの多体効果に由来する構造である可能性がある。また実験では、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の K イオンを Ba、Ca にかえた場合、バンド E、F の構造が大きく異なっている。このため、バンド E、F は $[Ni(CN)_4]^{2-}$ に局在した原子価性の遷移でなく、広がった軌道への遷移である可能性もある。

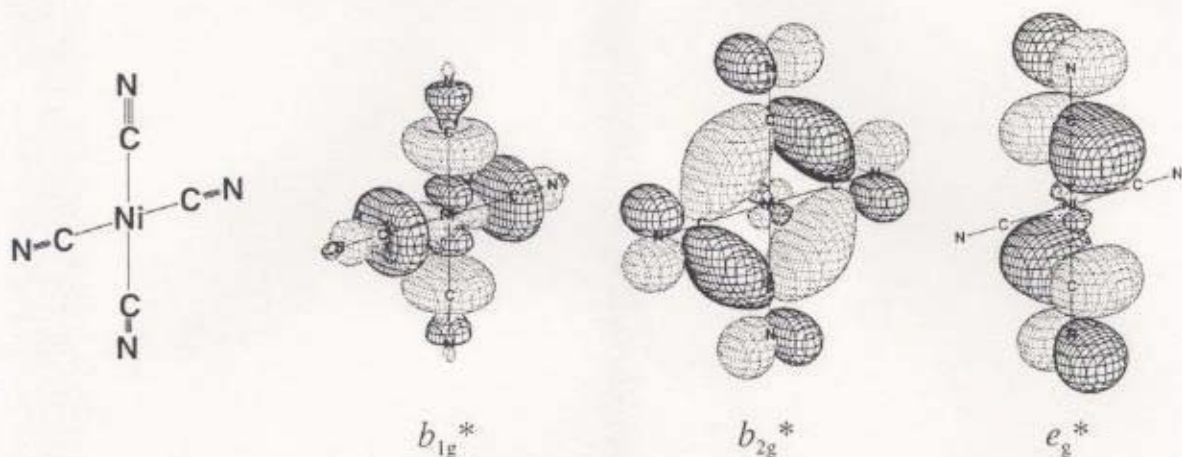


図 3-7 *ab initio* MO 計算による Ni 2p 励起状態の遷移先の軌道。

表 3-2 Ni 2p 吸収に関する計算結果。

Description	Relative energy (eV) ^{a)}	Oscillator strength				Intensity Ratio (E//z) / (E⊥z)	Experiment
		E//x	E//y	E//z	average		
b_{1g}^* Ni $3d_{x^2-y^2}^* - L_{x^2-y^2} (5\sigma)^{b)}$	0.0	0.07679	0.08305	0.00018	0.05334	0.002	A
a_{1g}^* Ni $4s^*/3d_{z^2} - L_{x^2-y^2} (5\sigma)$	1.4	0.00002	0.00005	0.00014	0.00006	4.3	c)
b_{2g}^* Ni $3d_{xy} - L_{xy}^* (2\pi^*)$	2.5	0.00603	0.00623	0.00004	0.00410	0.006	C
e_g^* Ni $3d_{xz} - L_{xz}^* (2\pi^*)$	3.6	0.00010	0.00315	0.00436	0.00254	2.9	D
e_g^* Ni $3d_{yz} - L_{yz}^* (2\pi^*)$	3.9	0.00308	0.00003	0.00450	0.00254	2.9	D

a) バンド A を 0.0 eV としたときの相対エネルギー。b) 分子軸は図 3-1 に示すようにとった。軌道の成分の記述方法は本文を参照のこと。c) バンド B には対応しないと思われる。本文参照。

3-3-4. 多体効果

前節までの吸収の直線偏光依存性と *ab initio* 分子軌道計算の結果は $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の Ni 2*p* 吸収に現れる強いバンド A、C、D が一電子遷移として理解できることを示している。ここではまず、バンド C、D が多電子遷移であると仮定した場合に期待される直線偏光依存性を整理し、直線偏光依存性からだけではバンド C、D が多電子遷移である可能性を否定できないことを示した上で、光電子スペクトル、特に共鳴光電子スペクトルの結果[25]から多電子遷移の可能性が否定されることを示す。

遷移金属の内殻吸収で重要な多電子遷移には、金属原子の多重項間の混合に由来するものと LMCT を伴うものがある。対称性が同じであれば両者は混合し、多重項間の混合に由来する構造なのか、LMCT に由来する構造であるのか区別がつかない場合も多い。以下では LMCT を伴う吸収バンドを LMCT サテライトと呼ぶことにする。簡単のため Ni 3*d*_{z²}、Ni 3*d*_{x²-y²}*軌道と配位子 L(5σ)の 3 軌道のみを考慮して議論を進める。Ni 3*d*_{z²} と 3*d*_{x²-y²}*は直交しているが、Ni 3*d*_{x²-y²}*と L 軌道、Ni 3*d*_{z²}*と L(5σ)軌道は混成が大きく直交してはいないことに注意する。以下では L(5σ)を単に L と表記する。基底状態 $|\Psi_g\rangle$ を、

$$|\Psi_g\rangle = \alpha_g \left| (3d_z)^2 (3d_{x^2-y^2})^0 \right\rangle + \beta_g \left| (3d_z)^0 (3d_{x^2-y^2})^2 \right\rangle + \gamma_g \left| (3d_z)^2 (3d_{x^2-y^2})^1 L^{-1} \right\rangle \quad (3-1)$$

のように 3 つの電子配置の線形結合で表す。但し基底状態での主な電子配置は第 1 項であるから

$$\alpha_g \gg \beta_g, \gamma_g \quad (3-2)$$

また主バンド ($K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ ではバンド A、A') に対応する励起状態 $|\Psi_{MAIN}\rangle$ と多重項の混合に起因するバンドに対応する励起状態 $|\Psi_{MULTIPLY}\rangle$ 、LMCT サテライトに対応する励起状態 $|\Psi_{LMCT}\rangle$ を

$$\begin{aligned} |\Psi_{MAIN}\rangle &= \alpha_{MA} \left| (2p)^{-1} (3d_z)^2 (3d_{x^2-y^2})^1 \right\rangle + \beta_{MA} \left| (2p)^{-1} (3d_z)^1 (3d_{x^2-y^2})^2 \right\rangle + \gamma_{MA} \left| (2p)^{-1} (3d_z)^2 (3d_{x^2-y^2})^2 L^{-1} \right\rangle \\ |\Psi_{MULTIPLY}\rangle &= \alpha_{MU} \left| (2p)^{-1} (3d_z)^2 (3d_{x^2-y^2})^1 \right\rangle + \beta_{MU} \left| (2p)^{-1} (3d_z)^1 (3d_{x^2-y^2})^2 \right\rangle + \gamma_{MU} \left| (2p)^{-1} (3d_z)^2 (3d_{x^2-y^2})^2 L^{-1} \right\rangle \\ |\Psi_{LMCT}\rangle &= \alpha_L \left| (2p)^{-1} (3d_z)^2 (3d_{x^2-y^2})^1 \right\rangle + \beta_L \left| (2p)^{-1} (3d_z)^1 (3d_{x^2-y^2})^2 \right\rangle - \gamma_L \left| (2p)^{-1} (3d_z)^2 (3d_{x^2-y^2})^2 L^{-1} \right\rangle \end{aligned} \quad (3-3)$$

と表す。主バンド、多重項の混合によるバンド、LMCT サテライトの主な電子配置はそれぞれ第 1、2、3 項である。ここで、第 1 項と第 3 項が同じ対称性を持つのにに対し第 2 項は第 1、3 項とは異なる対称性を持つことに注意すると、

$$\beta_{MA} = \alpha_{MU} = \gamma_{MU} = \beta_L = 0 \quad (3-4)$$

$$\alpha_{MA} \gg \gamma_{MA} \quad (3-5)$$

$$\alpha_L \ll \gamma_L \quad (3-6)$$

であることがわかる。すなわち主バンドと LMCT サテライトは同じ偏光依存性を示すが、多重項の混合に由来する構造は主バンドとは異なる偏光依存性を示す。

多重項の混合に由来するバンドの直線偏光依存性を考える。Ni $3d_{x^2-y^2}$ と L 軌道は直交してはいない[26]。しかしこれを直交していると見做すと吸収断面積 σ^{MU} は

$$\sigma^{MU} \propto \left| \langle \Psi_{MULTIPLY} | r | \Psi_g \rangle \right|^2 \propto \left| \langle 3d_x | r | 2p \rangle \right|^2 \quad (3-7)$$

となる。さらに $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の Ni $2p_{x,y,z}$ 軌道と $3d_x$ 軌道が水素類似原子のそれと同じ見なすと、0でない電気双極子モーメントは、

$$\langle 3d_x | x | 2p_x \rangle = \langle 3d_x | y | 2p_y \rangle = -2 \langle 3d_x | z | 2p_z \rangle \quad (3-8)$$

であるから、 $E//z$ 配置の吸収断面積は $E \perp z$ 配置の4倍となる[27]。

他の多重項についても同様の考察ができるが、Ni(II)平面錯体の場合はそれらの寄与は小さい。そこで実験的には、 $E//z$ 配置で強度が大きく $E \perp z$ 配置でも許容なバンドがあらわれるかどうかを調べることで、多重項間の混合によるバンドがどの程度強度を持ちうるか判断することができる。以上の考察から、 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の直線偏光依存性からだけでは、バンドC、DがそれぞれLMCT サテライトと多重項間の混合に起因するバンドであるという可能性を排除できない。

しかし、バンドC、Dを多電子遷移と帰属することが困難であることを光電子スペクトルから示す。内殻イオン化状態は、内殻電子が抜けたことによって価電子の大きな緩和(内殻ホールの screening)を伴う。このとき配位子から遷移金属への電荷移動を伴う緩和によって、LMCT サテライトがスペクトルに観察されることがある。高スピンNi(II)化合物でもLMCT サテライトが強く観測されるものが多い。例としてNiOのNi $2p$ 光電子スペクトルを図3-8に示す。サテライトSはLMCTの寄与が大きなバンドである。従って、LMCTを伴う緩和は光電子スペクトルでは非常に重要である[28,29]。一方内殻吸収では、内殻イオン化過程と異なり内殻ホールの緩和は価電子だけでなく励起された電子も緩和に寄与する。そこで一般に、内殻吸収におけるLMCT サテライトは、内殻光電子放出におけるLMCT サテライトに比べ主バンドに対する相対強度が小さくなると考えられる[8]。ところが $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の内殻光電子スペクトルには強いサテライト構造はない[30]。

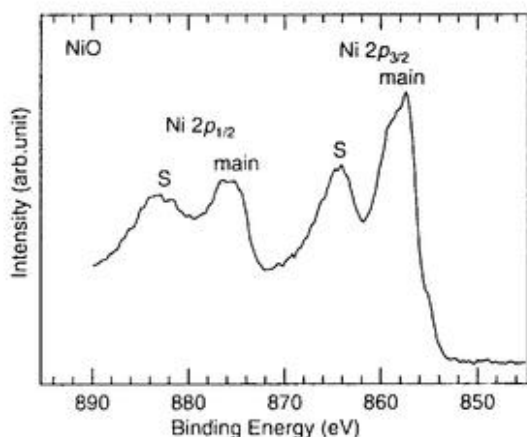


図 3-8 NiO の光電子スペクトル。入射光のエネルギーは 1253.0 eV。

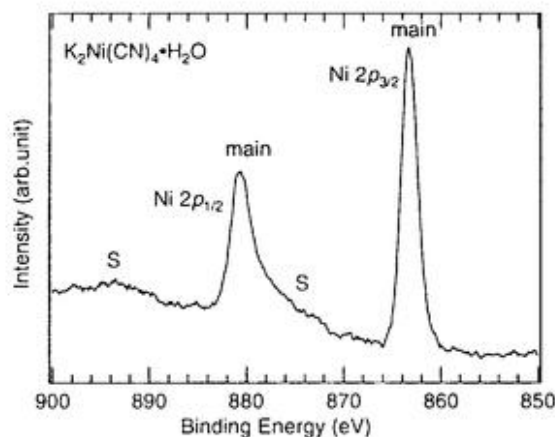


図 3-9 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の光電子スペクトル。入射光のエネルギーは 1253.0 eV。Flood gun を用いて測定した。チャージアップの影響があり、結合エネルギーの補正はおこなっていない。

図3-9にNi 2p 光電子スペクトルを示す。主バンドの高結合エネルギー側には弱い非常にブロードなサテライトSがみられるが、高スピンNi(II)化合物のような強いサテライトはない。これは低スピンNi(II)化合物に共通した特徴である[31]。従って、Ni 2p 吸収での強いバンドC、Dを多体効果によるものとして理解することは困難である。

また、高田らはNi 2p 吸収がおこるエネルギーのX線を照射したときの光電子スペクトル(Ni 2p 共鳴光電子スペクトル)を報告している[25]。彼らはX線のエネルギーをバンドA、C、Dに共鳴するとNi 3s、3p 光電子ピークのサテライトの強度が増大し、このサテライトの運動エネルギーはX線のエネルギーに対して運動エネルギー一定でも結合エネルギー一定でもなく分子性固体に特有な挙動を示すことを見いだした。この章でのNi 2p 吸収の帰属との関係で重要なのは、共鳴させたバンドA、C、Dと光電子スペクトルのサテライトが1対1対応していることを見いだしている点である。彼らはこれが、バンドA、C、Dが一電子遷移であることを示していると結論している。なぜなら、仮にバンドC、Dが多電子遷移であるならばバンドCおよびDに共鳴させたときの光電子スペクトルには、バンドCとDの異なる多電子遷移の性格を反映した異なるサテライトの共鳴増大が観測されると期待されるのに対し、実験では同一の成因をもつと考えられるサテライトが、バンドA、C、Dいずれに共鳴させた場合にも共通して共鳴増大しているからである。

3-4. まとめ

内殻励起状態での多体効果が弱いと考えられる低スピンNi(II) 3d⁸ 錯イオン、[Ni(CN)₄]²⁻のNi 2p 吸収を測定した。Ni 2p → 3d_{xy}*Ni 原子内遷移の高エネルギー側に、強いサテライトバンドC、Dが現れることを見いだした。このサテライトバンドの成因を明らかにするため、直線偏光依存性の測定により励起状態の対称性の情報を得ると共に、*ab initio* 分子軌道法によるNi 2p 励起状態の計算おこなった。その結果バンドC、Dが、それぞれ面内、面外の配位子π*軌道へのMLCT遷移と解釈できることがわかった。

一電子遷移のみ記述できる理論計算によって、バンドC、Dが記述できることと、高田らの共鳴光電子スペクトルの結果から、バンドC、Dが多電子遷移である可能性は否定される。従って、3d 遷移金属 2p 吸収においてMLCT遷移が観測されることが初めて明確に示された。

また MLCT 遷移から基底状態の逆供与に関する情報を得ることができるが、これは後述する他の平面Ni(II)錯体と比較しながら第5-3-5節で詳しく議論する。

- [1] J. Kanamori and A. Kotani (Eds), *Core-level Spectroscopy in Condensed Systems*, (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [2] B.T. Thole, G. van der Laan, J.C. Fuggle, G.A. Sawatzky, R.C. Karnatak, J.-M. Esteve, *Phys. Rev.* **B32** (1985) 5107.
- [3] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky and M. Verdaguer, *Phys. Rev.*, **B37**, 6587 (1988).
- [4] J. van Elp, G. Peng, B. G. Searle, S. Mitra-Kirtley, Y.-H. Huang, M. K. Johnson, Z. H. Zhou, M. W. W. Adams, M. J. Maroney, and S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1918 (1994).
- [5] A. Kotani and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35** (1973) 1073, 1082.
- [6] F. J. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **67** (1994) 529.
- [7] K. Okada and A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61** (1992) 449.
- [8] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak and J.-M. Esteve, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 4253.
- [9] A. P. Hitchcock, A. T. Wen and E. Rühl, *Chem. Phys.*, **147** (1990) 51.
- [10] E. Rühl, C. Heinzl, H. Baumgärtel, and A. P. Hitchcock, *Chem. Phys.*, **169**, 243 (1993).
- [11] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, (2nd edition) (Elsevier, Amsterdam, 1984) p. 205.
- [12] M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, Ch. Cartier dit Moulin, T. Mallah, M. Verdaguer, E. Pellegrin, and C. T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6422 (1996).
- [13] S.B. Piepho P.N. Schatz, and A.J. McCaffery, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5994.
- [14] Cowman, C. D., Ballhausen, C.J., Gray, H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973).
- [15] Matienzo, L. J., Yin, L.I., Grim, S.O., and Swartz Jr., W.E., *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 2762.
- [16] M. Tomura, unpublished. $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の単結晶結晶構造解析から、 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ の分子面の並びはほぼ平行で、吸収の偏光依存性にはほとんど影響しないことがわかった
- [17] A. Hiraya, T. Horigome, N. Okada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 1264.
- [18] C. J. Ballhausen, N. Bjerrum, R. Dingle, K. Eriks and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 514.
- [19] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, **18** (1964) 2385.
- [20] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.*, **3** (1969) 414.
- [21] ポイントチャージの電荷は $Ni = +0.6620$; $C = -0.298$; $N = -0.471$; $K = 1.00$ とした。
- [22] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [23] 第4章で議論する $Ni(Hdmg)_2$ の偏光 $Ni\ 2p$ 吸収も同じ方法で測定したが、バンド A に対応する $Ni(Hdmg)_2$ の $Ni\ 2p \rightarrow 3d_{xy}$ 遷移は、強度比は $E//z$ 配置 : $E\perp z$ 配置 = 0.08 : 0.92 であった。これは入射光が完全な直線偏光でないこと、および結晶と電場ベクトル E の相対的な配置が完全でないことによるためと考えられる。 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ のバンド A は $Ni(Hdmg)_2$ よりも $E//z$ 配置の相対強度が大きい ($E//z$ 配置 : $E\perp z$ 配置 = 0.16 : 0.84)。この違いは、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の単結晶試料は橙色の透明であるが真空中で白く濁ること

から、単結晶表面の脱水が起こり $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 錯イオンの並び方が乱れてしまったためと考えられる。

[24] N. Kosugi, T. Yokoyama, and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **104** (1986) 449.

$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の Ni 1s 吸収を議論している。第 6 章で Ni 2p 吸収と比較する。

[25] Y. Takata, M. Nakamura, and N. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.*, **287** (1998) 35.

[26] 上村洗、菅野暁、田辺行人著、「配位子場理論とその応用」(裳華房、東京、1969)。

[27] O 群の既約表現 E_g の基底 $E_{g,u}(d_{i_2})$ と既約表現 T_{1u} の基底 $T_{1u,\alpha}(p_x)$, $T_{1u,\beta}(p_y)$, $T_{1u,\gamma}(p_z)$ に対する Clebsch-Gordan 係数のうち 0 でないものは、

$$\langle E_{g,u} | T_{1u,\alpha} T_{1u,\alpha} \rangle = \langle E_{g,u} | T_{1u,\beta} T_{1u,\beta} \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \quad \langle E_{g,u} | T_{1u,\gamma} T_{1u,\gamma} \rangle = \frac{-2}{\sqrt{6}}$$

である[26]。Wigner-Eckart の定理より式(3-8)が成り立つ。

[28] J. Zaanen, C. Westra, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 8060.

[29] P.S. Bagus, G. Pacchioni, F. Parmigiani, *Chem. Phys. Lett.*, **207** (1993) 569.

C. de Graaf, R. Broer, W.C. Neuwpoort, P.S. Bagus, *Chem. Phys. Lett.*, **272** (1997) 341.

[30] Y. Takata, T. Hatsui, and N. Kosugi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **93**, 109 (1998).

[31] A.R. Latham, V.C. Hascall, and H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **4**, 788, (1965).

第4章

Ni(Hdmg)₂ の Ni 2*p* 内殻吸収

発表論文

Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, Nobuhiro Kosugi, Kaoru Yamamoto, Toshihiko Ohta,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 88-91 (1998) 405.

Yasutaka Takata, Takaki Hatsui, Nobuhiro Kosugi,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 93 (1998) 109.

4-1. 序

第3章では、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 錯イオンの $\text{Ni } 2p$ 吸収にみられる強いサテライト構造が、 $\text{Ni } 2p$ 軌道から配位子 π^* 軌道への MLCT 遷移であることを示した。本章では MLCT 遷移の一般的な性質を理解するために低スピン $3d^8$ 錯体である bis(dimethylglyoximato)nickel(II) $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ の $\text{Ni } 2p$ 吸収を議論する。 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ の構造式を図 4-1 に示す。 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ は $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ と同じく配位子 π^* 軌道を持つ。従って MLCT 遷移が観測される可能性がある。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ との主な違いは、

- (a) 面内の配位子空軌道を持たない
- (b) 面外の配位子空軌道を 2 つ持つ(二重結合を 2 個持つ)

点である。

第 3-3-4 節で議論したように、低スピン $3d^8$ 錯体では LMCT サテライトは E_{\perp} 配置でのみ双極子許容な遷移である(E : 入射光の電場ベクトル)。一方 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ は面内の配位子 π^* 軌道を持たないので、MLCT 遷移は E_{\parallel} 配置、 E_{\perp} 配置共に双極子許容である。従って、吸収の直線偏光依存性から、LMCT サテライトと MLCT 遷移を実験的に区別することができる。そこで $\text{Ni } 2p$ 吸収の直線偏光依存性を測定した。また第3章と同様に *ab initio* MO 法により $\text{Ni } 2p$ 励起状態の理論計算を行い、MLCT 遷移の性格を議論する。さらに $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ は弱い半導体で[1]、Au 基板上に蒸着した試料はチャージアップの影響が小さく、 $\text{Ni } 2p$ 吸収に共鳴させたときの価電子帯の光電子スペクトル($\text{Ni } 2p$ 共鳴光電子スペクトル)を測定することができた。この共鳴光電子スペクトルから、 $\text{Ni } 2p$ 吸収における遷移先の空軌道が空間的に Ni に局在しているのかどうか議論することがで

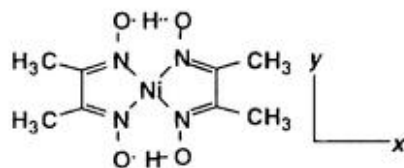


図 4-1 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ の構造

きた。

4-2. 方法

$\text{Ni } 2p$ 吸収スペクトルの測定は、分子科学研究所極端紫外光実験施設 UVSOR の BL1A で[2]、第 3-2 章と同様の方法でおこなった。

エタノール中で酢酸ニッケル配位子 dimethylglyoxime を反応させ、クロロホルムから再結晶させて $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ を得た[3]。これをニトロベンゼンに溶解させ飽和溶液を調製し、およそ 3 週間かけて析出させて

針状単結晶を得た[4]。これを導電性テープ状に平行に並べ、偏光Ni 2*p*吸収スペクトルを測定した。Ni(Hdmg)₂は、分子が90°ずつ回転しながら分子面が平行になるようにスタックした結晶構造を持つ(図4-2)[5]。このためE_{Lz}配置でのスペクトルはE//*x*配置とE//*y*配置の平均となって観測される。

光電子スペクトルは、Au板上にNi(Hdmg)₂を厚さ約1000 Å蒸着した試料について、半球型電子分光器(SCIENTA, SES200)を用いて測定した。エネルギー及び強度はC 1*s*光電子ピークで補正した。

ab initio MO計算はIVO法でおこなった[6](第2-3節)。藤永らのCとNは(63/5)、Hは(5)のガウス型基底関数を、それぞれ[621/41]、[41]に短縮した[7]。NiはNi(³F)(5333/53/5)のNi 2*s*, 3*s*, 4*s*軌道の一番内側の軌道指数ζをそれぞれ39.176, 3.8333, 0.31845に置き換え、さらに分極関数2つ(ζ_{*p*}=0.153, 0.049)と、広がった基底関数2つ(ζ_{*s*}=0.01, ζ_{*d*}=0.1481)を加え、[5111111111¹/31111111*1*/111111¹]に短縮した。計算は、Ni(Hdmg)₂のメチル基を水素で置き換えたbis(glyoximato)nickel(II) [Ni(Hgly)₂]についておこなった。結晶構造解析の結果を参考にして[5]*D*_{2h}対称を持つ構造を仮定して計算した(図4-3)。基底状態のH₂glyは上記の基底関数を用い

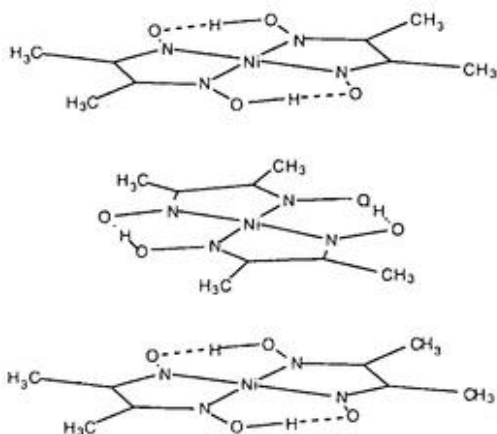


図4-2 Ni(Hdmg)₂の結晶構造[5]。

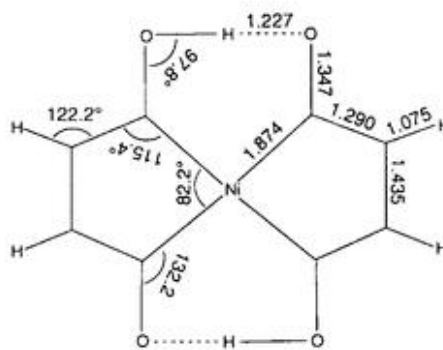


図4-3 計算を行ったNi(Hgly)₂の構造(*D*_{2h})。

Ni(Hgly)₂と同じ構造を持つとして計算した。

4-3. 結果及び議論

4-3-1. Ni 2*p* 吸収

図4-4にNi(Hdmg)₂のNi 2*p*吸収スペクトルを示す。Ni 2*p*_{3/2}吸収の領域には、もっとも強いバンドAの高エネルギー側に、バンドB、C、D、更に高エネルギー側にブロードな構造Eが観測された。カーブフィッティングによって求めたバンドAと、Ni 2*p*_{1/2}吸収領域の最も強いバンドA'の強度比は2.0:1.0であった。これは一重項Ni 3*d*錯体であることに対応している[8, 9]。Ni 2*p*_{1/2}吸収の構造は、寿命幅が大きいためにNi 2*p*_{3/2}吸収よりもブロードになっているが、強度・エネルギー位置ともにNi 2*p*_{3/2}吸収と酷似した構造であった(図4-5)。

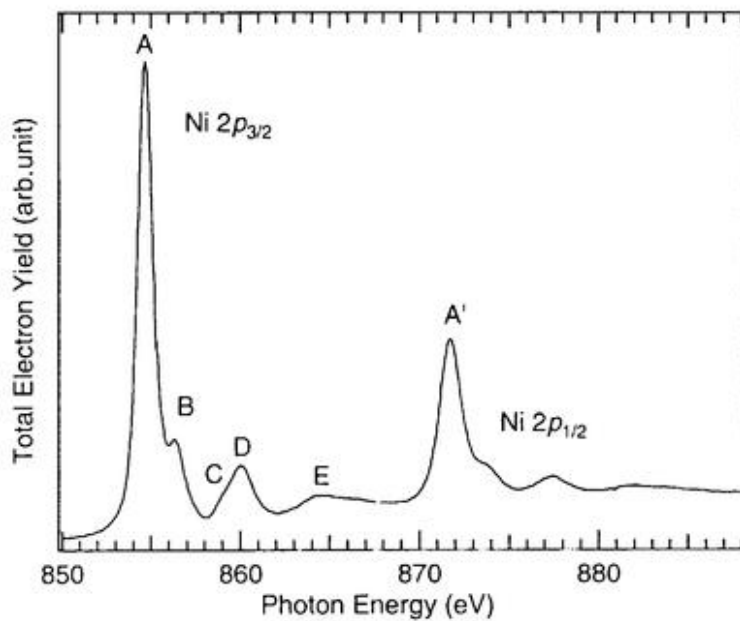


図4-4 粉末 Ni(Hdmg)₂ の Ni 2p 吸収スペクトル。

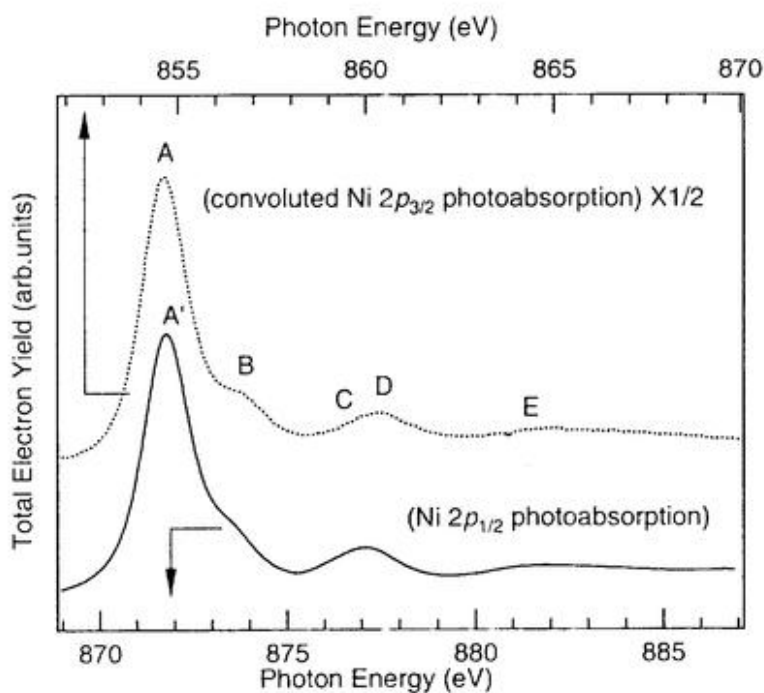


図4-5 Ni 2p_{3/2} 吸収と Ni 2p_{1/2} 吸収の比較。実線は Ni 2p_{1/2} 吸収スペクトルで、点線は Ni 2p_{3/2} 吸収を半値幅 0.5 eV の Lorentzian で畳み込み 1/2 をかけたもの。

そこで以下では Ni 2p_{3/2} 吸収のみを議論する。

図4-6に直線偏光 Ni 2p 吸収を示す。E₁₁ と E₁₂ の配置で吸収に顕著な違いが見られた。バンド A の低エネルギー側には弱いショルダーバンドが観測された。このショルダーバンドは粉末試料のスペクトルでは見

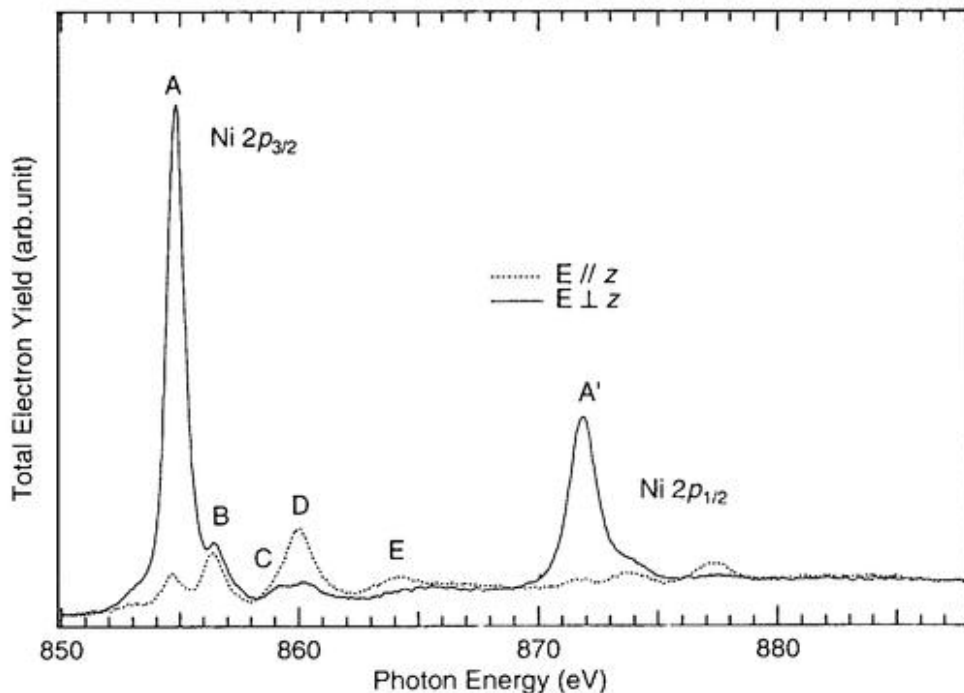


図4-6 Ni(Hdmg)₂の直線偏光Ni 2*p*吸収スペクトル。実線および点線は、それぞれ入射光の電場ベクトルEが分子軸*z*と平行、垂直の配置の時のスペクトルを示す。針状単結晶を有機伝導性テープ上に並べて測定した。

られない。入射X線の試料上での単位面積あたりの光量がUVSOR BL1Aの100倍以上であるアンジュレータ光源を利用した独逸放射光施設DESYのビームラインBW3で実験した場合、Ni(Hdmg)₂は短時間で分解し、分解生成物は853 eV付近にバンドを持っていた。従って、このショルダーバンドは光照射によって分解した化学種によるものと考えられる。バンドA-Eのエネルギー位置と相対強度を表4-1に示す。

Ni 2*p*吸収では中心対称で*d*および*s*の対称性を持つ空軌道への遷移が双極子許容である。*D_{2h}*対称では、*a_g*(*s*, *d_{z²}*), *b_{1g}*(*d_{xy}*), *b_{2g}*(*d_{xz}*), *b_{3g}*(*d_{yz}*)対称を持つ空軌道への遷移が双極子許容となる。低スピン3*d*電子配置のNi原子はNi 3*d_{xy}**軌道とNi 4*s*軌道の2つの空軌道を持つ(*x*, *y*, *z*軸は図4-1のように定義した)。Ni 4*s**軌道への遷移は双極子許容ではあるが、Ni 3*d_{xy}**軌道への遷移に比べNi 4*s**軌道が広がっているため遷移確率が非常に小さいと考えられる。従って最も強いバンドAは、*b_{1g}** (Ni 3*d_{xy}**)への遷移であることがわかる。*b_{1g}** (Ni 3*d_{xy}**)への遷移はE//*z*配置で禁制遷移である。しかし実験では、バンドAはE//*z*配置ではE⊥*z*配置の8%の強度を持っていた。これは試料のアライメントが不完全であるためと考えられる。

そこでこの実験条件を考慮すると、直線偏光依存性でNi 2*p_{3/2}*吸収の構造を以下の3つに分類できる。

- | | |
|--|------------|
| (a) (E// <i>z</i>)配置で双極子禁制 | バンドA |
| (b) (E⊥ <i>z</i>)配置で強いが(E// <i>z</i>)配置でも双極子許容 | バンドB, D, E |
| (c) ほぼ等方的 | バンドC |

バンドB-Eを理解するためには、Ni原子内の多重項間の混合、LMCT、MLCTの3つを考慮する必要がある。

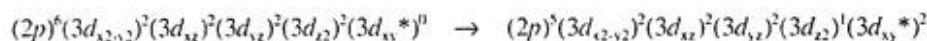
表 4-1 Ni(Hdmg)₂ の Ni 2p 吸収のバンド位置と相対強度

Band	Excitation energy (eV)	Relative energy (eV) ^a	Relative Intensity ^b (E//z) / (E⊥z)	Assinment ^c
A	854.8	0.0	0.08	<i>b</i> _{1g} * Ni 3 <i>d</i> _{xy} * - [9 <i>b</i> ₂ - 9 <i>b</i> ₃]
B	856.5	1.7	1.2	<i>b</i> _{2g} * Ni 3 <i>d</i> _{xz} - [3 <i>b</i> ₁ * - 3 <i>b</i> ₁ *]
C	859.0	4.2	0.95	<i>a</i> _g Ni 4 <i>s</i> */3 <i>d</i> _{z²} - [10 <i>a</i> ₁ + 10 <i>a</i> ₁]
D	860.2	5.4	3.1	<i>b</i> _{3g} Ni 3 <i>d</i> _{yz} - [3 <i>a</i> ₂ * + 3 <i>a</i> ₂ *]
E	864.3	9.5	> 1	

a) バンド A を 0 eV としたときの相対エネルギー。b) 入射光の電場ベクトル E と分子面の法線方向 z が垂直になる配置 (E⊥z) でのバンド A の強度を 1 としたときの相対強度。c) 軌道の記述方法は本文を参照。

ある。高スピン Ni(II) 化合物では複雑な構造を最も強いバンドの高エネルギー側に強度の強い複雑な構造が観測されるが、これは主に Ni 原子内の多重項間の混合に由来するものとして理解されている[10,11,12,13]。反対に低スピン Ni 3*d*⁸ 化合物では、Ni 原子内の多重項間の混合に由来するサテライト構造は強度が小さい。van der Laan らは K₂[Ni(dto)₂] (dto: dithiooxalato) の Ni 2p 吸収について LFM モデルに基づいて解析を行い、最も強いバンドの高エネルギー側に見られる弱い構造が Ni 原子内の多重項間の混合として解釈できるとしている[10]。

多重項由来の構造のうち強度が最も強いものは、



と記述できる遷移である。この励起状態は、基底状態の主な電子配置 $(2p)^6(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{xz})^2(3d_{yz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{xy})^0$ から見ると 2 電子励起状態である。従って、電子配置 $(2p)^6(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{xz})^2(3d_{yz})^2(3d_{z^2})^0(3d_{xy})^2$ が基底状態に混ざってくることによって初めて強度を持つ。電子配置 $(2p)^6(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{xz})^2(3d_{yz})^2(3d_{z^2})^0(3d_{xy})^2$ の寄与の大きさは、基底状態の主な電子配置 $(2p)^6(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{xz})^2(3d_{yz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{xy})^0$ とのエネルギー差で見積もることができる。Ni(Hdmg)₂ と [Ni(dto)₂]²⁺ は、可視領域に ¹A_{1g} → ¹B_{1g} (3*d*_{x^{2-y²}} → 3*d*_{xy}) 遷移に帰属される吸収をもち、そのエネルギーは 3.68 [14, 15] と 2.19 eV [16, 17] と報告されている[18]。配位子場理論では、この吸収のエネルギーは 10Dq-C に等しい。ラカーパラメーター C は、Ni 原子の値は 0.6 eV であり、化合物中ではこれより減少すると考えられる[19]。従って Ni(Hdmg)₂ では [Ni(dto)₂]²⁺ より結晶場が弱く、電子配置 $(2p)^6(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{xz})^2(3d_{yz})^2(3d_{z^2})^0(3d_{xy})^2$ の寄与も小さいと考えられることから、多重項間の混合に起因する構造は非常に弱いと考えられる。しかし Ni(Hdmg)₂ のスペクトルをみてもバンド B や D は、[Ni(dto)₂]²⁺ で見られているサテライト構造より強度が大きく、バンド B や D を Ni 原子内の多重項間の混合に起因する構造として解釈することは困難であると考えられる。

次に LMCT を考察する。LMCT サテライトの終状態は 2*p*⁵3*d*⁹L¹ と記述される。これは 2 電子励起状態であり、基底状態に 3*d*⁸L¹ 電子配置が混じることによって強度を持つバンドである(第 3-3-4 節)。Crocombette らは LFM+LMCT モデルに基づいて 3*d* 遷移金属酸化物の金属 2*p* 吸収の理論計算を行い、基底状態で 3*d*⁸L¹ 電子

配置が強く混ざってくるとNi(Hdmg)₂のバンドB、Dとよく似た構造があらわれると予想している[20]。しかし直線偏光依存性からバンドB-EがLMCTサテライトである可能性は以下に示すように否定される。Ni(Hdmg)₂のNi 2p吸収では、LMCTサテライトと主バンドは、電子配置 $2p^5 3d^{10} L_{xy}^{-1}$ と電子配置 $2p^5 3d^8 (3d_{xy})^1$ のみを考慮すると

$$\begin{aligned}
 2p^5 3d^{10} L_{xy}^{-1} - 2p^5 3d^8 (3d_{xy})^1 & \quad : \text{LMCT サテライト} \\
 2p^5 3d^8 (3d_{xy})^1 + 2p^5 3d^{10} L_{xy}^{-1} & \quad : \text{主バンド}
 \end{aligned}$$

とかける。ここで L_{xy}^{-1} は d_{xy} 対称(D_{2h} で表記すると b_{1g} 対称)のホールが配位子にあることを表している。主バンドはNi(Hdmg)₂の場合バンドAである。主バンドとLMCTサテライトは同じ対称性を持つ励起状態への遷移であるから、同じ直線偏光依存性を示す。しかし実際には、バンドAとバンドB-Eは異なる直線偏光依存性を示しており、バンドB-EはLMCTサテライトではないと結論できる。

ここでNi(Hdmg)₂の光電子スペクトルとの比較をおこなう。光電子スペクトルで見られるLMCTサテライトは、 $2p^5 3d^8 L^{-1}$ と記述される。Ni(II)化合物でも高スピン系ではLMCTサテライトが強く観測されるものが多く、LMCTを伴う緩和は光電子スペクトルでは非常に重要である。一方内殻吸収では、内殻イオン化過程と異なり内殻ホールの緩和は価電子だけでなく励起された電子も緩和に寄与する。そこで一般に、内殻吸収におけるLMCTサテライトは、内殻光電子放出におけるLMCTサテライトに比べ主バンドに対する相対強度が小さくなる。ところがNi(Hdmg)₂のNi 2p光電子スペクトルでわかるように(図4-7)、強いサテライト構造はない[21]。これは低スピンNi 3d⁸に共通した特徴である。このことから、Ni 2p吸収にあらわれるバンドBやDのような強いサテライトバンドをLMCTサテライトと解釈することは適当でない。

最後にMLCTを考察する。配位子Hdmgは二つの π^* 軌道、 $3b_1^*$ と $3b_2^*$ を持つ(C_{2v} 対称で表記)。これら

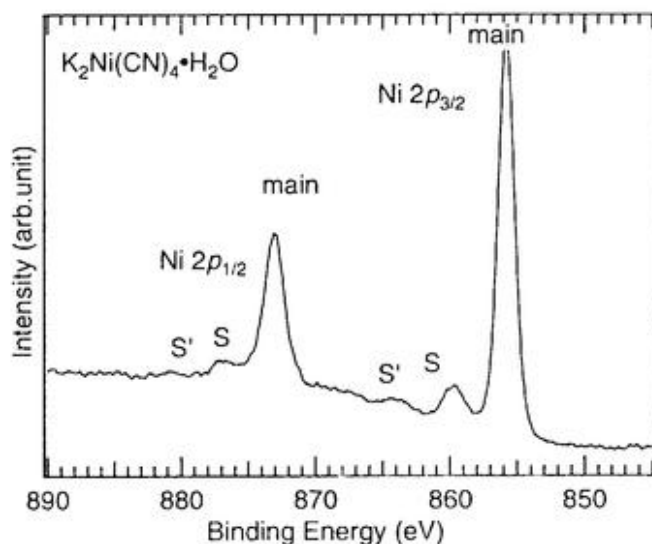


図4-7 Ni(Hdmg)₂の光電子スペクトル。入射光のエネルギーは1253.0 eVである。試料はAu板状に蒸着したものをを用いた。結合エネルギーはAu 4f_{7/2}ピークを83.8 eVとして補正した。

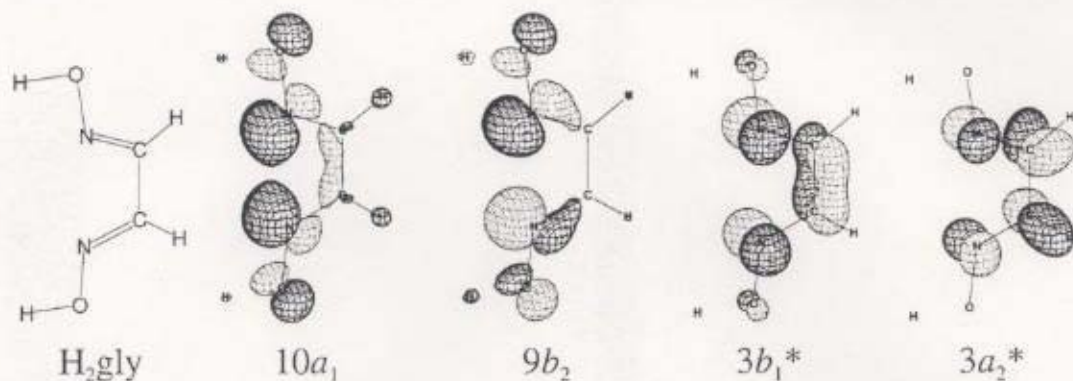


図4-8 $H_2gly(C_{2v})$ の基底状態のHartree Fock解の一電子軌道。 $Ni(Hgly)_2$ 中の構造(図4-3)と同じとして計算した。 $10a_1$, $9b_2$, $3b_1^*$, $3a_2^*$ 軌道の軌道エネルギーはそれぞれ-12.06, -10.95, 2.25, 6.15 eVである。

の軌道は $Ni(Hdmg)_2$ ではエネルギー的に低い空軌道を形成するから、MLCT遷移が観測される可能性がある。 $3b_1^*$ と $3b_2^*$ が形成する $[(Hdmg)_2]^{2-}(D_{2h})$ の空軌道はそれぞれ b_{1u} と b_{2g} , a_u と b_{3g} 対称を持つ(表4-2)。そこで以下に挙げる遷移を考慮しなければならない。

- (a) b_{1g}^* ($Ni\ 3d_{xy}^*$)へのNi原子内の遷移
- (b) 配位子 b_{2g}^* または b_{3g}^* 軌道へのMLCT遷移
- (c) $Ni\ 4s^*$ へのNi原子内の遷移

上記で議論した多重項間の混合による遷移やLMCTサテライトと異なり、MLCT遷移は1電子遷移である。先に議論したように(p. 38)バンドAは主に $Ni\ 3d_{xy}^*$ からなる b_{1g}^* 軌道への遷移である。バンドBとDは E/g 配置のほうが E/g 配置よりも強い。そこで主に配位子 π^* 軌道からなる b_{2g}^* と b_{3g}^* 軌道へのMLCT遷移と考えることができる。 $Hdmg$ の π^* 軌道 $3b_1^*$ は、C-N結合の間に節面を持たないので、 $3a_2^*$ 軌道よりもエネルギー的に低い位置にあると考えられる。参考のため図4-8に H_2gly の価電子軌道を示す。従って b_{2g}^* 軌道の方がエネルギーが低いと考えられる。そこでバンドBとDは、それぞれ b_{2g}^* と b_{3g}^* 軌道へのMLCT遷移であると考えることができる。バンドCの偏光依存性はほぼ等方的であり、 a_g^* 軌道($Ni\ 4s^*$)への原子内遷移である可能性がある。バンドEについては上記の考え方では説明できない。

van Elpらは低スピン $Ni\ 3d^8$ 錯体である $Ni(cyclam)(ClO_4)_2$ と $Ni(salen)_2$ [$cyclam = 1,4,8,11$ -tetraazacyclodecane, $salen = N, N'$ -ethylenebis(salicylideneaminato)]の $Ni\ 2p$ 吸収スペクトルを測定し、LFMモデルに基づいて解析している[11]。但し、van Elpらの用いているLFMモデルではMLCT遷移は記述できない。どちらの錯体の $Ni\ 2p_{3/2}$ 吸収にも、最も強いバンドの高エネルギー側 $\sim 2\text{ eV}$ に強いバンドが、 6 eV 高エネルギー側にブロードな構造が見られる。 $Ni(Hdmg)_2$ に当てはめると前者がバンドB後者がバンドDに相当すると考えることができる。しかし上記で議論したように、バンドB, Dは多重項間の混合あるいはLMCTサテライトと

表4-2 $[(Hdmg)_2]^{2-}$ の空軌道の対称性と性格。

Orbital (D_{2h})	Character (C_{2v} notation) ^{a)}
b_{1u}^*	$[3b_1^* + 3b_1^*]$ out-of-plane
b_{2g}^*	$[3b_1^* - 3b_1^*]$ out-of-plane
b_{3g}^*	$[3a_2^* + 3a_2^*]$ out-of-plane
a_g^*	$[3a_2^* - 3a_2^*]$ out-of-plane

a) $H_2dmg(C_{2v})$ の軌道の線形結合で表した。+, -はそれぞれ結合性、反結合性の線形結合を表す。

して解釈することは困難である。また直線偏光依存性は、これらのバンドがMLCT遷移であることを示している。従って van Elp らの帰属、特に配位子 π^* 軌道を持つ salen 錯体の帰属は再考する必要があると思われる。

4-3-2. *ab initio* 分子軌道計算

Ni 2*p* 吸収の由来を明らかにするため Ni 2*p* 励起状態の *ab initio* 分子軌道計算を行った。計算に用いた IVO 法では 1 電子励起のみを記述することができ、多重項の混合や LMCT は記述されない。表 4-3 に計算によって得られた励起エネルギー、振動子強度を示す。図 4-9 は Ni 2*p*_x から励起したときの遷移先の軌道をプロットした。相対エネルギーは実験結果とよく一致しているが、 b_{1g}^* 軌道への遷移が他の遷移に比べ強く見積もられている。それぞれの遷移の偏光依存性は実験をよく説明する結果となっている。イオンしきい値の低エネルギー側には他に双極子許容な遷移はなく、バンド E に対応する励起状態はなかった。以上の結果はバンド A-D は一電子遷移として理解できることを示している。

次にそれぞれの遷移の性格を議論する。 b_{1g}^* 軌道は、基底状態ではほとんど Ni 3*d*_{xy}* 軌道の寄与のみであるが、Ni 2*p* 吸収での遷移先の b_{1g}^* 軌道は配位子 9*b*₂ 軌道の寄与がかなり大きく、

$$b_{1g}^* \text{ 軌道} \quad \text{Ni } 3d_{xy}^* - [9b_2 - 9b_2]$$

と記述できる。ここで+と-は結合的、および反結合的な線形結合を表し、太字は主な成分をさすものとする。これは Ni 2*p* ホールを遮蔽する過程で LMCT が起こり、 b_{1g}^* 軌道が配位子 9*b*₂ 軌道を持つようになったと理解できる。反対に、 a_g^* 軌道は、

$$a_g^* \text{ 軌道} \quad \text{Ni } 4s^*/3d_{z^2} - [10a_1 + 10a_1]$$

と記述できるが、配位子 10*a*₁ 軌道の寄与はほとんどない。従ってバンド C は原子内の遷移であることがわかる。 a_g^* 軌道は主に Ni 4*s** 軌道からなる。しかし遷移強度に関しては対称性が O_h から D_{2h} まで下がったために混成がおこって混ざってきた Ni 3*d*_{z²} 軌道の寄与が支配的である。

b_{2g}^* 軌道と b_{3g}^* 軌道は共に配位子軌道の寄与が大きく、

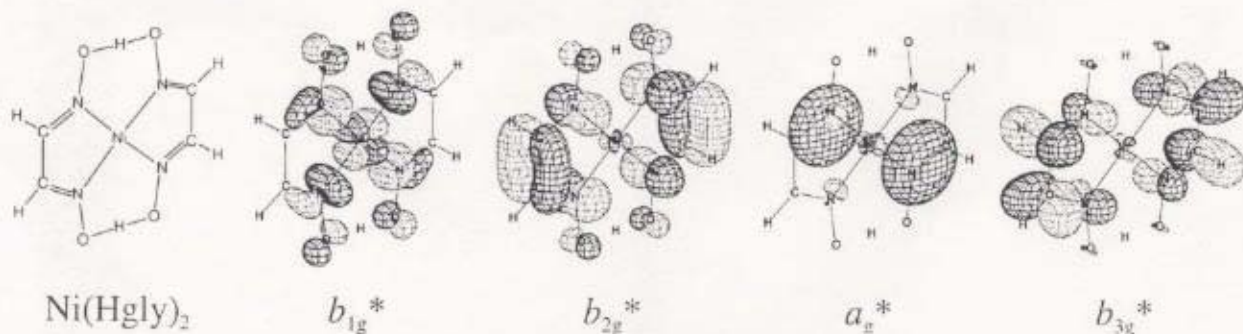


図 4-9 Ni 2*p*_x 励起状態の遷移先の軌道。

表 4-3 Ni(Hdmg)₂ の Ni 2p 吸収に関する計算結果。

Description	Term energy (eV) ^a	Relative Energy (eV)	Oscillator strength	Electric vector of allowed transtion	Intensity ratio (E//z) / (E⊥z)
2p _x	5.64	0.00	0.08599	E//y	
2p _y → b _{1g} *	5.63	0.01	0.08657	E//x	0.0
2p _z	6.17	-0.53	0.00000	-	
2p _x	4.20	1.44	0.00189	E//z	
2p _y → b _{2g} *	4.21	1.43	0.00000	-	3.2
2p _z	4.21	1.43	0.00119	E//x	
2p _x	1.52	4.12	0.00130	E//x	
2p _y → a _g *	1.54	4.10	0.00037	E//y	1.5
2p _z	1.60	4.04	0.00255	E//z	
2p _x	0.05	5.59	0.00000	-	
2p _y → b _{3g} *	0.04	5.60	0.00133	E//z	2.7
2p _z	0.05	5.59	0.00098	E//y	

a) 2p_x, 2p_y, 2p_z イオン化エネルギーはそれぞれ 869.01, 869.05, 868.45 eV であった。

$$b_{2g}^* \text{ 軌道} \quad \text{Ni } 3d_{xz} - [3b_1^* - 3b_1^*]$$

$$b_{3g}^* \text{ 軌道} \quad \text{Ni } 3d_{yz} - [3a_2^* + 3a_2^*]$$

と記述できる。従って対応するバンド B と D は MLCT 遷移であることが明確に判る。また対応する占有軌道はそれぞれ

$$\text{Ni } 3d_{xz} + [3b_1^* - 3b_1^*]$$

$$\text{Ni } 3d_{yz} + [3a_2^* + 3a_2^*]$$

と記述できる。これらの占有軌道は π 逆供与を担う軌道であるから、MLCT 遷移から基底状態の π 逆供与の情報を得ることができることを示している。すなわち、MLCT 遷移の強度は、励起先の軌道の Ni 3d 軌道の寄与に対応し、さらに対応する占有軌道の配位子 π* 軌道の寄与に対応する。従って MLCT 遷移の強度が大きいことは π 逆供与が大きいことを示していると考えられる。第 3 章で議論した [Ni(CN)₄]²⁻ についての結果と比較すると Ni(Hdmg)₂ では MLCT 遷移は弱く観測されている。従って、Ni(Hdmg)₂ での π 逆供与は [Ni(CN)₄]²⁻ より弱いことがわかる。MLCT 遷移の強度と π 逆供与の強さの関係は改めて第 5-3-5 節で議論する。

4-3-3. 共鳴光電子スペクトル

励起状態の空間的な広がりに関する情報を得るため、Ni $2p_{3/2}$ 吸収が起こるエネルギーの軟 X 線で励起したときの価電子帯の光電子分光スペクトルを蒸着した Ni(Hdmg)₂ について測定した(図 4-10)。全ての光電子スペクトルに一定の結合エネルギーをもつ他の構造とは分離したバンドが観測された(図 4-10中の「3 eV band」)。83.8 eV の Au $4f_{5/2}$ バンドで光電子のエネルギーを補正したところ、このバンドの結合エネルギーは 3 eV であった。

このバンド強度を入射軟 X 線のエネルギーの関数としてプロットしたもの (Constant Initial State, CIS スペクトル) を図 4-11 に示す。光電子分光測定条件での蒸着試料の Ni $2p$ 吸収を比較のために示す。このスペクトルは粉末試料のスペクトル (図 4-4) とバンドの強度比が異なる。これは蒸着試料が若干配向し

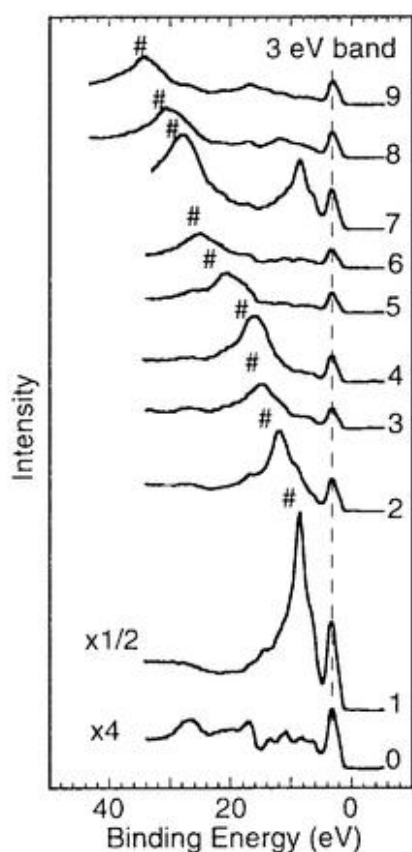


図 4-10 価電子領域の Ni $2p$ 共鳴光電子分光スペクトル。ラベル 0-9 は、入射光のエネルギーが図 4-11 に示したエネルギー位置 0-9 で測定したことを示す。ラベル # で示した 3 eV バンドは、3 eV の結合エネルギーを持ち、入射光のエネルギーを変化させても結合エネルギーは一定であることがわかる。

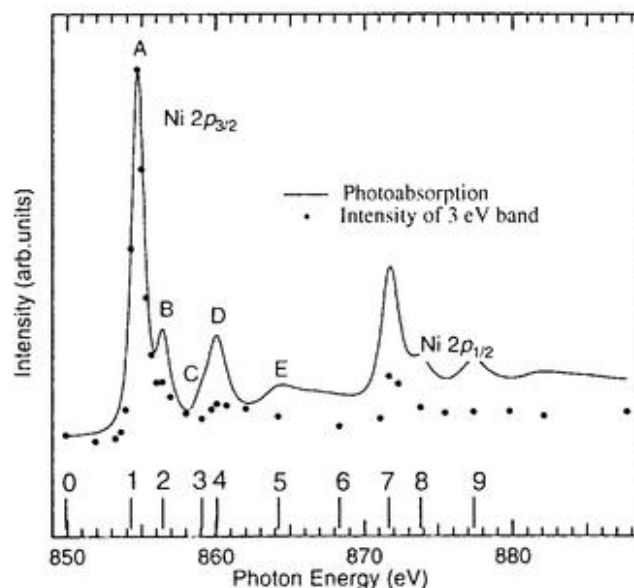


図 4-11 結合エネルギー 3 eV の光電子バンドの強度を入射 X 線のエネルギー依存性 (・)。Au 基板上に蒸着した Ni(Hdmg)₂ について測定した。比較のために、この蒸着試料の Ni $2p$ 吸収スペクトルを示す (実線)。0-9 のラベルは図 4-10 に示した共鳴光電子分光スペクトルを測定したときの入射光のエネルギーを示す。

ているためと考えられる。

Ni 原子内の遷移であるバンド A で CIS スペクトルの強度が著しく増大した。これは 3 eV 光電子バンドが Ni 3d バンドに由来することを示している。CIS スペクトルではバンド A は大きく強度が増大しているが、反対にバンド B-D は吸収スペクトルより小さくなっている。共鳴による強度の増大は、Ni 2p 励起状態が Ni 原子上にどの程度局在しているかに対応している。このことから、バンド A は Ni 原子上に局在した遷移であり、バンド B-D は局在していない遷移であることがわかる。直線偏光依存性と理論計算による帰属は、バンド A は原子内遷移で Ni 原子上に局在した遷移であるのに対し、バンド B-D は励起された電子が配位子上まで広がった空軌道への遷移であることがわかる。バンド C は原子内遷移ではあるが広がった軌道 Ni 4s* への遷移であった。従って共鳴光電子スペクトルは、第 4-3-2、4-3-3 節の帰属を支持しているといえる。

3 eV 光電子バンドは、入射光が Ni 2p_{3/2} 吸収ではバンドのエネルギーのときに最も強くなるのに対し、Ni 2p_{1/2} 吸収では弱い。これは Coster-Kronig 遷移[22]によって内殻ホール Ni 2p_{1/2} ホールが Ni 2p_{3/2} ホールに置き換わるためである。また、CIS スペクトルのバンド A の低エネルギー側の構造は低エネルギー側と高エネルギー側の構造が対称でないのは Fano 共鳴[23]によるものである。

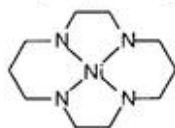
4.4. まとめ

この第 4 章では Ni(Hdmg)₂ について Ni 2p 吸収の直線偏光依存性と Ni 2p 共鳴光電子スペクトルを測定した。Ni 2p 吸収には Ni(Hdmg)₂ に特徴的なバンド B-E が見いだされた。このうち、直線偏光依存性からバンド B、D が面外配位子 π* 軌道への MLCT 遷移と解釈できることがわかった。また弱く等方的なバンド C については、主に Ni 4s* からなる a_g* 軌道への遷移で、強度は混成により混ざってきた Ni 3d_{z²} 成分によるものであることがわかった。この帰属は *ab initio* 分子軌道法による Ni 2p 励起状態の計算結果と一致するものであった。さらに共鳴光電スペクトルに観測された結合エネルギー 3 eV のバンドについて測定した CIS スペクトルから、Ni 2p 吸収によって励起された電子が空間的に Ni 上に局在しているかどうかを知ることができた。また CIS スペクトルは上記の帰属を支持するものであった。

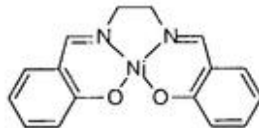
第 3 章で議論した強い π 逆供与を形成すると考えられる CN のような配位子だけでなく、Ni(Hdmg)₂ のように π 逆供与が弱いと考えられる系でも MLCT が観測されることがわかった。このことは、これまで重要と考えられてこなかった MLCT 遷移が、π 逆供与を持つ系で一般的に観測されるものであることを強く示唆する。

- [1] P.S. Gomm, T.W. Thomas, and A.E. Underhill, *J. Chem. Soc., (A)* (1971) 2154.
 c 軸方向の伝導度は $10^{10} \text{ S cm}^{-1}$ と報告している。
- [2] A. Hiraya, T. Horigome, N. Olkada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 1264.
- [3] C.C. Hach, C. V. banks, and H. Diehl, *Org. Syn.*, **32** (1952) 35 .
- [4] L.E. Godycki and R.E. Rundle, *Acta Cryst.*, **6** (1953) 487.
- [5] D. E. Williams, G. Wohlaer, and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 755.
- [6] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.*, **3** (1969) 414.
- [7] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, in *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [8] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky and M. Verdaguer, *Phys. Rev.*, **B37** (1988) 6587 .
- [9] B.T. Thole and G. van der Laan, *Phys. Rev.*, **B38** (1988) 3158.
- [10] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky and M. Verdaguer, *Phys. Rev.*, **B37** (1988) 6587.
- [11] J. van Elp, G. Peng, B. G. Searle, S. Mitra-Kirtley, Y.-H. Huang, M. K. Johnson, Z. H. Zhou, M. W. W. Adams, M. J. Maroney, and S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 1918.

Ni 錯体の Ni 2*p* 吸収について系統的な研究の報告。対称性の低い場合にも適用できる LFM モデルをもちいて解釈をおこない、結晶場分裂、Ni 2 価、3 価の違い等について議論している。このなかで、低スピン平面錯体[Ni(cyclam)₂](ClO₄)₂、Ni(salen)について議論している。



[Ni(cyclam)₂]²⁺



Ni(salen)

- [12] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak and J.-M. Esteve, *Phys. Rev.*, **B33**, (1986) 4253.
- [13] F.J. de Groot, *J. Electron Spectrosc.*, **67** (1994) 529.
- [14] B.G. Anex and F.K. Krist, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 6114.
- [15] M. A. Atanassov and G. ST. Nikolov, *Inorg. Chim. Acta*, **68** (1983) 15.
- [16] A.R. Latham, V.C. Hascall, and H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 788.
- [17] R.S. Czernuszewicz, K. Nakamoto, and D.P. Strommen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1515.
- [18] 文献10では K₂[Ni(dto)₂] の Ni 2*p* 吸収を LFM モデルで解析し 10*Dq* = 4.3 eV と見積もっている。
- [19] 上村 洸、菅野 暁、田辺 行人 著、「配位子場理論とその応用」(裳華房、東京、1969)
- [20] J.P. Crocombette and F. Jollet, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8** (1996) 5253.
- [21] Y. Takata, T. Hatsui, and N. Kosugi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **93** (1998) 109.
- [22] C.P. Lund, S.M.Thurgate, A.B. Wedding, *Phys. Rev.*, **B55** (1997) 5455.

[23] U. Fano and J.W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.*, **40** (1968) 493.

第5章

$[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ の Ni 2*p* 吸収

発表論文

Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, and Nobuhiro Kosugi,

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.

5-1. 序

この第5章ではmnt (maleonitriledithiolato)を配位子として持つ低スピンNi(II) $3d^8$ 錯体、 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のNi $2p$ 吸収スペクトルを議論する。構造式を図5-1に示す。第3章、第4章でとりあげた $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ や $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ と同じく配位子 π^* 軌道を持つので、MLCT遷移が観測される可能性がある。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ との主な違いは

- (a) 結晶場が $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ より弱い
- (b) 柔らかい配位子(soft ligand)を持つ

ことである。(a) 結晶場が小さくなると多重項間の混合に由来する構造が強く観測されるようになる。(b) また柔らかい配位子は配位子から金属への電荷移動エネルギーが小さいので、LMCT遷移が観測される可能性がある。そこでこの錯イオンのNi $2p$ 吸収は、MLCT、LMCT、多重項間の混合の3つが全て無視できない場合に金属 $2p$ 吸収をどの程度理解することができるかという観点から興味深い。

この試料についても放射光の直線偏光性を利用して単結晶試料の直線偏光依存性を測定することにより励起状態の対称性に関する情報を得るとともに、*ab initio* 分子軌道法によって励起状態を計算し、スペクトルの解釈を行った。試料には $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ を選んだ。この系を選んだのは、大きな単結晶が容易に得られること、錯イオン間の距離が大きく錯イオン間相互作用の影響が小さいと考えられること、さらに

- (c) 錯イオンが全て平行に並んだ結晶構造を持っている

ことによる。(c) 錯イオンが全て平行に並んだ結晶構造を持っているため(図5-2)[1]3つの独立な直線偏光Ni $2p$ 吸収を測定することが可能であるから、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ や $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ のように独立な2つの直線偏光スペクトルしか測定できない場合よりも、励起状態の対称性についてより詳しい情報が得られると期待される。

また $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ は、有機超伝導体のアクセプターとして注目されている $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ などと共通の1,2-dithiolene骨格を持つ[2] (図5-1)。従って $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のNi $2p$ 吸収を理解することは、内殻吸収を有機伝導体の

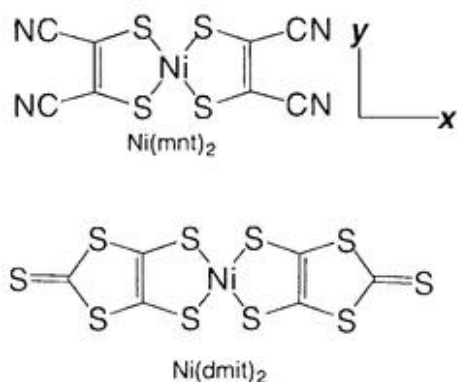


図5-1 $\text{Ni}(\text{mnt})_2$ と $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の構造式。

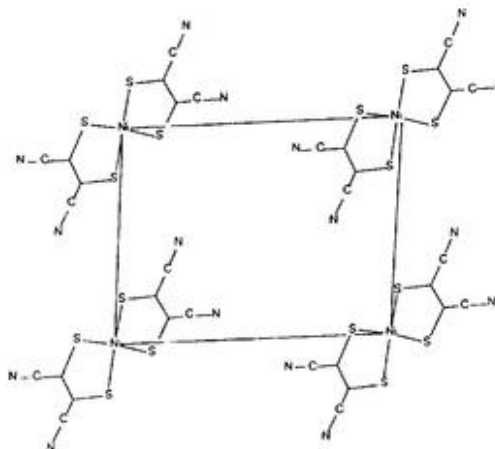


図5-2 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ の結晶構造。c軸が紙面に垂直[1]

物性研究に応用する基礎となると期待される。第 5-3-4 節では $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ の Ni 2*p* 吸収との比較をおこなう。またこの章の結果をふまえて、第 7 章では $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ を一電子酸化した形式 3 価の Ni 原子を持つ $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{+}$ の Ni 2*p* 吸収について議論し、伝導性を担うホールの対称性が Ni 2*p* 吸収からわかることを示す。

最後に、第 3 章と第 4 章で論じた $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ との比較を第 5-3-5 節でおこなう。

5-2. 方法

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ は東京化成より購入したものをアセトン溶液中から再結晶することにより精製した。 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ は文献[3]の方法で合成した。単結晶試料は既報に従い[1]、アセトン飽和溶液を自然蒸発により 2 週間程度かけて濃縮し、板状の単結晶(約 8 x 10 x 2 mm)を得た。剃刀で切り取った単結晶試料の一部分(約 1 x 1 x 0.4 mm)の X 線回折を、四軸 X 線解析装置で測定し、結晶面の指数付けを行った。

Ni 2*p* 内殻吸収スペクトルは、分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)の軟 X 線二結晶ビームライン BL1A[4]で第 2-1 節で述べた方法で測定した。

ab initio MO 計算は GSCF3 プログラムでおこなった[5, 6]。2*p* イオン化状態の Hatree Fock 解をポテンシャルとした Improved virtual orbital (IVO)法[7]で Ni 2*p* 励起状態を計算した(第 2-3 節に詳述)。X 線結晶構造解析から $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ イオンは D_{2h} 対称からやや対称性の崩れた C_{2v} 対称を持つと報告されている[1]。本研究では D_{2h} 対称を持つと仮定して計算を行った。基底関数を藤永らによるガウス型基底関数 Ni (3F) (5333/53/5)、S (533/53)、C と N は(63/5)を用いた[8]。Ni は、内殻励起状態での軌道の緩和を記述するために Ni (¹F) (5333/53/5)の Ni 2*s*, 3*s*, 4*s* 軌道の一番内側の軌道指数をそれぞれ39.176、3.8333、0.31845に置き換え、さらに分極関数 2 つ($\zeta_p=0.153$, 0.049)と広がった基底関数 (diffuse functions) 2 つ($\zeta_s=0.01$, $\zeta_d=0.1481$)を加えた。Ni 原子は $[51111111111^d/31111111^*1^*/111111^d]$ 、S 原子は $[52121/521/1^*]$ 、C、N 原子は $[621/41]$ と縮約した。振動子強度は文献[9]と同じ方法で length form により計算した。

5-3. 結果及び議論

5-3-1. Ni 2p 吸収スペクトル

図 5-3 に $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ の Ni 2p 吸収スペクトルを示す。Ni 2p_{3/2} 吸収では、最も強いバンド A、ショルダーバンド B、弱いバンド C そして高エネルギー側にブロードなバンドが観測された。Ni 2p_{1/2} 領域のスペクトル形状はブロードになっていることを除き Ni 2p_{3/2} 領域とよく似ている。また Ni 2p_{3/2}、2p_{1/2} 軌道の多重度に対応して、Ni 2p_{1/2} 領域の強度が Ni 2p_{3/2} 吸収の 1/2 となっている。このことは $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ 錯体が一重項 3d⁸ 電子配置を持つ Ni(II) 錯体であることに対応している [10]。カウンターイオンを $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ にかえた $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ の Ni 2p 吸収スペクトルも図 5-3 に示した。スペクトルが酷似していることから、Ni 2p 吸収は 1 つの $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ 内での局在した励起と見なすことができると考えられる。

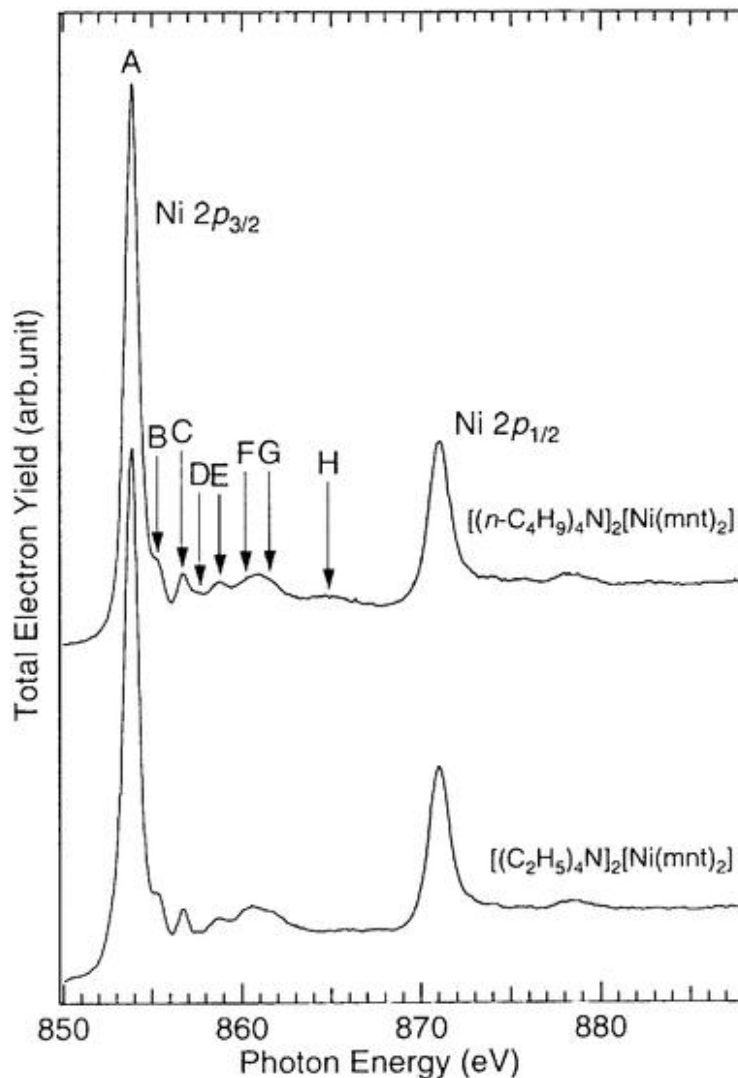


図 5-3 粉末試料 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ と $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ の Ni 2p 吸収スペクトル。

単結晶試料を使って測定した直線偏光 Ni 2*p* 吸収スペクトルを図 5-4 に示す。入射光の電場ベクトル *E* がそれぞれ分子軸 *x*, *y*, *z* と平行な配置について測定した(分子軸を図 5-1 のように選んだ)。粉末試料の測定では分離できなかったバンド D-H も偏光依存性の違いから分離することができた。ここでは明瞭に構造が分離できたバンド A-D に注目する。偏光依存性からバンド A-D は以下のように分類することができる。

- | | | |
|-----|------------------------------------|----------|
| (a) | <i>E</i> // <i>z</i> 配置で禁制遷移 | バンド A, C |
| (b) | <i>E</i> // <i>x</i> 配置で禁制遷移 | バンド B |
| (c) | <i>E</i> // <i>x,y,z</i> 配置全てで許容遷移 | バンド D |

まず一電子遷移を議論する。2*p* 吸収では *s* と *d* 対称を持つ空軌道が双極子許容な軌道であるから、一電子遷移を中心対称性で分類すると、*d_{xy}*, *d_{xz}*, *d_{yz}*, *d_{x²-y²}*, *d_{z²}*, *s* 対称の空軌道が許容な軌道となる。*D_{2h}* 対称ではそれぞれ *b_{1g}*^{*}, *b_{2g}*^{*}, *b_{3g}*^{*}, *a_g*^{*}, *a_g*^{*}, *a_g*^{*} 対称に対応する。従って、上で分類した構造はそれぞれ

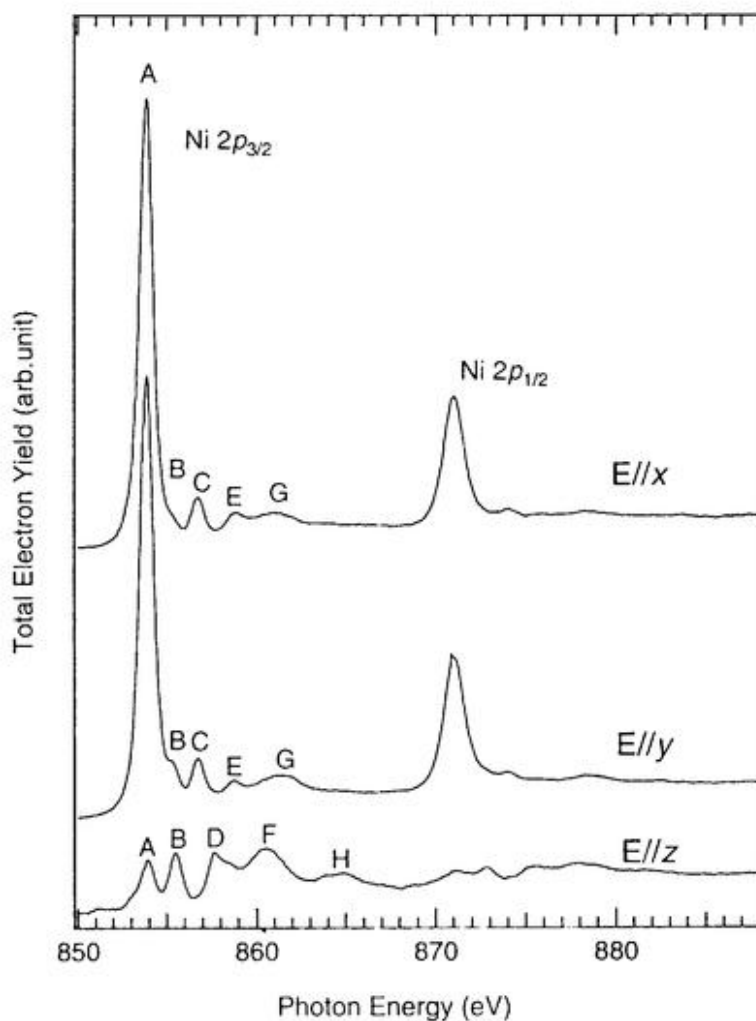


図 5-4 単結晶試料[(*n*-C₄H₉)₂Ni]₂[Ni(mnt)₂]の直線偏光 Ni 2*p* 吸収スペクトル

(a)	$b_{1g}^*(d_{xy})$ あるいは $a_g^*(d_{x^2-y^2})$
(b)	$b_{3g}^*(d_{yz})$
(c)	$a_g^*(d_{z^2}, s)$

の対称性を持つ空軌道への遷移と考えることができる。

基底状態の $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2+}$ は、低スピン $3d^8$ 電子配置を持つから、単純に Ni 原子の電子配置のみを考慮した場合 $\text{Ni } 3d_{xy}$ 軌道は完全な空軌道である。従って、もっとも強いバンド A は $\text{Ni } 3d_{xy}$ 成分を強く持つ b_{1g}^* 軌道への遷移に帰属できる。 b_{1g}^* 軌道への遷移は $E//z$ 配置で禁制遷移である。実験では、バンド A は非常に弱い強度を持つ。これは試料のアライメントの誤差や、試料表面での結晶構造の乱れ、入射光の直線偏光度が完全ではないことに起因するものである。従って、バンド A は $\text{Ni } 3d_{xy}$ 成分を強く持つ b_{1g}^* 軌道への遷移であることが吸収の直線偏光依存性からも確認された。

一方配位子に着目すると mnt は π^* 軌道を持つ。基底状態 mnt^{2-} イオンの Hartree Fock 計算によって得られた軌道を図 5-5 に示す。 $15a_1$ 、 $14b_2$ 、 $16a_1^*$ 、 $15b_2^*$ 、 $5b_1^*$ 及び $5a_2^*$ 軌道の軌道エネルギーはそれぞれ 0.67、0.89、9.9、12.1、13.62、13.85、16.74 eV である。配位子 π^* 軌道は $4a_2^*$ 、 $16a_1^*$ 、 $15b_2^*$ 、 $5b_1^*$ 、 $5a_2^*$ 軌道である。従っ

表 5-1 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2+}$ の Ni 2p 吸収における吸収バンドの励起エネルギーと偏光依存性。

Band	Excitation Energy (eV)	Relative Energy (eV) ^{a)}	Relative Intensities		
			E // x	E // y	E // z
A	853.8	0.0	1.000	.940	.091
B	855.5	1.7	.018	.059	.110
C	856.7	2.9	.100	.092	.009
D	857.7	3.9	.023	.032	.097

a) バンド A を 0.0 eV としたときの相対エネルギー。b) 分子軸 x、y、z は図 5-2 に示すようにとった。

表 5-2 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2+}$ の Ni 2p 吸収に関する計算結果。

Description ^{a)}	Relative energy (eV) ^{b)}	Oscillator strength				Experiment
		E//x	E//y	E//z	average	
b_{1g}^* Ni $3d_{xy}^* - [14b_2 - 14b_2]$	0.0	0.06780	0.06556	-	0.04445	A
b_{3g}^* Ni $3d_{yz}^* - [4a_2^* + 4a_2^*]$	1.3	-	.00103	0.00073	0.00059	B
a_g^* Ni $3d_{x^2-y^2}^* - [16a_1^* + 16a_1^*]$	3.5	0.00150	0.00230	0.00016	0.00132	C
$a_g^*(\text{Ni } 4s^*)$ Ni $4s^*/3d_{z^2} - [15a_1 + 15a_1]$	3.6	0.00081	0.00063	0.00308	0.00452	D

a) 分子軸は図 5-2 に示すようにとった。軌道の成分の記述方法は本文を参照のこと。b) バンド A を 0.0 eV としたときの相対エネルギー。

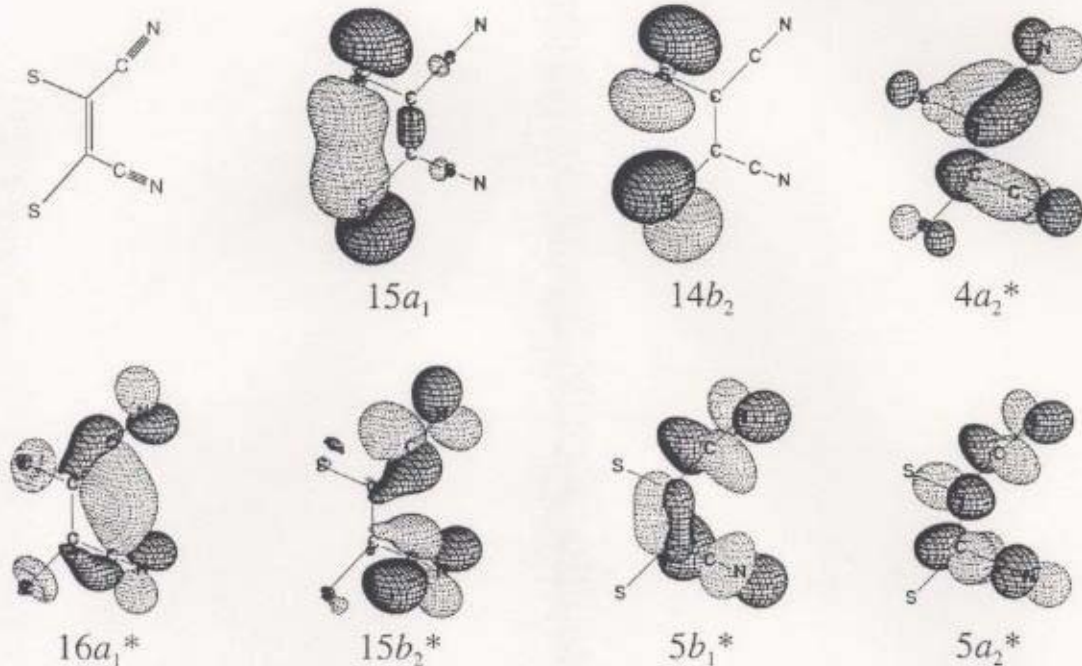


図5-5 C_{2v} 対称を仮定した配位子 mnt^2 の分子軌道。15a₁、14b₂、4a₂*、16a₁*、15b₂*、5b₁*及び5a₂*軌道のエネルギーはそれぞれ-0.67、0.89、9.9、12.1、13.62、13.85、16.74 eVである。

て配位子 mnt^2 2分子 $[(mnt)_2]^+$ は、 mnt^2 の空軌道の線形結合で記述される配位子 π^* 軌道を10個持つ(表5-3)。この章でも、+と-はそれぞれ結合性と反結合性の線形結合を示し、主な成分を太字で表すとす。Ni 2p 吸収で双極子許容な対称性を持つものは $[4a_2^* + 4a_2^*]$ 、 $[16a_1^* + 16a_1^*]$ 、 $[15b_2^* - 15b_2^*]$ 、 $[5a_2^* + 5a_2^*]$ 軌道である。このうち $4a_2^*$ と $16a_1^*$ 軌道は軌道エネルギーが低くかつ S 原子上まで広がった軌道であるので、Ni 3d 軌道との反結合性軌道、

$$b_{3g}^*: \quad Ni\ 3d_{yz} - [4a_2^* + 4a_2^*]$$

$$a_g^*: \quad Ni\ 3d_{x^2-y^2} - [16a_1^* + 16a_1^*]$$

を形成すると考えられる。直線偏光依存性(b)を示すバンドBは b_{3g} 対称を持つ空軌道への遷移であり、一電子遷移(MLCT遷移)と考えることができる。またバンドCも同様に a_g^* 軌道へのMLCT遷移であると考えられることができる。

また D_{2h} 対称では、Ni $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $4s$ の3つの軌道は共に a_g 対称であるので混成がおこるから、バンドDはNi $4s$ 軌道とNi $3d_{yz}$ 軌道が混成して強度を持つようになった a_g^* (Ni $4s^*$) 軌道へのNi原子内遷移と考えることができる。このバンドDの帰属は、上記で分類した直線偏光依存性(c)とも合致する。このようなNi $2p \rightarrow 4s^*$ 遷移は、Ni(Hdmg)₂ でも同様に観測されている(第4章)。

表5-3 $[(mnt)_2]^+$ の π^* 軌道の対称性と性格。

Orbital (D_{2h})	Character (C_{2v}) ^{a)}	
b_{2g}^*	$[4a_2^* + 4a_2^*]$	out-of-plane
a_u^*	$[4a_2^* - 4a_2^*]$	out-of-plane
a_g^*	$[16a_1^* + 16a_1^*]$	in-plane
b_{3g}^*	$[16a_1^* - 16a_1^*]$	in-plane
b_{2u}^*	$[15b_2^* + 15b_2^*]$	in-plane
b_{1g}^*	$[15b_2^* - 15b_2^*]$	in-plane
b_{1u}^*	$[5b_1^* + 5b_1^*]$	out-of-plane
b_{2u}^*	$[5b_1^* - 5b_1^*]$	out-of-plane
b_{3g}^*	$[5a_2^* + 5a_2^*]$	out-of-plane
a_u^*	$[5a_2^* - 5a_2^*]$	out-of-plane

a) mnt^2 (C_{2v}) の軌道の線形結合で表した。+、-はそれぞれ結合性、反結合性の線形結合を表す。

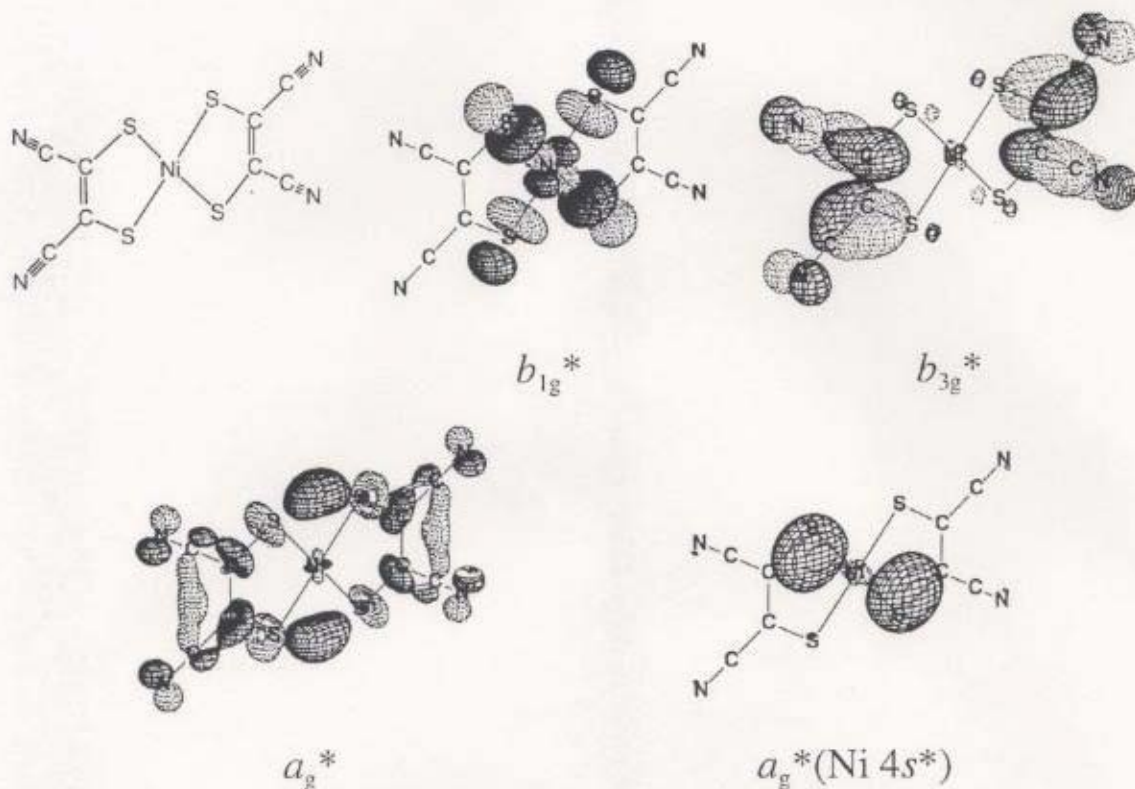


図5-6 理論計算によって得られた Ni 2*p* 吸収における励起先の軌道。

5-3-2. *ab initio* 分子軌道計算

IVO法によって求めた Ni 2*p* 励起。状態の励起エネルギーの相対値と遷移強度を表5-2に示す。また比較のために、実験でのバンドA-Dの強度を表5-1にまとめた。実験結果と比べると、理論計算ではE//*y*配置での b_{3g}^* 軌道と b_{1g}^* 軌道への遷移の振動子強度が相対的に大きく見積もられているが、エネルギー位置及び直線偏光依存性とも概ねよく一致しているといえる。以上の偏光依存性、理論計算の結果は、バンドA、B、C、Dが一電子遷移で説明できることを示している。

図5-6に理論計算によって得られた励起先の空軌道 b_{1g}^* 、 b_{3g}^* 、 a_g^* および $a_g^*(Ni\ 4s^*)$ のプロットを示す。 b_{1g}^* 、 b_{3g}^* および a_g^* の3つの軌道は配位子成分を持つ。比較のために図5-5に配位子 $mnt^3(C_2v)$ 対称を仮定した)の分子軌道のうち重要なものを示した。被占有軌道である $14b_2$ 軌道は、Ni $3d_{xy}$ 軌道との線形結合によって結合性軌道 $Ni3d_{xy} + [14b_2 - 14b_2]$ と、反結合性軌道 $Ni3d_{xy} - [14b_2 - 14b_2]$ を構成する。後者は Ni 2*p* 吸収の主バンドAとして観測された b_{1g}^* 軌道に対応する。

$$b_{1g}^* \quad Ni3d_{xy} - [14b_2 - 14b_2]$$

基底状態では $[14b_2 - 14b_2]$ の寄与が小さいと考えられるが、励起状態では $[14b_2 - 14b_2]$ の寄与がかなり大きい。これは励起先の軌道 $[14b_2 - 14b_2]$ の寄与が大きくなり内殻ホールを遮蔽するためと理解できる。

バンドDに対応する $a_g^*(Ni\ 4s^*)$ 軌道は

$$a_g^* \quad \text{Ni}4s^*/3d_{z^2} - [15a_1 + 15a_1]$$

と記述することができるが、配位子の $15a_1$ 軌道の寄与は非常に小さい。従って、Ni 原子内の遷移である。主な成分は $\text{Ni}4s^*$ 軌道であるが、 $\text{Ni}3d_{z^2}$ が混成してくるために強度を持つことが理論計算でも確認できた。

バンド B に対応する b_{3g}^* 、およびバンド C に対応する a_g^* 軌道は、

$$b_{3g}^* \quad \text{Ni}3d_{yz} - [4a_2^* + 4a_2^*]$$

$$a_g^* \quad \text{Ni}3d_{x^2-y^2} - [16a_1^* - 16a_1^*]$$

と記述でき、配位子の成分が支配的な空軌道である。従って、バンド B は面外の MLCT 遷移、バンド C は面内の MLCT 遷移であることが判る。

5-3-3. 多体効果

次に多体効果を議論する。Ni $2p$ 吸収で重要な多体効果には、配位子から金属 $3d$ 軌道への電荷移動(LMCT)を伴うものと、金属 $3d$ 電子間の電子相関によるものがある。前者に由来する LMCT サテライトは、 $2p^5 3d^{10} L_{xy}^{-1}$ (L^{-1} : 配位子空孔)電子配置がもっとも強いバンドに対応する電子配置 $2p^5 3d^9(3d_{xy}^*)^1$ と混ざって強度を持つようになったと理解できる。従って、LMCT サテライトとバンド A は同じ偏光依存性を示す。バンド C、E と G は、バンド A とほぼ同じ偏光依存性を示すので、LMCT サテライトである可能性もある。

基底状態の $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2+}$ では、Ni 原子の多重項の混合によって $[(3d_{yz})(3d_{xz})(3d_{x^2-y^2})(3d_{z^2})]^4(3d_{xy}^*)^2$ 電子配置が主たる $[(3d_{yz})(3d_{xz})(3d_{x^2-y^2})(3d_{z^2})]^4(3d_{xy}^*)^0$ 電子配置に混ざることが可能になる。このため、 $2p^5[(3d_{yz})(3d_{xz})(3d_{x^2-y^2})(3d_{z^2})]^2(3d_{xy}^*)^2$ への遷移が観測されると予想される。バンド D が電子相関によるものとする、基底状態で $(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{z^2})^0(3d_{xy}^*)^2$ 電子配置が混ざってくるために $(2p)^1(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{z^2})^1(3d_{xy}^*)^2$ への遷移が許容となったと考えることができる。van der Laan らは、mnt の CN が O に置き換わった ditiooxalato (dto) をもつ $\text{K}_2\text{Ni}(\text{dto})_2$ の Ni $2p$ 吸収を測定し LFM モデルでの理論計算をおこなって、上記の多重項間の混合を議論している。彼らはバンド D と同程度のエネルギー位置に多重項の混合による構造が見られるとしており[11]、バンド D が多重項の混合に起因する構造である可能性もある。

しかし本研究の理論計算によって求めた直線偏光依存性は実験とも一致しており、少なくともバンド A-C は 1 電子遷移で理解できることがわかった。

5-3-4. $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2+}$ との比較

比較のために同じ 1,2-dithiolene 骨格を持つ dmit との Ni(II) $3d^8$ 錯体、 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の Ni $2p$ 吸収スペクトルを測定した(図 5-7)。Ni(dmit)₂ の構造式は図 5-1 に示してある。853.6 eV に最も強いバンド A が観測

され、その高エネルギー側に分離できないブロードな構造 B、C、D が観測されている。 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ との大きな違いは、バンド A と構造 B の間に $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のバンド B に対応する構造がないことである。このことは CN 基のある $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ よりも、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ の b_{1g}^* 軌道が軌道エネルギーが高いためであると理解できる。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ は $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ と同程度の結晶場の強さを持つと考えられる。また配位子 dmit は mnt と同程度に柔らかい配位子であると考えられる。このような錯体で大きく異なったバンドが現れることは、金属 2p 吸収を解釈する上で MLCT が重要な要素であること如実に示すものである。構造 B、C、D の成因は不明である。

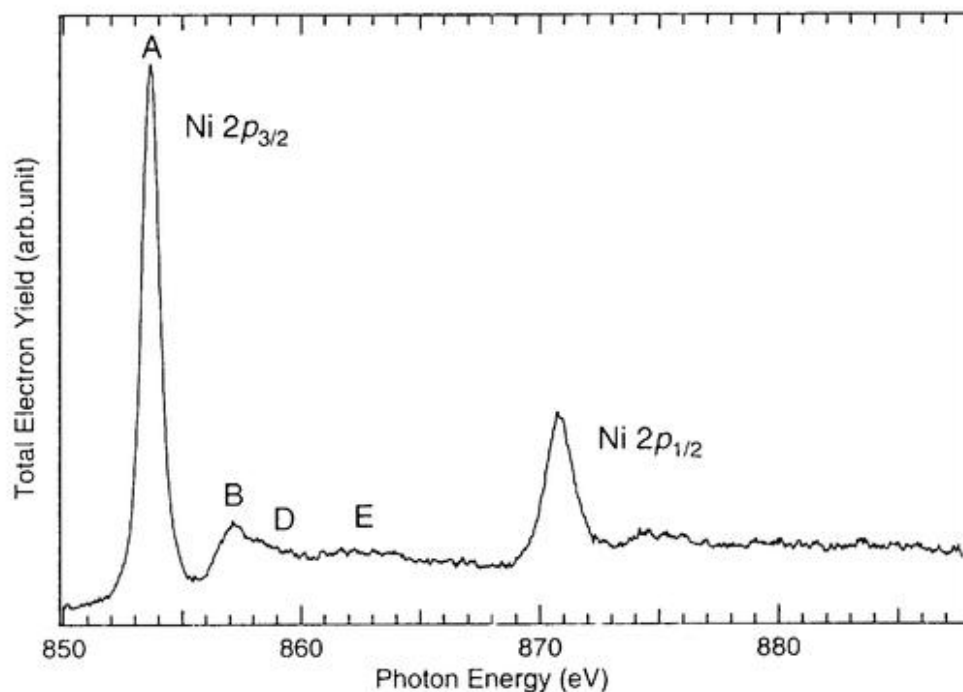


図 5-7 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の Ni 2p 吸収スペクトル。

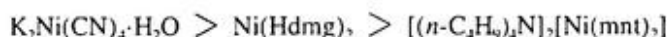
5-3-5. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ との比較

ここで第 3 章、第 4 章で議論した $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ との比較をおこない、Ni 原子内遷移と MLCT 遷移の現れ方の違いについて整理しておく。

図 5- 8 に粉末試料の $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (D_{4h})$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2 (D_{2h})$ および $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ の Ni 2p 吸収スペクトルを示す。強度は Edge jump で規格化してある。チャージアップのためバックグラウンドが歪んでおり、この取り除き方に依存して 10 % 程度強度に違いが生じる。そこで、ここでは異なる試料のバンド強度を定性的に議論するにとどめる。MLCT バンドの励起エネルギーを表 5- 4 にまとめた。

最も低エネルギー側に現れるバンド A は、Ni 原子内遷移である。強度はほぼ同じであるがエネルギー位

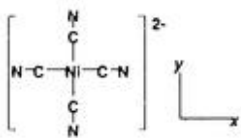
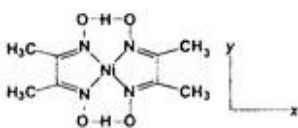
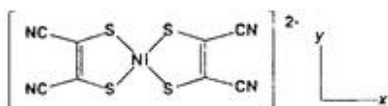
置は



の順に低エネルギーにシフトしている。いずれも低スピン Ni 3d⁸ 錯体であるので内殻ホールによる価電子の緩和は同程度と仮定すると、CN⁻、Hdmg、mnt の順で結晶場が弱くなっていることを反映していると考えられる。

Ni 原子内遷移の高エネルギー側に現れる MLCT 遷移について比較する。K₂Ni(CN)₄·H₂O では面内(L_{xy}*)および面外配位子 π*軌道(L_{xz,yz}*)がエネルギー的に近接しており、これが面内(C)および面外 MLCT 遷移(D)を生じる。Hdmg の場合は、面内には π*軌道を持たないが面外には2つの π*軌道(L_{xz}, L_{yz})をもつ。これに対応して、Ni(Hdmg)₂ では2つの面外 MLCT 遷移が現れ、それらは 3.7 eV 離れている(バンド B、D)。一方[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(mnt)₂]では、面内、面外それぞれ1つずつ MLCT 遷移を帰属することができた(バンド B、C)。Ni(Hdmg)₂ では L_{xz}*への MLCT 遷移が低エネルギー側に観測されたのに対し、[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(mnt)₂]では L_{yz}*への MLCT 遷移が低エネルギー側に観測されている。これは π電子系では、二重結合に節面がある空軌道の方が軌道エネルギーが低くなることから理解できる。また、実際のスペクトルでは強度の違いが大きくあらわれているので、以下では3つの系で緩和の効果は同程度であると仮定して MLCT 遷移の強度を考察する。

表 5-4 Ni 平面錯体の Ni 2p 吸収における MLCT 遷移。

Sample (symmetry)	Band	Excitation energy (eV) ^{a)}	Assignment (main component) ^{b)}	Character
K ₂ Ni(CN) ₄ ·H ₂ O (D _{4h}) 	A	855.5	b _{1g} * (Ni 3d _{x²-y²*)}	intra-atomic
	C	858.8	b _{2g} * (L _{xy} *)	MLCT
	D	849.6	e _g * (L _{xz,yz} *)	MLCT
Ni(Hdmg) ₂ (D _{2h}) 	A	854.8	b _{1g} * (Ni 3d _{xy} *)	intra-atomic
	B	856.5	b _{2g} * (L _{xz} *)	MLCT
	D	860.2	b _{3g} * (L _{yz} *)	MLCT
[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Ni(mnt) ₂] (D _{2h}) 	A	853.8	b _{1g} * (Ni 3d _{xy} *)	intra-atomic
	B	855.5	b _{3g} * (L _{yz} *)	MLCT
	C	856.7	a _g * (L _{x²-y²*)}	MLCT

a) NiO の Ni 2p_{1/2} 吸収の white line を 853.2 eV とした[12]。b) x、y 軸の取り方が D_{4h} と D_{2h} 対称で異なることに注意。L*は配位子空軌道を添え字は中心対称表示での対称性を示す。

Ni 3d 軌道 Ni 3d と配位子空軌道 L* の 2 軌道だけを考慮した簡単な分子軌道描像で考えると MLCT 遷移の遷移先の空軌道は、 $\alpha > \beta$ として

$$\text{空軌道: } \alpha|\text{Ni } 3d\rangle - \beta|L^*\rangle$$

と書ける。ここでも結合性および反結合性の線形結合をそれぞれ +、- で示している。対応する被占有軌道は

$$\text{被占有軌道: } \beta|\text{Ni } 3d\rangle + \alpha|L^*\rangle$$

である。この被占有軌道は π 逆供与を担っており、 α の大きさが π 供与の強さを与えていると考えることができる。このとき MLCT 遷移の強度 σ_{MLCT} は、Ni 2p 軌道が Ni 原子近傍に局在しているので $\langle L^* | r | \text{Ni } 2p \rangle = 0$ としてよいから、

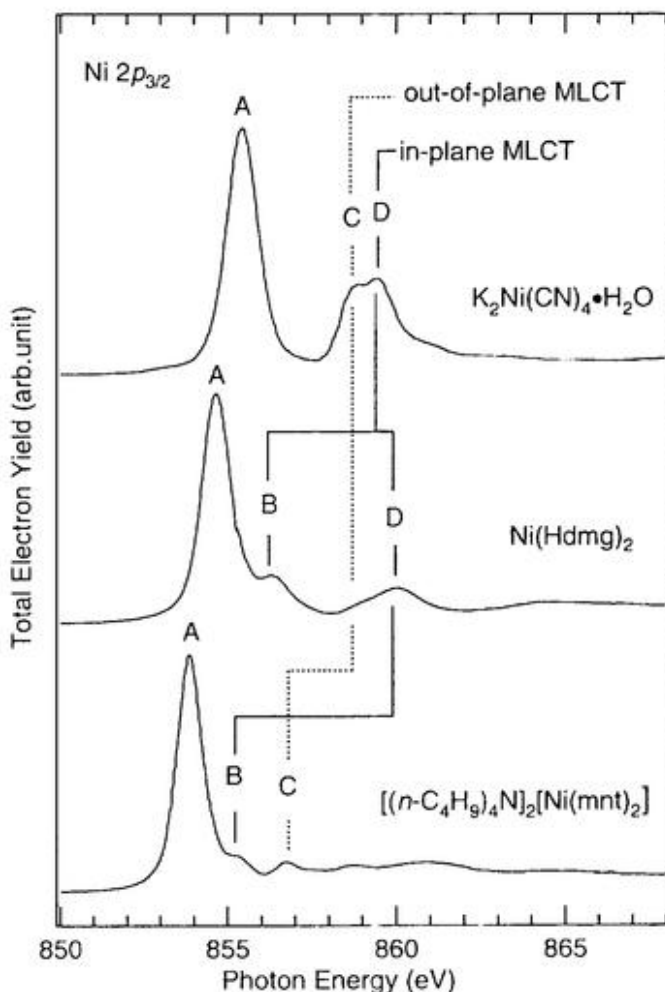
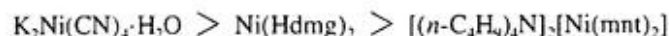


図 5-8 粉末試料の $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D_{4h})、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ (D_{2h}) および $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ (D_{2h}) の Ni 2p 吸収スペクトル。 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は面内(C)、面外 MLCT 遷移(D)が共に観測されるが、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ は面外 MLCT 遷移のみが 2 つ(B, D)観測される。 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ では、面内(C)、面外(B) MLCT 遷移が共に観測され、面外 MLCT 遷移 B の遷移先の空軌道は、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ のバンド D と同じ対称性を持つ。

$$\sigma_{\text{MLCT}} \propto |\langle \varphi | \mathbf{r} | \text{Ni } 2p \rangle|^2 = \alpha^2 |\langle \text{Ni } 2d | \mathbf{r} | \text{Ni } 2p \rangle|^2$$

となる。従って MLCT 遷移の強度が π 逆供与の強さを与えることになる。実験から得られた MLC 遷移の強度は



の順で弱くなっている。これは、 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ 、 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ の順に、 π 逆供与が弱くなっていることに対応していると考えられる。

5-4. まとめ

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ の Ni 2p 吸収を測定したところ、もっとも強いバンドの高エネルギー側に、特徴的な構造が見られることを見いだした。単結晶試料を調製し直線偏光依存性を測定して、特徴的な構造の励起状態の対称性の情報を得ると共に、Ni 2p 励起状態について *ab initio* MO 計算を行い、バンド A、B、C が一電子描像で解釈できることを示した。バンド D については多重項間の混合による可能性が残った。バンド E-H については直線偏光依存性を測定することでバンドの存在は明らかになったもののその成因は不明である。

特にバンド B、C (図 5-3、図 5-4) が MLCT (metal-to-ligand charge transfer) 遷移であることが判った。バンド B、C の強度が、同様な Ni 平面錯体である $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ の MLCT 遷移と比較して弱いことから、基底状態の $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ は弱い逆供与を持つことが判る。更に、バンド B と C は、それぞれ面外と面内の MLCT 遷移である。これらのバンドの強度が同程度であることから、面内の逆供与は、面外の逆供与と同程度に重要であることが判る。

また第 3 章と第 4 章で論じた $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ との比較をおこなった。本研究で用いた IVO 法による理論計算では実験で得られた吸収強度を説明できていないが、密度汎関数法による理論計算を $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ と $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ についておこなったところ、強度、エネルギー位置ともに実験を再現する結果を得た [13]。さらに本研究の理論的方法で吸収強度を説明できないのは、IVO 法の限界(1)(第 2-3 節)、

一電子励起状態 $|\text{}^1\text{}^3\Phi_a^r\rangle$ の占有軌道 ψ_b ($b \neq a$) は内殻イオン化状態の一電子軌道と等しいと近似している。

この近似が適切でないことがある。

によるものであることがわかってきた。そこで更に精度の高い計算を行うことにより MLCT 遷移の強度と π 逆供与の強さの関係を定量的に議論できる可能性がある。

参考文献

- [1] A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** (1977) 2650.
- [2] A. Kobayashi and H. Kobayashi, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, 1997, chapter 5.
- [3] *Inor. Synth.*, vol. X (1967), p.13.
- [4] A. Hiraya, T. Horigome, N. Oikada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 1264.
- [5] N. Kosugi and H. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.*, **74** (1980) 490.
- [6] N. Kosugi, *Theoret. Chim. Acta*, **72** (1987) 149.
- [7] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.*, **3** (1969) 414.
- [8] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [9] N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **91** (1984) 249.
- [10] B. T. Thole and G. van der Laan, *Phys. Rev.* **B38** (1988) 3158.
- [11] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky and M. Verdaguer, *Phys. Rev.*, **B37** (1988) 6587.
- [12] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak and J.-M. Esteve, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 4253.
- [13] L.G.M. Pettersson, T. Hatsui, Y. Takata, N. Kosugi, to be published.

第6章

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のNi 1s 吸収

発表論文

Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, and Nobuhiro Kosugi,

Journal of Synchrotron Radiation, in press.

6-1. 序

第3-5章では $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のNi 2*p*吸収を系統的に議論し、配位子空軌道へのMLCT遷移が観測されていることを示した。MLCT遷移は第5-3-5節で議論したように、逆供与(backdonation)の情報をもたらす。またNi 2*p*吸収にあらわれるNi原子内遷移は結晶場の強さを、LMCTサテライトは供与(donation)の情報をもたらすから、Ni 2*p*吸収によってNiと配位子の結合の本質を知ることができる。

一方本章で議論する金属1*s*吸収は、X線が空気中で吸収されない硬X線領域に吸収端があり、装置が簡便で測定も容易であるためこれまで数多くのデータが蓄積されている[1,2]。しかしその解釈については未だに未解決な部分が多い。

金属1*s*吸収では*p*対称性を持つ空軌道への遷移が双極子許容である。また強度は小さいが、*d*対称性の空軌道への四極子遷移も観測することができる。従って原理的には金属化合物の電子構造を与える有力な手法であるといえる。しかし解釈が定まっていないために実際の物性研究では、X線吸収元素周りの局所的な対称性や、類似の化合物との比較から電子構造を議論する指紋的な使われ方、あるいは単に吸収端のエネルギー位置の化学シフト(chemical shift)からX線吸収原子の価数を議論するだけにとどまっていることが多い。

そこで、Ni 1*s*吸収について信頼性の高い解釈をおこなうことができれば、Ni 1*s*吸収の物性研究への応用へ貢献することができると期待される。さらに、Ni 2*p*吸収との違いと共通点を整理することによって、Ni 1*s*吸収、Ni 2*p*吸収それぞれの吸収端の性格をより明確に把握することが可能になる。

本章では、Ni(II)平面錯体 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のNi 1*s*吸収のイオン化しきい値以下

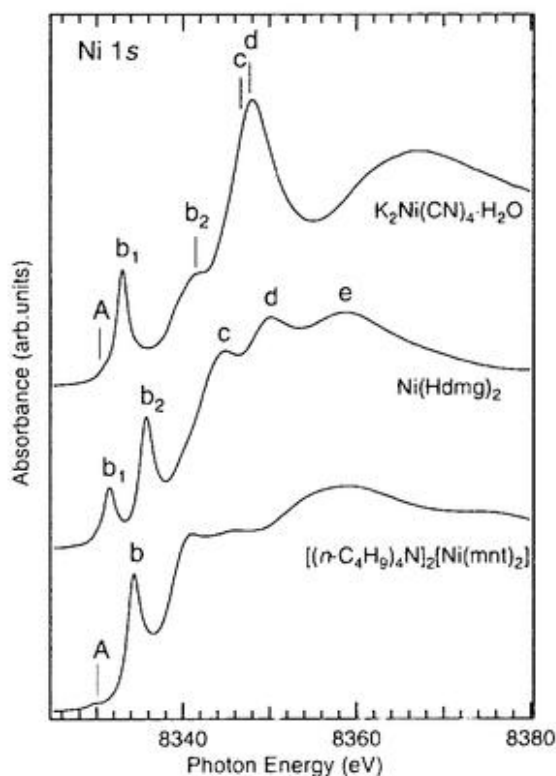


図6-1 粉末試料のNi 1*s*吸収スペクトル。

に現れる構造を統一的に理解することを目的とする。図 6-1 にこれらの錯体の粉末試料の Ni 1s 吸収スペクトルを示す。共通して吸収端の低エネルギー側に強いバンドが観測されるが、構造の形状には顕著な違いが見られる。

第 3-5 章と同様に、直線偏光依存性から励起状態の対称性に関する情報を得ると共に *ab initio* MO 計算に基づいて解釈をおこなった。本章は以下のように構成されている。

第 6-2 節 方法

第 6-3 節 結果および議論

第 6-3-1 節 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の Ni 1s 吸収

直線偏光依存性と SCF 計算に基づく解釈が、筆者の共同研究者らによって既に報告されている[3,4]。Ni 2p 吸収を説明することのできた IVO 法による理論計算をおこなった。この結果に基づいて彼らの帰属を整理し、第 3 章の Ni 2p 吸収の結果と比較議論する。

第 6-3-2 節 $Ni(Hdmg)_2$ の Ni 1s 吸収。

$Ni(Hdmg)_2$ 単結晶試料について Ni 1s 吸収の直線偏光依存性を測定した。直線偏光依存性から励起状態の対称性を分離することで、粉末試料の Ni 1s 吸収では確認できない弱い四極子遷移 $Ni 1s \rightarrow 3d^*$ を確認できた。またイオン化しきい値以下の構造が、配位子空軌道と Ni 4p 軌道の相互作用を考慮することで理解できることを示す。さらに第 4 章の Ni 2p 吸収の結果と比較議論する。

第 6-3-3 節 $[n-(C_4H_9)_4N]_2[Ni(mnt)_2]$ の Ni 1s 吸収。

この試料は分子軸が結晶面と平行でなく結晶の外形から分子軸を判断することが困難である。そこでゴニオメーターを自作し直線偏光依存性を測定した。また入射光の電場ベクトルを一定方向に固定して、入射光の波数ベクトル k を回転させることにより双極子遷移から四極子遷移を分離することができた。この系でも第 5 章の Ni 2p 吸収の結果と比較議論する。

第 6-4 節 まとめ

6-2. 方法

Ni 1s 吸収スペクトルは高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory のビームライン BL-10B で透過法により測定した。チャンネルカット Si(311)結晶を分光器として用い、入射光と透過光の強度はそれぞれ N_2 ガス、 $N_2+Ar(15\%)$ ガスのイオンチェンバーで検出した。入射 X 線のエネルギーは NiO の $1s-3d^*$ 遷移を 8330.0 eV と仮定して補正した。

$K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ と $Ni(Hdmg)_2$ 、 $[n-(C_4H_9)_4N]_2[Ni(mnt)_2]$ の粉末試料は、それぞれ第 3-2 節、第 4-2 節、第 5-2 節で述べた方法で調製した。

$Ni(Hdmg)_2$ の単結晶試料(約 $0.5 \times 0.1 \times 3$ mm)をピンホールを開けた鉛板上にエポキシ系接着剤で固定し、 $E//z$ と $E \perp z$ の 2 つの配置で $Ni\ 1s$ 吸収スペクトルを測定した。

$[n-(C_4H_9)_4N]_2[Ni(mnt)_2]$ の単結晶試料を剃刀で厚さ約 0.3 mm まで薄く加工し、板状の試料($0.3 \times 4 \times 5$ mm)を得た。この試料に自作ゴニオメーターと単結晶 X 線構造解析装置 RAXIS-7(Rigaku, Co.)どちらにもマウントできるようにプラスチック製の支持棒を取り付けた。単結晶 X 線構造解析装置で分子軸を決定した後、BL-10B に自作ゴニオメーターを設置し、試料をマウントして、 $Ni\ 1s$ 吸収の直線偏光依存性を測定した。入射光はピンホールを開けた鉛板で小さく絞った。自作ゴニオメーターは、光軸に試料位置を合わせることができるよう上下方向と水平方向を動かすことが可能なステージ上にゴニオメータを持つ構成となっている(第 2-1 節)。単結晶 X 線構造解析装置から自作ゴニオメーターにサンプルを移す際の角度誤差、および自作ゴニオメーターに用いた回転ステージの精度があるため、設定した配置と実際の配置は 5° 程度ずれがあると思われる。異なる試料について同じ配置の $Ni\ 1s$ 吸収スペクトルを測定したが両者には違いが認められず、偏光依存性を議論する上では問題ない程度の角度精度が達成できている。

$Ni\ 1s$ 励起状態は、 $Ni\ 1s$ イオン化状態の Restricted Hartree Fock 解をポテンシャルとして用いた IVO 法によって計算をおこなった。第 3-2 節、第 4-2 節、第 5-2 節に述べたものと同じ基底関数、モデル構造を用いた。

6-3. 結果および議論

6-3-1. $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の $Ni\ 1s$ 吸収

文献 3, 4 で報告されている $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の直線偏光 $Ni\ 1s$ 吸収スペクトルを図 6-2 に示す[5]。この系では低エネルギー領域に特徴的な強いバンド b_1 、 b_2 が観測される。 $1s$ 吸収では中心対称で p 対称を持つ空軌道が双極子許容、 d 対称を持つ空軌道が四極子許容である。 D_{2h} 対称では、 $e_g(p_x, p_y)$ 、 $a_{2g}(p_z)$ 対称を持つ軌道が双極子許容、 $a_{1g}(s, d_{z^2})$ 、 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 、 $b_{2g}(d_{xy})$ 、 $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ 対称をもつ軌道が四極子許容となる。バンド b_1 、 b_2 は強度が大きいことから双極子遷移と考えられる。さらに $E//z$ 配置で強度を持つことから a_{2g} 対称を持つ空軌道への遷移であると考えられる。またバンド A は $E \perp z$ 配置で強度を持つ。 $E \perp z$ 配置で許容な遷移は e_g 対称を持つ空軌道への双極子遷移、または b_{1g} あるいは b_{2g} 対称を持つ空軌道への四極子遷移である。

IVO 法による計算結果を表 6-1 に、遷移先の軌道を図 6-3 に示す。理論計算と実験結果から、バンド A、 b_1 、 b_2 は、

バンド A	b_{1g}^*	$Ni\ 3d_{x^2-y^2}^* - L_{x^2-y^2}(5\sigma)$
バンド b_1	a_{2g}^*	$Ni\ 4p_z^* + L_z^*(2\pi^*)$
バンド b_2	a_{2g}^*	$Ni\ 4p_x^* - L_x^*(2\pi^*)$

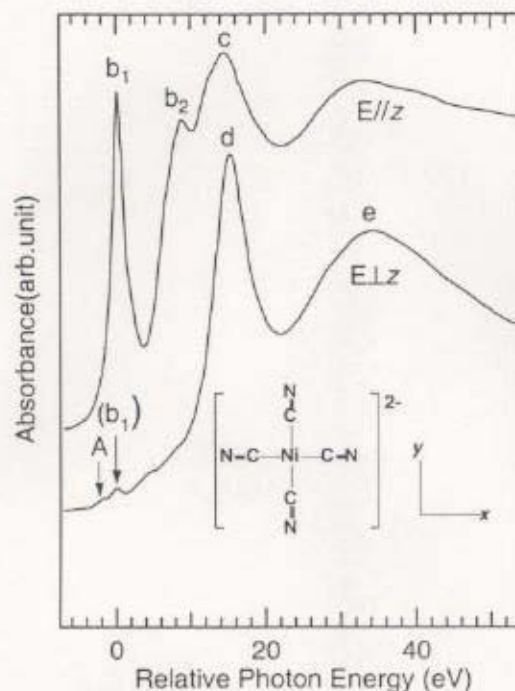


図 6-2 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の直線偏光 $Ni\ 1s$ 吸収スペクトル。粉末試料と、分子面の法線方向 z と入射光の電場ベクトル E が平行の配置 ($E//z$) と垂直の配置 ($E\perp z$) の吸収スペクトルを示す[3]。

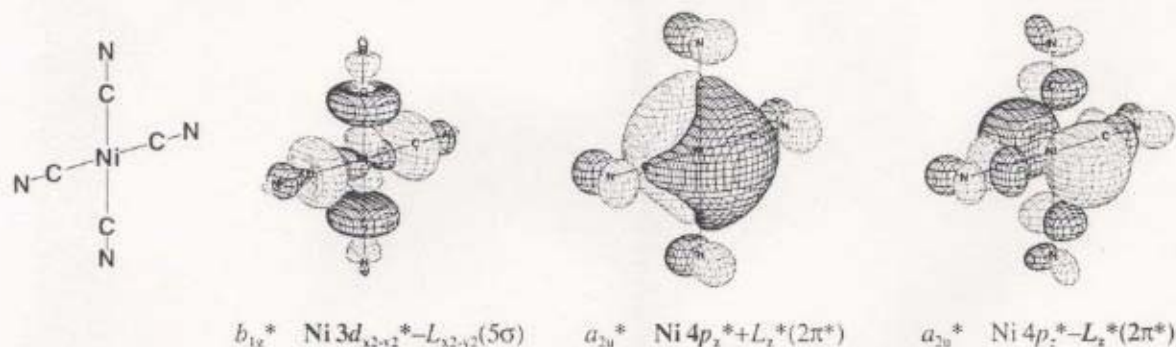


図 6-3 理論計算によって得られた $[Ni(CN)_4]^{2-}$ の $Ni\ 1s$ 励起における励起先の軌道。

と記述できることがわかる。但し、 L^* は CN^- の $2\pi^*$ 軌道の線形結合で表される配位子 π^* 軌道を表す。また第 3~5 章と同様に、+ と - はそれぞれ結合性と反結合性の線形結合を示し、太字は主な成分を表すとする。なおこの解釈は、文献 3, 4 と同じものである。

バンド b_1 と b_2 は配位子空軌道 $L_x^*(2\pi^*)$ の寄与が大きいので、MLCT を伴った遷移であることが判る。Ni $2p$ 吸収で観測された MLCT 遷移と異なり、励起先の軌道を構成する Ni $4p_x^*$ 軌道と配位子軌道 $L_x^*(2\pi^*)$ は共に空軌道である。従ってバンド b_1 、 b_2 は被占有軌道と明確な対応はなく Ni と配位子の結合に関し直接的な情報をもたらさない。Ni $2p$ 吸収で見られた MLCT 遷移と区別するため、このような遷移を以下では Intra-atomic +

表 6-1 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の Ni 1s 吸収。

Band	Observed energy ^{a)}	Experiment		Calculations	
		Relative energy ^{b)}	Relative energy ^{b)}	Oscillator strength ^{c)}	Assignment ^{d)}
A	8330.9	0.0	0.0	–	b_{1g}^* Ni $3d_{x^2-y^2}^* - L_{x^2-y^2} (5\sigma^*)$
b_1	8333.0	2.1	1.6	0.000464	a_{2u}^* Ni $4p_z^* + L_z^* (2\pi^*)$
			3.2	–	b_{2g}^* Ni $3d_{xy}^* - L_{xy} (2\pi^*)$
			4.4 ^{e)}	–	e_g^* Ni $3d_{xz}^* - L_{xz} (2\pi^*)$
			4.6 ^{e)}	–	e_g^* Ni $3d_{yz}^* - L_{yz} (2\pi^*)$
b_2	8341.4	10.5	10.3	0.000309	a_{2u}^* Ni $4p_z^* - L_z^* (2\pi^*)$

a) NiO の Ni 1s-3d* 吸収を 8330.0 eV として入射光のエネルギーを補正した。b) バンド A を 0.0 eV としたときの相対エネルギー。c) 双極子遷移の振動子強度のみを示している。d) 分子軸は図 6-2 に示すように定義した。軌道の表記方法は本文を参照。e) ポイントチャージの対称性が D_{4h} より低いために e_g^* 軌道が分裂した計算結果となっている。

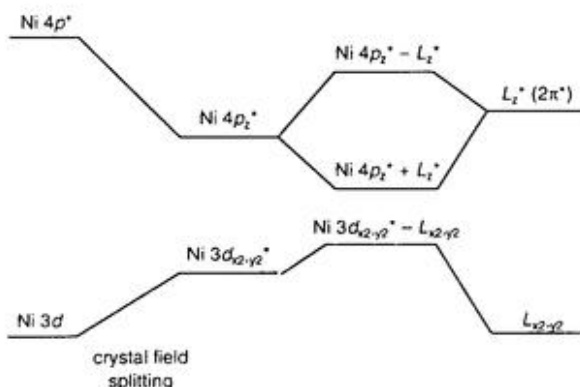


図 6-4 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の Ni 1s 吸収における励起先軌道の定性的な MO ダイアグラム。

MLCT 遷移と呼ぶことにする。上記の議論をまとめた定性的なダイアグラムを図 6-4 に示す。平面錯体の場合、面外方向に配位子がないので $4p_z^*$ 軌道はエネルギー的に低い位置にある。言い換えると、結晶場による Ni $4p^*$ 軌道の分裂によって Ni $4p_z^*$ 軌道のエネルギーが低くなる。この Ni $4p_z^*$ 軌道が配位子空軌道 $L_z^* (2\pi^*)$ と結合性、反結合性軌道を形成し、バンド b_1 、 b_2 として観測されると理解できる。バンド b_1 は b_2 より強く観測されている。実験で観測されているバンド b_1 、 b_2 の遷移強度が、励起先の軌道における Ni $4p^*$ 軌道の寄与の大きさに対応していると考えられるので、バンド b_2 に比べてバンド b_1 における Ni $4p_z^*$ の寄与が大きくなる。また結晶場によって Ni 3d 軌道は分裂し、Ni $3d_{x^2-y^2}^*$ が空軌道となる。この軌道の場合は配位子の占有軌道 $L_{x^2-y^2} (5\sigma)$ と反結合性軌道を形成し、これがバンド A として観測されていると理解できる。

Ni 1s 吸収と Ni 2p 吸収で終状態の緩和の大きさが同じと仮定すると Ni 1s 吸収と Ni 2p 吸収を比較することができる。この仮定の妥当性を検討するために IVO 法で計算したときの Ni 1s 吸収と Ni 2p 吸収の遷移エネルギーを比較する。Ni 2p 吸収に関する計算では(第3章、表 3-2)、遷移エネルギーは b_{1g}^* 軌道への Ni 原子内遷移を 0.0 eV とし、

b_{1g}^*	0.0 eV
b_{2g}^*	2.5 eV
e_g^*	3.6, 3.9 eV

である。Ni 1s 吸収の計算結果は表 6-1 に示している。ここで Ni 1s 吸収の相対エネルギーを、 b_{1g}^* 軌道への Ni 原子内遷移を -0.7 eV とし、

b_{1g}^*	-0.7 eV
b_{2g}^*	2.5 eV
e_g^*	3.6, 3.9 eV

となる。従って Ni 2p 吸収と比べた場合、Ni 1s 吸収における b_{1g}^* 軌道への Ni 原子内遷移が他の軌道への遷移に比べ 0.7 eV 低エネルギー側にシフトしていると見なせる。これは b_{1g}^* 軌道が Ni 上に局在した空軌道であるため、ホールとの相互作用が大きく、Ni 1s ホールと Ni 2p ホールの違いが顕著に現れていると理解できる。

実験との一致がそれほど良くない理論計算に基づいた議論なので、定量的な議論は困難である。そこでホールの違いが遷移エネルギーで ~1 eV 程度の影響を与える可能性があることを考慮した上で、Ni 1s 吸収と Ni 2p 吸収を比較する。図 6-5 に Ni 1s 吸収スペクトルと Ni 2p 吸収スペクトルを、Ni 原子内遷移(共にバンド A と表記している)を 0.0 eV とした相対エネルギーで示す。また遷移の帰属と相対エネルギーを図 6-6 にまとめた。K₂Ni(CN)₄·H₂O の場合、Ni 2p 吸収で観測された MLCT 遷移(バンド C、D)は、Ni 1s 吸収で四極子遷移として観測されると期待される。しかし、強い双極子許容なバンド b_1 , b_2 が重なっているため、MLCT 遷移と他のバンドを区別するのは困難である。一方 Ni 1s 吸収の結果から、Ni 2p 吸収のバンド C、D の近傍

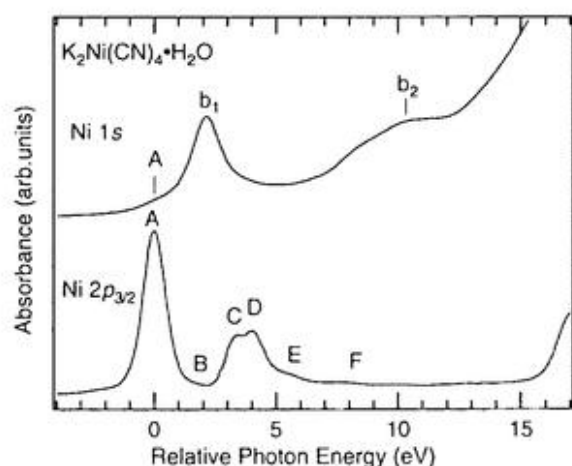


図 6-5 K₂Ni(CN)₄·H₂O 粉末試料の Ni 1s 吸収スペクトルと Ni 2p 吸収スペクトル。バンド A を 0.0 eV とし相対エネルギーでプロットしている。

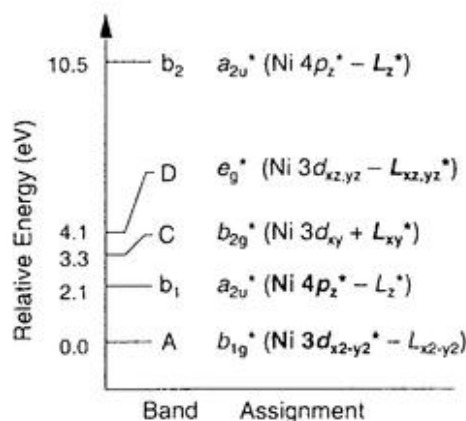


図 6-6 K₂Ni(CN)₄·H₂O の Ni 1s 吸収と Ni 2p 吸収の遷移エネルギーの実測値。 b_{1g}^* への遷移エネルギーを 0.0 eV とし相対エネルギーで示している。

に双極子禁制である $Ni\ 2p_{3/2} \rightarrow a_{2u}^*$ 励起状態が存在していると考えられる。

6-3-2. $Ni(Hdmg)_2$ の $Ni\ 1s$ 吸収

$Ni(Hdmg)_2$ (D_{2h})の直線偏光 $Ni\ 1s$ 吸収スペクトルを図 6-7 に示す。 D_{2h} 対称では、 $b_{3u}(p_x)$ 、 $b_{2u}(p_y)$ 、 $b_{1u}(p_z)$ 対称を持つ軌道への遷移が双極子許容、 $a_g(s, d_{z^2})$ 、 $b_{1g}(d_{xy})$ 、 $b_{2g}(d_{xz})$ 、 $b_{3g}(d_{yz})$ 対称をもつ軌道への遷移が四極子許容である。低エネルギー領域の強い特徴的なバンド b_1 、 b_2 は、強度が大きいので双極子遷移と考えられる。これらのバンドは共に $E//z$ 配置で強く、 $E\perp z$ 配置で非常に弱い。従って a_{2u} 対称を持つ軌道への双極子遷移であることがわかる。 $Hdmg$ 配位子は $3b_1^*$ 軌道をもち(第 4 章、図 4-7、表 4-2)、 $Ni(Hdmg)_2$ で a_{2u} 対称を持つ配位子空軌道 [$3b_1^* + 3b_1^*$] を形成する。そこでバンド b_1 、 b_2 は、この [$3b_1^* + 3b_1^*$] 軌道が同じ a_{2u} 対称を持つ $Ni\ 4p_z^*$ 軌道と結合性、および反結合性軌道を形成されるために観測されるようになった Intra-atomic + MLCT 遷移と考えることができる。 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ と同様に遷移強度が大きいバンドが $Ni\ 4p_z^*$ 軌道の寄与が大きいと判断するとバンド b_1 、 b_2 は

$$\text{バンド } b_1 \quad a_{2u}^* \quad Ni\ 4p_z^* + [3b_1^* + 3b_1^*]$$

$$\text{バンド } b_2 \quad a_{2u}^* \quad Ni\ 4p_z^* - [3b_1^* + 3b_1^*]$$

と記述できる。また $E\perp z$ 配置のスペクトルから、バンド b_1 の 1.2 eV 低エネルギー側に弱いバンド A があることがわかった。 $E//z$ 配置のスペクトルではバンド A は確認できなかった。 $Ni\ 3d$ 性の空軌道は $Ni\ 3d_{xy}^*$ 軌道

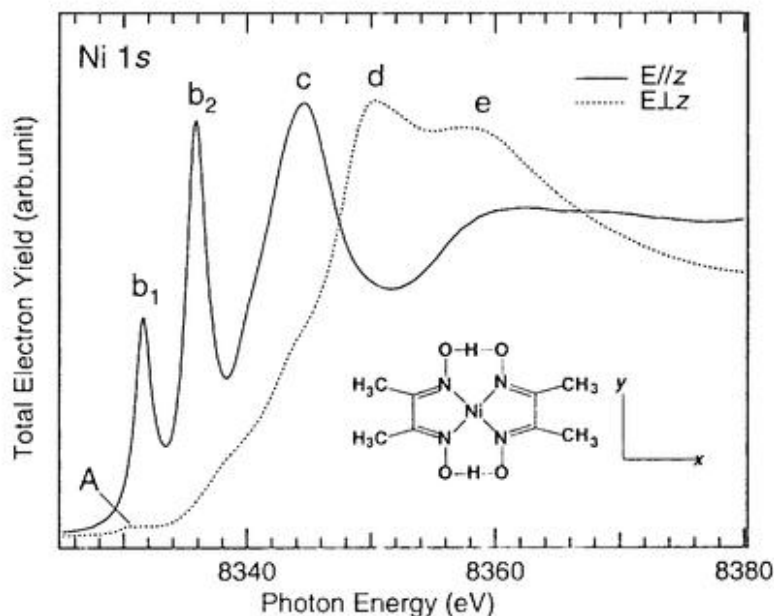


図 6-7 $Ni(Hdmg)_2$ の直線偏光 $Ni\ 1s$ 吸収スペクトル。配置 ($E\perp z$) のスペクトルは ($E//x$) と ($E//y$) 配置の平均のスペクトルである(第 4-1.2 節)。

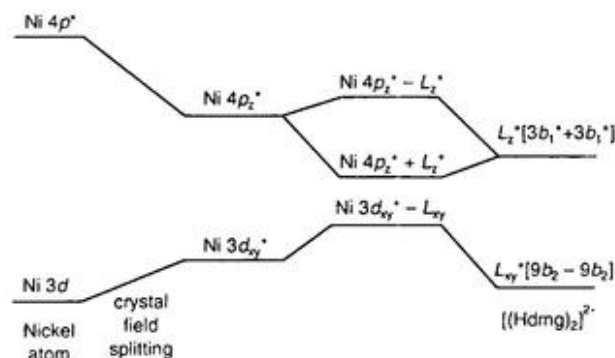


図 6-8 Ni(Hdmg)₂ の Ni 1s 吸収における励起先軌道の定性的な MO ダイアグラム。

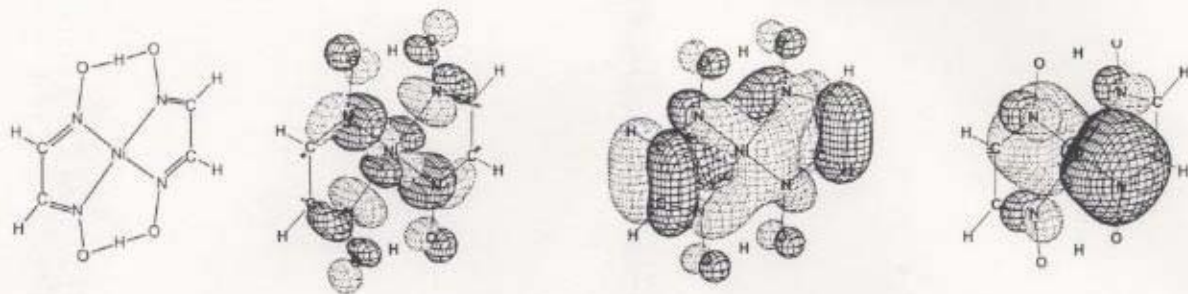
からなる b_{1g}^* 軌道のみである。 b_{1g}^* 軌道への遷移は、 $E//z$ 配置で四極子禁制、 $E \perp z$ 配置で四極子許容であるので、バンド A はこの b_{1g}^* 軌道への四極子許容遷移であると考えられる。図 6-8 に励起先の軌道の定性的な MO ダイアグラムを示す。

表 6-2 に実験と理論計算の結果をまとめた。計算結果はエネルギー位置、遷移強度ともに実験結果とよく一致しており、バンド A、 b_1 、 b_2 が一電子遷移として理解できることを示している。理論計算によって得られた Ni 1s 吸収の励起先の軌道を図 6-10 に示したが、これからも上述の空軌道についての解釈が妥当であ

表 6-2 Ni(Hdmg)₂ の Ni 1s 吸収。

Band	Observed energy ^{a)}	Experiment			Calculations	
		Relative energy ^{b)}	Relative intensity ^{c)}	Relative energy	Oscillator strength ^{d)}	Assignment ^{e)}
A	8330.4	0.0		0.0	-	b_{1g}^* Ni 3d _{xy} * - [9b ₂ -9b ₂]
b ₁	8331.6	1.2	1.4	0.9	0.000346	b_{1u}^* Ni 4p _z * + [3b ₁ * + 3b ₁ *]
				2.0	-	b_{2g}^* Ni 3d _{xz} - [3b ₁ * - 3b ₁ *]
				4.6	-	b_{3g}^* Ni 3d _{yz} - [3a ₂ * + 3a ₂ *]
b ₂	8335.9	5.5	2.6	6.6	0.000508	b_{1u}^* Ni 4p _z * - [3b ₁ * + 3b ₁ *]
c	8345.1					b_{1u}^*
d	8350.3					b_{2u}^* or b_{3u}^*
e	-8539					b_{2u}^* or b_{3u}^*

a) NiO の Ni 1s-M* 吸収を 8330.0 eV として入射光のエネルギーを補正した。b) バンド A を 0.0 eV としたときの相対エネルギー。c) 双極子遷移の振動子強度のみを示している。d) $E//z$ 配置のスペクトルと $E \perp z$ 配置のスペクトルの差スペクトルを Voigt 関数でフィッティングした。バンド b_1 とバンド b_2 のみ強度を求めることができた。e) 分子軸は図 6-7 に示すように定義した。軌道の表記方法は本文を参照。



$$b_{1g}^* \text{ Ni } 3d_{xy}^* - [9b_2^* - 9b_2^*] \quad b_{1u}^* \text{ Ni } 4p_z^* + [3b_1^* + 3b_1^*] \quad b_{2g}^* \text{ Ni } 4p^* - [3b_1^* + 3b_1^*]$$

図 6-10 理論計算によって得られた Ni(Hdmg)₂ の Ni 1s 励起における励起先の軌道。

ることがわかる。またバンド A は、

$$\text{バンド A} \quad b_{1g}^*: \text{ Ni } 3d_{xy}^* - [9b_2^* - 9b_2^*]$$

と書けることがわかる。

バンド A、b₁、b₂ と比べてバンド c、d、e は半値幅が著しく大きな構造である。そこでバンド c、d、e はイオン化しきい値より高エネルギー側の構造、あるいは多くの遷移が重なった構造である可能性が高い。ここではこれらのバンドの成因を明らかにすることはできなかった。

Yamashita らは Ni(Hdmg)₂ および Ni(Hdmg)₂ のメチル基を水素やアルキル基で置換した一連の Ni グリオキシム錯体の Ni 1s 吸収を報告している[6]。彼らは粉末試料について測定をおこなっており偏光依存性についての情報がないままバンド b₁ を b_{1g}* への四極子遷移と帰属して、Ni 原子の価数を議論している。しかし本研究の直線偏光依存性の結果から彼らの解釈は否定される。

次に前節と同様に終状態における電子系の緩和が内殻ホールの違いによらないと見做して、Ni 2p 吸収と比較した(図 6-11、図 6-9)。Ni 2p 吸収で双極子禁制な Ni 4p_z* + [3b₁* + 3b₁*] 軌道と Ni 4p_z* - [3b₁* + 3b₁*] 軌

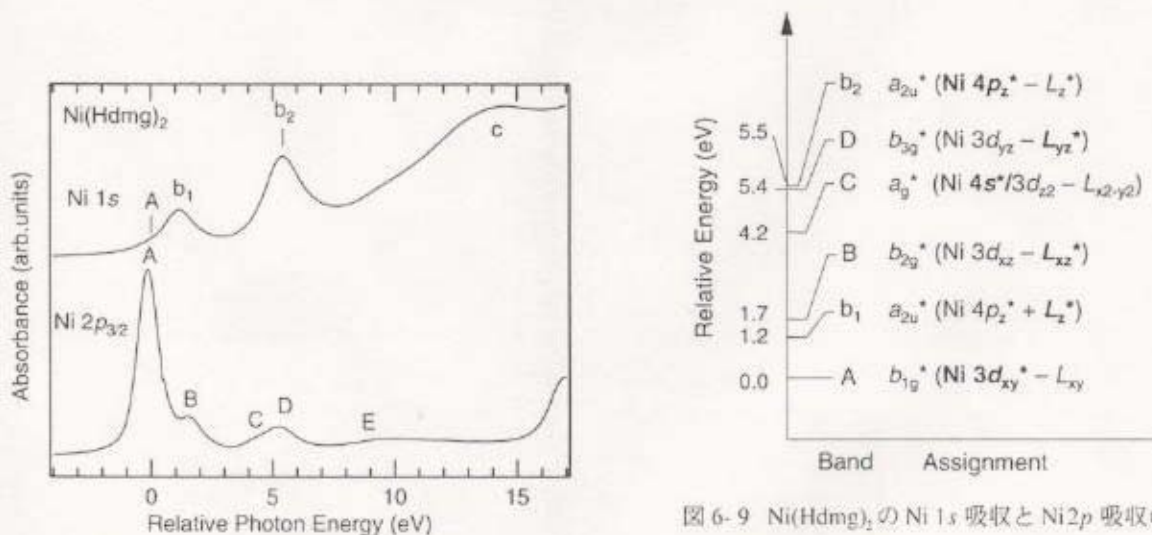


図 6-11 Ni(Hdmg)₂ 粉末試料の Ni 1s 吸収スペクトルと Ni 2p 吸収スペクトル。バンド A を 0.0 eV として相対エネルギーでプロットしている。

図 6-9 Ni(Hdmg)₂ の Ni 1s 吸収と Ni 2p 吸収の遷移エネルギーの実測値。b_{1g}* への遷移エネルギーを 0.0 eV として相対エネルギーで示している。L、L* はそれぞれ配位子被占有軌道、空軌道を表す。

道への遷移がそれぞれ、バンド B とバンド C、D の近傍に存在すると考えられる。

6-3-3. $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Ni(mnt)_2]$ の Ni 1s 吸収

$[(n-C_4H_9)_4N]_2[Ni(mnt)_2]$ の直線偏光 Ni 1s 吸収を図 6-12 に示す。粉末試料の Ni 1s 吸収スペクトル(図 6-1) ではバンド A と b が確認できるだけであるが、直線偏光依存性を測定することで、バンド c-g を区別することができた。ここではまずバンド b-d に注目する。これらのバンドは強度が大きいので双極子遷移と考えられる。バンド b、c、d の偏光依存性は

(a)	(E//z)配置のみで許容	バンド b
(b)	(E//y)配置のみで許容	バンド c
(c)	(E//x)配置のみで許容	バンド d

である。従って直ちに遷移先の空軌道がそれぞれ、

(a)	b_{1u} 対称
(b)	b_{2u} 対称
(c)	b_{3u} 対称

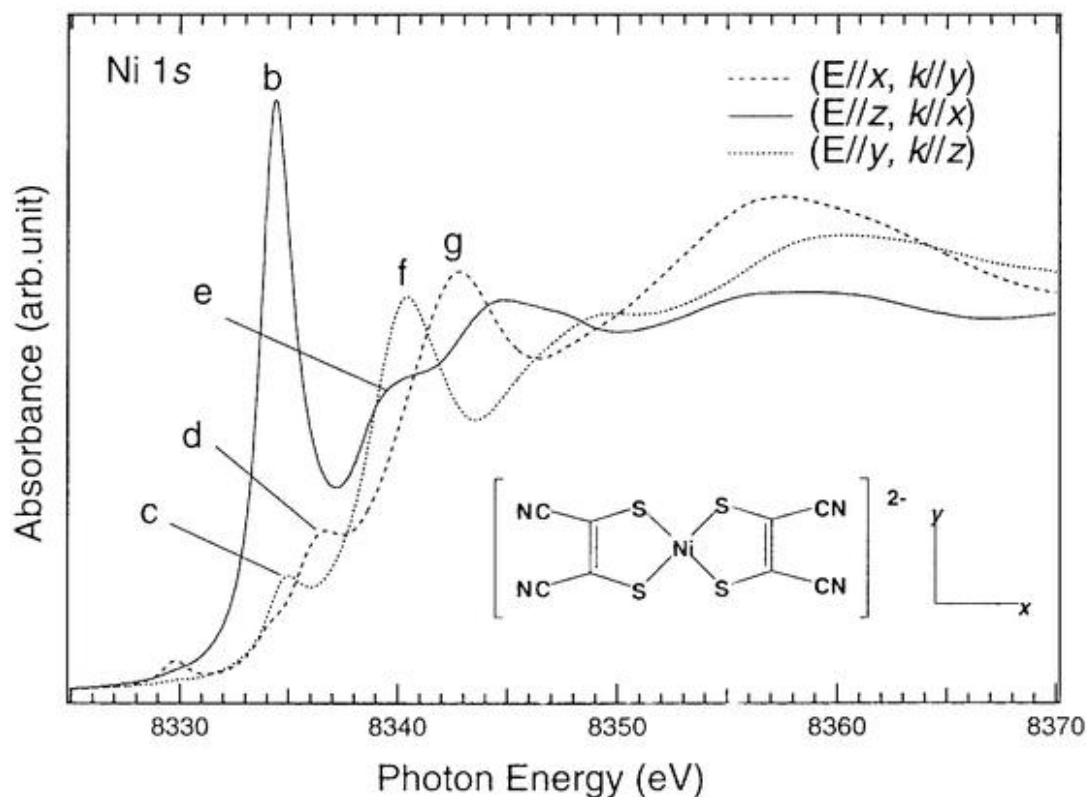


図 6-12 $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Ni(mnt)_2]$ の直線偏光 Ni 1s 吸収スペクトル。分子軸 x、y、z は挿入図のように定義した。E は入射 X 線の電場ベクトルを、k は入射光の波数ベクトルを示す。

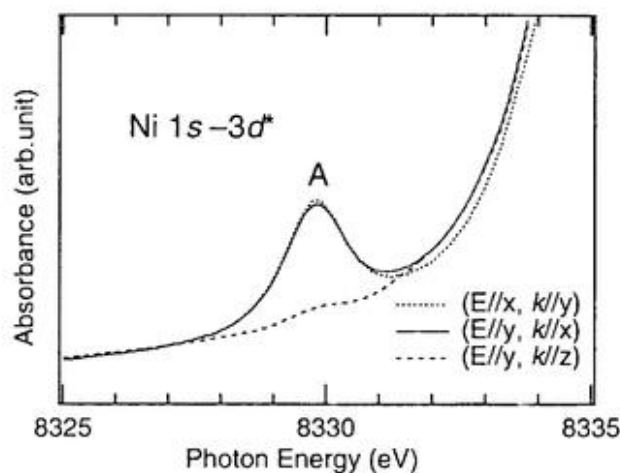


図 6-14 [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(mnt)₂]の Ni 1s 吸収スペクトルに現れるバンド A の直線偏光依存性。

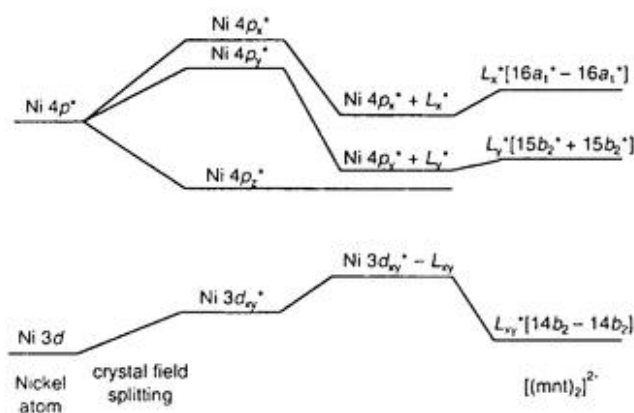


図 6-13 [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(mnt)₂]の Ni 1s 吸収における励起先軌道の定性的な MO ダイアグラム。

を持つことが判る。

b_{1g} 対称を持つ空軌道には Ni 4 p_x * 軌道と配位子 π^* 軌道 [$5b_1^* + 5b_1^*$] (第 5-3-1 節、表 5-3) があるが、 $5b_1^*$ 軌道は S 原子上まで広がっておらず (第 5-3-1 節、図 5-5)、Ni 4 p_x * 軌道と [$5b_1^* + 5b_1^*$] 軌道の相互作用は重要でないと考えられる。Ni 4 p_z * 軌道は配位子がない面外方向に向いているためエネルギー的に安定である。これは結晶場分裂として理解しても良い。そこで Ni 4 p_z * への遷移が一つのバンド b として観測されていると理解できる。

b_{2g} 対称を持つ空軌道には Ni 4 p_y * 軌道と配位子 π^* 軌道 [$15b_2^* + 15b_2^*$] がある。Ni 4 p_y * 軌道は配位子に向いているためエネルギー的に不安定である。実際に第 6-3, 6-4 節で議論した K₂Ni(CN)₄·H₂O、Ni(Hdmg)₂ ではイオン化しきい値以下に Ni 4 p_y * 軌道への遷移に帰属できるバンドはない。またバンド c は強度が弱い。このことからバンド c は、配位子 π^* 軌道 [$15b_2^* + 15b_2^*$] と Ni 4 p_y * 軌道が線形結合した結合性の軌道、Ni 4 p_y * + [$15b_2^* - 15b_2^*$] への Intra-atomic + MLCT 遷移と考えられる。同様の理由からバンド d は、 b_{3g} 対称を持つ Ni 4 p_x * + [$16a_1^* - 16a_1^*$] への Intra-atomic + MLCT 遷移と考えられる。

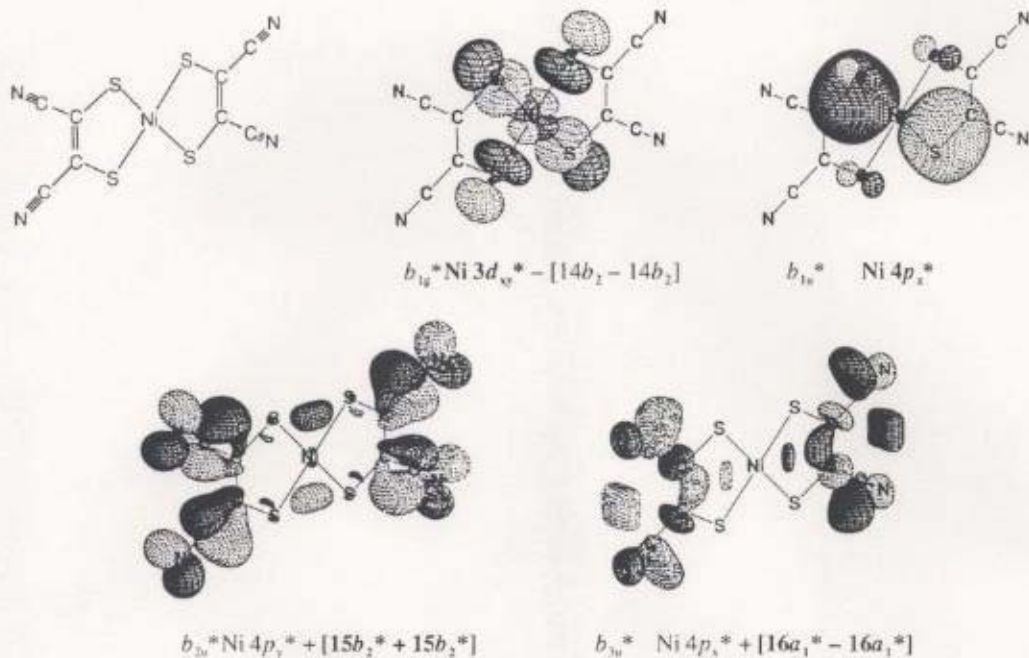


図6-15 理論計算によって得られた $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ のNi 1s 励起における励起先の軌道。

また弱いバンドAは(E//y, k//x)配置では強いが(E//y, k//z)配置では著しく弱かった(図6-14)。強度に波数ベクトル k 依存性があることから四極子遷移であることが判る。(E//y, k//x)配置で四極子許容なものは b_{1g} 対称を持つ軌道への遷移のみである。従ってNi $3d_{xy}^*$ への四極子遷移であることが判る。バンドAの(E//y, k//x)配置と(E//y, k//z)配置での強度比をカーブフィッティングで求めたところ、10-20 : 1であった。Hahnらは平面錯イオン $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ のCu 1s吸収に観測される弱いバンドの直線偏光依存性を測定し、これがCu $3d^*$ への遷移であることを明らかにするとともに、強度の1/3が振動の結合による双極子遷移の寄与であると報告している[7]。 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ で振動の寄与が小さいのは $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ よりも $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ が剛直な分子であるためであろう。

表6-3に実験結果と計算結果をまとめた。計算結果はエネルギー位置、遷移強度とも実験結果と良く一致しておりバンドA、b-dが上記の一電子描像によって解釈できることを示している。また計算によって得られた遷移先の軌道(図6-15)には上述の帰属と合致するものである。

最後にNi 2p吸収との比較を図6-16、図6-17に示す。Ni 1s吸収とNi 2p吸収の直線偏光依存性の測定と*ab initio*分子軌道計算に基づいて、信頼性の高い帰属をおこなうことにより、Niの3dあるいは4p軌道の寄与を持つ空軌道の全体像がつかめることがわかる。

表 6-3 [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(mnt)₂]の Ni 1s 吸収。

Band	Experiment			Calculations	
	Observed energy ^{a)}	Relative energy ^{b)}	Relative energy ^{b)}	Oscillator strength ^{c)}	Assignment ^{d)}
A	8329.8	0.0	0.0	-	$b_{1g}^* \text{ Ni } 3d_{xy}^* - [14b_2 - 14b_2]$
			1.8	-	$b_{3g}^* \text{ Ni } 3d_{yz}^* - [4a_2 + 4a_2]$
			2.2	-	$a_u^* [4a_2 - 4a_2]$
			4.0	-	$a_g^* \text{ Ni } 3d_{x^2-y^2} - [16a_1^* + 16a_1^*]$
b	8334.4	4.6	4.4	0.0001623	$a_{2u}^* \text{ Ni } 4p_z^*$
			4.5		$a_g^* \text{ Ni } 4s^*/3d_{z^2} - [15a_1 + 15a_1]$
c	8334.9	5.1	6.0	0.0000435	$b_{2u}^* \text{ Ni } 4p_y^* + [15b_2^* + 15b_2^*]$
d	8336.5	6.7	7.6	0.0000356	$b_{3u}^* \text{ Ni } 4p_x^* + [16a_1^* - 16a_1^*]$
e	-8339.5	-9.7			
f	8340.4	10.6			
g	8342.8	13.0			

a) NiO の Ni 1s-3d* 吸収を 8330.0 eV として入射光のエネルギーを補正した。b) バンド A を 0.0 eV としたときの相対エネルギー。c) 双極子遷移の振動子強度のみを示している。d) 分子軸は図 6-2 に示すように定義した。軌道の表記方法は本文を参照。

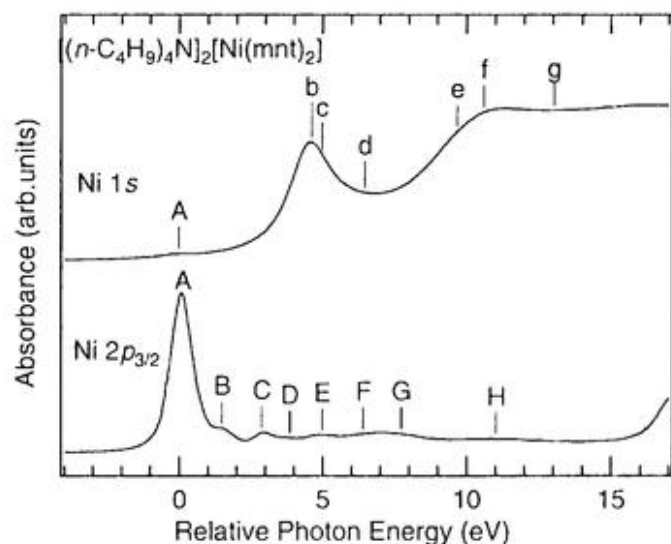


図 6-16 [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(mnt)₂]粉末試料の Ni 1s 吸収スペクトルと Ni 2p 吸収スペクトル。バンド A を 0.0 eV として相対エネルギーでプロットしている。

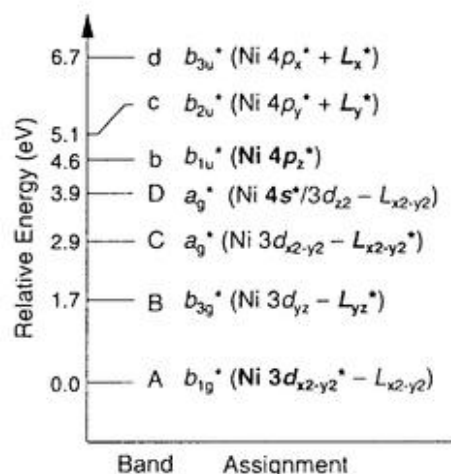


図 6-17 [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(mnt)₂]の Ni 1s 吸収と Ni 2p 吸収の遷移エネルギーの実測値。b_{1g}* への遷移エネルギーを 0.0 eV として相対エネルギーで示している。

6-4. まとめ

第4-6章でNi 2*p*吸収を議論してきたNi(Hdmg)₄、[Ni(mnt)₂]²⁻の3つのNi(II)錯体についてNi 1*s*吸収の直線偏光依存性を測定した。また*ab initio*分子軌道計算をおこなった。その結果、本章の結果はNi 1*s*吸収のイオン化しきい値より低エネルギー側の構造を双極子許容なIntra-atomic MLCT遷移と四極子許容なNi原子内遷移として理解できることを示した。配位子空軌道が関与した遷移があることは[Ni(CN)₄]²⁻のNi 1*s*吸収について報告されていた。本章の結果はNi(II)平面錯体のNi 1*s*吸収が一電子遷移として統一的に理解できることを示している。

またこれらの結果は物性研究にNi 1*s*吸収を応用する基礎となると考えられる。これまで物性へ応用する際には、配位子空軌道を考慮せずに解釈がおこなわれることが多かった。スペクトルの解釈が誤っていれば、Ni 1*s*吸収がもたらす物性情報も誤ったものとなる。このため配位子空軌道を持つ物質の金属1*s*吸収の解釈については、再考すべき例が多いのではないと思われる[8]。次の第7章では[Ni(mnt)₂]²⁻の内殻吸収から電子構造を議論し、配位子空軌道を考慮した解釈が応用に必須であることを示す。

- [1] D.C. Koningsberger and R. Prins (eds), *X-ray Absorption*, (John Wiley & Sons, New York, 1988)
- [2] Y. Iwasawa (eds), *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*, (World Scientific, Singapore, 1996)
- [3] N. Kosugi, T. Yokoyama, and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **104** (1986) 449.
- [4] N.Kosugi, in J. Kanamori and A. Kotani (Eds.), *Core-level Spectroscopy in Condensed Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1988, p.203-212.
- [5] ここでのバンドの呼称は文献[3, 4]とは異なっている。
- [6] S. Yamashita, Y. Yanase, T. Yamaguchi, and H. Wakita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62** (1989) 2902.
- [7] J.E. Hahn, R.A. Scott, K.O. Hodgson, S. Doniach, S.R. Desjardins, and E.I. Solomon, *Chem. Phys. Lett.*, **88** (1982) 595.
- [8] 例としては D-Y. Noh, M. Mizuno D-K. Kim, J-B. Yoon, and J-H. Choy, *Polyhedron* **16** (1997) 1351.
彼らは Ni 1s 吸収から Ni の価数を議論している。第7章で彼らの結果について議論する。

第7章

内殻吸収でみた $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{-1}$ の電子構造

発表論文

Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, and Nobuhiro Kosugi,

Journal of Synchrotron Radiation, in press.

7-1. 序

内殻吸収は元素選択的な励起であり、注目している元素近傍の空軌道の情報を与える。従って酸化物系、特に高温超伝導体の Cu 酸化物の電子物性を支配しているホールの対称性や空間的な広がりについての情報を与えるものと期待され、多くの研究が行われてきた[1,2,3]。分子性伝導体・半導体の場合も、内殻吸収によってホールに関する情報を得ることができると期待される[4,5]。

第3-6章ではNi(II)平面錯体に注目して、Ni 1s、2p 吸収にあらわれる MLCT 遷移を議論してきた。この第7章では第3-6章での結果を踏まえ、形式3価錯体である $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{1-}$ の電子構造、とくにホールの性格が内殻吸収スペクトルでどこまで理解できるのか議論する。図7-1に $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{1-}$ の構造式を示す。 $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{1-}$ は、多くの分子性伝導体と共通の dithiolene 骨格を持つことから、 $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{1-}$ の電子状態に興味をもたれる[6,7]。

Schmitt らは ESR(Electron Spin Resonance)の異方性測定を $[(n\text{-C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]$ を1%含む $[(n\text{-C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ 結晶についておこない、 ^{33}S による超微細構造から基底状態は ${}^2B_{2g}$ 対称であり、SOMO(singly occupied molecular orbital)は配位子に局在していると結論している[8]。またこれまで報告されている XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)による Ni の価数の議論は、矛盾したものとなっていたが[9,10,11]、最近の X α 分子軌道法による XPS の解釈から、SOMO は配位子空軌道に局在しているとされている[12,13]。

本章では元素及び対称性を区別して空軌道の情報を得るために Ni 1s 吸収、Ni 2p 吸収、さらに配位子 mnt に含まれる S 原子の S 1s 吸収を測定した。また吸収の直線偏光依存性は励起状態の対称性の情報を与える。さらに第5-6章で示されたように、粉末試料のスペクトルではバンドが重なってしまう場合も、直線偏光依存性を測定することで対称性の異なるバンドを分離することが可能である。そこで $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{1-}$ がほぼ並行にスタックした結晶構造を持ち、かつ大きな単結晶が得られる $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]$ を選び、Ni 1s 吸収、Ni 2p 吸収、S 1s 吸収の直線偏光依存性を測定した。なお $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]$ は半導体であるとされている[6]。

7-2. 方法

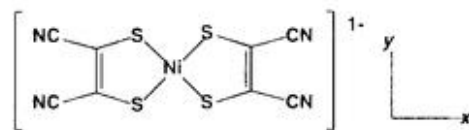


図7-1 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{1-}$ の構造式。分子軸の定義も示す。

試料は文献6に報告されている方法で調製した。単結晶試料はアセトン中から室温で約3週間かけて $2 \times 2 \times 10\text{mm}$ の柱状単結晶を調製した。 Na_2mnt は東京化成から購入したものを測定した。Ni 1s 吸収の測定には、柱状結晶を剃刀で削り、厚さ約0.1 mmの板状に加工したものをを用いた。

Ni 2p 吸収は第2-1節で述べた全電子収量法で、分子科学研究所極端紫外光実験施設 UVOSR の BL1A で測定した[14]。Ni 1s 吸収は第6-2節で述べた方法で透過法で測定した。S 1s 吸収は分光結晶 InSb(111)を用い、Ni 2p 吸収と同じ方法で全電子収量を測定した。 K_2SO_4 の2481.7 eVのピークでエネルギーの補正をおこなっ

た[15]。バックグラウンドを、Ni 2*p* 吸収は3次関数、Ni 1*s* 吸収およびS 1*s* 吸収は1次関数でフィッティングして取り除き、edge jump で規格化した。Ni 1*s* 吸収およびS 1*s* 吸収はそれぞれ8440 eV、2600 eV の吸収強度で規格化した。

また図 7-3 に[(C₂H₅)₂N][Ni^{III}(mnt)₂]の結晶構造を示す[6]。[Ni^{III}(mnt)₂]⁺はカラムを形成している。カラム内で隣り合った分子間の距離は、Ni-Ni = 4.31, 4.14 Å、Ni-S = 3.69, 3.52 Åである。分子内の Ni-S 結合は

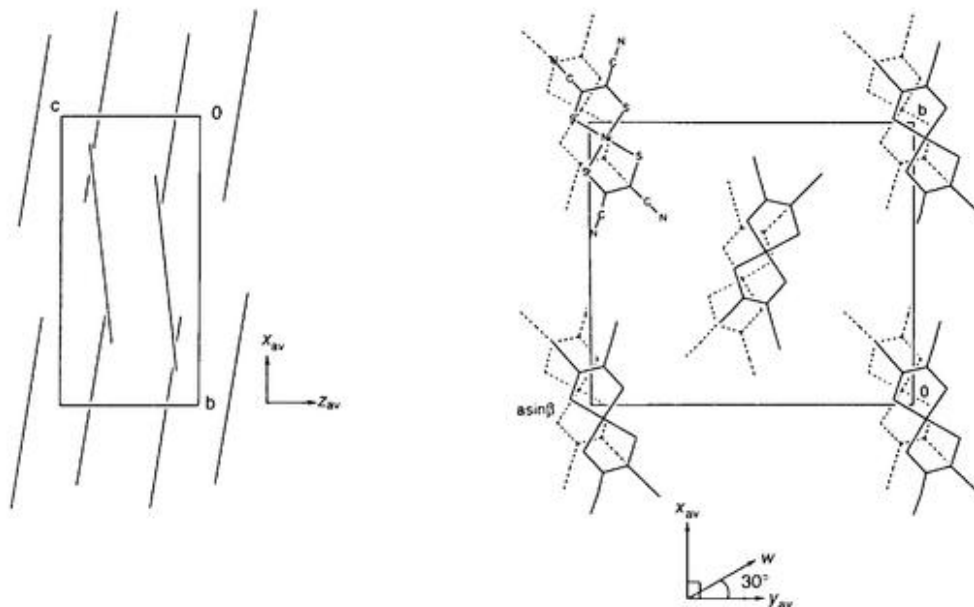


図 7-2 [(C₂H₅)₂N][Ni^{II}(mnt)₂]の結晶構造(*P*2₁/*a*)。[Ni^{II}(mnt)₂]⁺錯イオンは*c*軸方向にカラムを作っている。[Ni(mnt)₂]⁺錯イオンは互いに平行でない[6]。測定をおこなった軸 *x_{av}*、*y_{av}*、*z_{av}*、*w* を図中に示す。*w* 軸は、*z_{av}* 軸とは垂直で、*y_{av}* 軸とは角度 30° をなして交わる。

2.147~2.151 Å であるので分子面外方向に隣の分子の S 原子が比較的近接して存在している。また 2 種類のカラムがあって異なるカラムに属する[Ni^{III}(mnt)₂]⁺錯イオンは互いに平行でない。そこで内殻吸収の直線偏光依存性を測定する際には、異なるカラムに属する錯イオンの *x*、*y*、*z* の二等分線 *x_{av}*、*y_{av}*、*z_{av}* (図 7-3) に対して直線偏光依存性を測定した。第 6-2 章で述べた方法で、軸 *x_{av}*、*y_{av}*、*z_{av}* は単結晶構造解析によって決定し、自作のゴニオメーターを用いて結晶を指定した配置に固定して測定した。軸 *w* は図のように定義した。

7-3. 結果及び議論

7-3-1. Ni 1*s* 吸収

図 7-3 に[(C₂H₅)₂N][Ni^{III}(mnt)₂]の Ni 1*s* 吸収を示す。比較のために[(*n*-C₄H₉)₂N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]の Ni 1*s* 吸収スペクトルも示してある。バンド A の高エネルギー側にバンド b が観測されている。[(*n*-C₄H₉)₂N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]と比較するとバンド A、b とともに高エネルギー側にシフトしていることが判る。またバンド b、f は強度が減少し

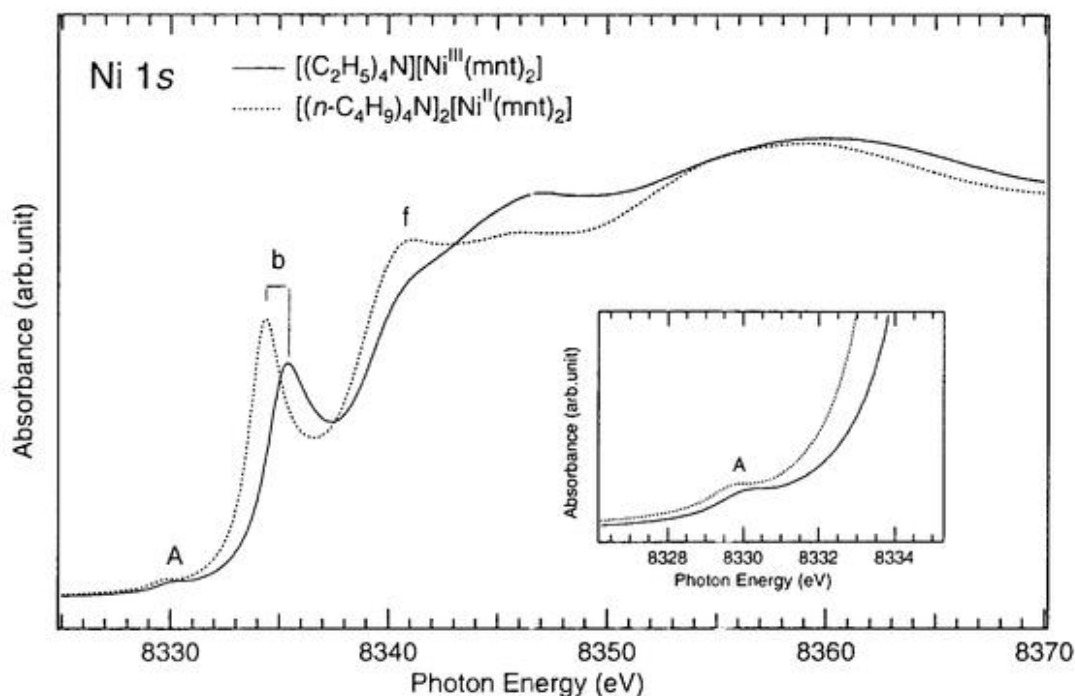


図 7-3 [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]⁺と[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]⁺の Ni 1s 吸収スペクトル。バンド A の近傍を挿入図に示す。

ている。

直線偏光 Ni 1s 吸収スペクトルを図 7-5 に示す。まず強い吸収バンド b, c, d を議論する。これらのバンドは第 6-3-3 節で議論した [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]⁺ の同じラベルのバンドと同一の直線偏光依存性を示す。また、エネルギー位置は高エネルギー側にシフトしているがスペクトル形状はよく似ている。従って [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]⁺ の場合と同じ性格を持つ空軌道への遷移と考えると、バンド b は Ni 4p_z* 軌道への Ni 原子内遷移、バンド c, d は Ni 4p_y* + [15b₂* + 15b₂*], Ni 4p_x* + [16a₂* + 16a₂*] 軌道への Intra-atomic + MLCT 遷移であると考えられる(この章でも結合的および反結合的な線形結合を +, - で表し、太字は寄与の大きな成分を示すとする)。バンド b は E//x₀ 配置でのみ強く、バンド f は E//z₀ 配置でのみ強いから励起先の軌道はそれぞれ b_{1g}, b_{3g} 対称を持つ。粉末試料のスペクトルで [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]⁺ に比べてバンド b が弱くなっているように見えるのは、主にバンド b がブロードになったためであることも判った。[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]⁺ は [Ni^{II}(mnt)₂]²⁺ 錯イオンが離れた結晶構造を持つが、[(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]⁺ では [Ni^{III}(mnt)₂]⁺ 錯イオンはカラムを形成し、互いに近接している[6]。そこで [Ni^{III}(mnt)₂]⁺ 錯イオンとの相互作用のために Ni 4p_z* 軌道への遷移であるバンド b がブロードになっていると考えることができる。

Noh らは、[Ni(mnt)]⁺ と同じく 1,2-dithiolene 骨格をもつ [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(dmbit)₂]⁺ と [(n-C₄H₉)₄N][Ni^{III}(dmbit)₂]⁺ (図 7-4) の Ni 1s 吸収を報告している[16]。dmbit の構造式を図 7-4 に示す。mnt 錯体と同

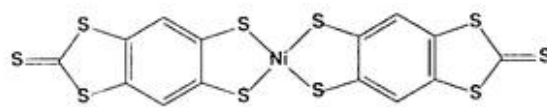


図 7-4 Ni(dmbit)₂ の構造式。

様に dmbit 錯体の場合も Ni が形式 2 価から 3 価へ変化すると mnt 系のバンド b、f に対応するバンドが 0.5 eV 高エネルギー側にシフトし強度が弱くなる。彼らはバンド b、f に対応するバンドをそれぞれ $|1s'3d^6 \rightarrow |1s'3d^6 4p_z' L' \rangle$ と $|1s'3d^6 \rightarrow |1s'3d^6 4p_z' \rangle$ に帰属した上で、バンド b の強度から Ni の価数を議論している

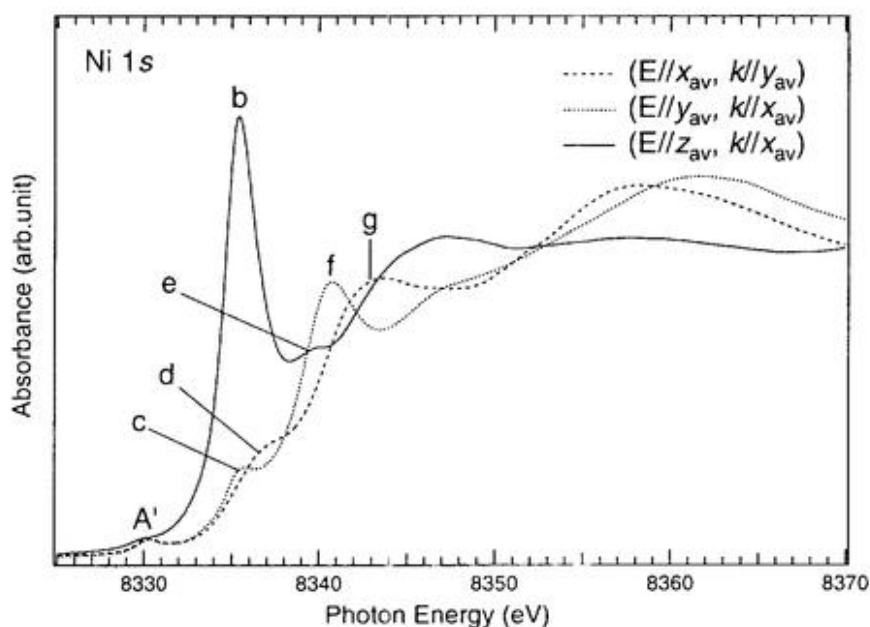


図 7-5 [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂] の直線偏光 Ni 1s 吸収スペクトル。軸 x_{av}、y_{av}、z_{av} は図 7-3 のように定義した。

(前者は LMCT を伴った遷移)。しかし直線偏光依存性はバンド b と f が異なる対称性を持つことを示しており、Noh による帰属は誤りであることがわかる。彼らの Ni の価数に関する議論も否定される。

一方バンド A' は [(n-C₄H₉)₄N][Ni^{II}(mnt)₂] の Ni 1s 吸収との類似性から四極子遷移である可能性が高い。[Ni^{II}(mnt)₂]²⁻ から一電子酸化されることで導入された [Ni^{III}(mnt)₂]⁻ のホールが d 対称性を持てば、このホールへの四極子遷移がバンド A' 近傍に観測されると予想される。そこでバンド A' 近傍の吸収スペクトルを詳しく測

表 7-1 [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂] の Ni 1s 吸収スペクトル。

Band	Observed energy ^a	Relative energy ^b	Assignment ^c
A ₁	8329.9	-0.3	$b_{2g}^* \text{ Ni } 3d_{xy} - [4b_1 - 4b_1]$
A ₂	8330.2	0.0	$b_{1g}^* \text{ Ni } 3d_{xy} - [14b_2 - 14b_2]$
b	8335.3	5.1	$b_{1g}^* \text{ Ni } 4p_z^*$
c	8335.4	5.2	$b_{2g}^* \text{ Ni } 4p_y^* - [15b_2^* + 15b_2^*]$
d	8336.7	6.5	$b_{2g}^* \text{ Ni } 4p_x^* - [16a_1^* - 16a_1^*]$
e	8339.8	9.6	b_{1g}^*
f	8340.4	10.2	b_{2g}^*

a) Ni 1s-3d バンドを 8330.0eV と仮定して補正した。b) バンド A₁ を 0.0eV としたときの相対エネルギー。軌道の表記方法は本文を参照。

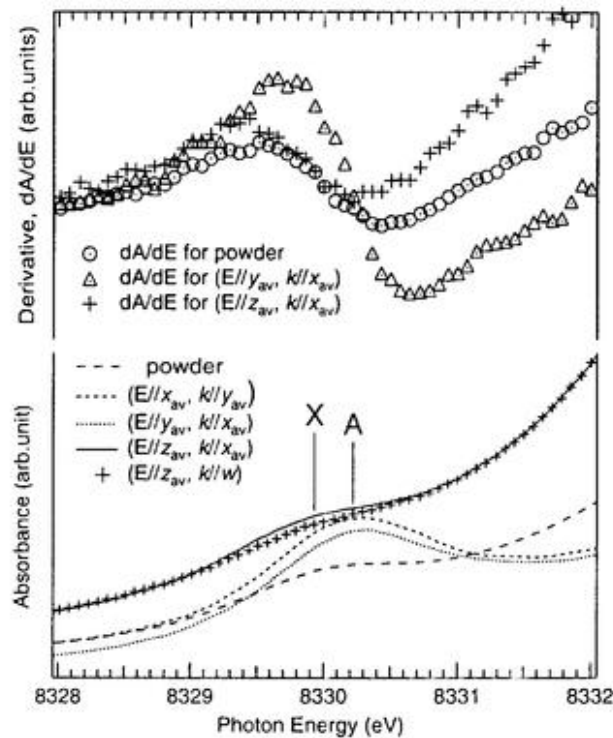


図 7-6 図 7-7 [(C₂H₅)₄N][Ni^{II}(mnt)₂]の直線偏光 Ni 1s 吸収スペクトル(下図)とエネルギー微分(上図)。軸 x_{av}、y_{av}、z_{av}、w は図 7-3 のように定義した。バンド A₁ の低エネルギー側にバンド A₂ があることが判る。

定した。その結果を図 7-6 に示す。バンド A は (E//x_{av}, k//y_{av}) 配置と (E//y_{av}, k//x_{av}) 配置で強く観測されていることから b_{1g}* への四極子遷移と考えられる。また (E//z_{av}, k//x_{av}) 配置と (E//z_{av}, k//w) 配置では弱いバンド X が観測された。吸収スペクトルでは強いバンド b、c、d があるためにバンド X と A のエネルギー位置が同じかどうかははっきりしない。エネルギー位置が同じである場合、バンド X は振動との結合のために許容になった遷移で、バンド A と同じ電子励起状態に対応する可能性がある。吸収のエネルギー微分 dA/dE をとるとバンド X はバンド A の 0.3 eV 低エネルギー側にあり、異なる励起状態に対応するバンドであることがわかった。バンド X と A は、粉末試料の吸収のエネルギー微分(図 7-6)でも分離できていない。従ってこのような情報は直線偏光依存性を測定することで初めて得られる情報といえる。

吸収のエネルギー微分 dA/dE の極大と極小のエネルギー値の平均として求めたエネルギー位置を、他のバンドも含めて表 7-1 に示す。双極子遷移による強いバックグラウンドのため、A の強度を精度よく求めることはできなかった。そこでここでは強度を定性的に議論する。

バンド A は、(E//x_{av}, k//y_{av}) と (E//y_{av}, k//x_{av}) 配置でのみ強く他の配置では著しく弱いため、b_{1g} 対称を持つ Ni 3d_{xy}* 軌道への四極子遷移遷移であると考えられる。一方バンド X は (E//z_{av}, k//x_{av}) 配置で強く (E//z_{av}, k//w) 配置で弱い(軸 w; 図 7-2)。従って b_{2g}* 対称を持つ空軌道への四極子遷移であることがわかる。また [(n-C₃H₇)₄N][Ni^{II}(mnt)₂] の場合もバンド A、b、c、d、e、f は観測されるが、バンド X はみられない。そこでバン

ド X は SOMO への遷移であると考えることができる。すなわちバンド X の直線偏光依存性から、 $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{1-}$ の基底状態は b_{2g} 対称の SOMO をもつ B_{2g} 対称であることが明らかとなった。

7-3-2. Ni 2p 吸収

Ni 1s 吸収スペクトルから $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{1-}$ は Ni 上に広がりを持つ b_{2g} 対称の SOMO を持つことが判った。しかし双極子遷移による強いバックグラウンドがありバンドの強度を議論することは困難であった。また寿命幅も大きい。一方 Ni 2p 吸収では b_{2g} 対称を持つ空軌道への遷移は双極子許容であり、また寿命幅も約 0.3 eV [17,18] と小さくより詳細な議論ができると考えられる。Ni 1s 吸収と同様に $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ の結果 (第 5 章) と比較して議論する。

粉末試料の Ni 2p 吸収を図 7-8 に示す。最も強いバンド A は 854.3 eV に観測された。 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ と違って、バンド A の低エネルギー側にショルダーバンド X が観測されている。バンド A は、 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ のバンド A に比べ 0.5 eV 高エネルギー側にシフトしている。また高エネルギー側の構造にも違いがみられる。

図 7-9 に $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]$ の直線偏光 Ni 2p 吸収スペクトルを示す。直線偏光依存性を測定することによってショルダーピーク X を分離することができた。 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ のスペクトルとの類似性からバンド D よりも高エネルギー側の構造にもラベルを付けている。また表 7-2 にエネルギー位置と強度をまとめ

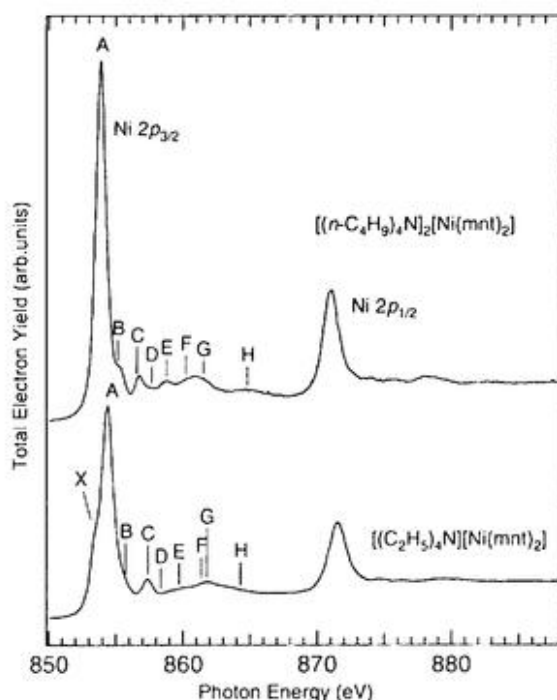


図 7-8 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]$ と $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ の Ni 2p 吸収スペクトル。

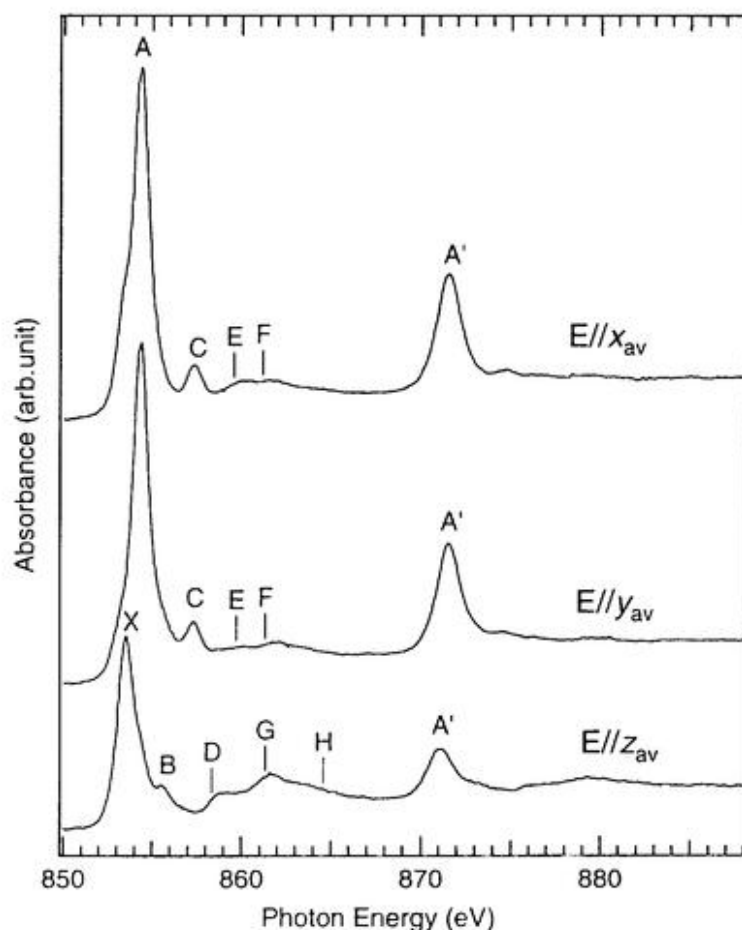


図7-9 [(C₂H₅)₄N][Ni^{II}(mnt)₂]の直線偏光 Ni 2*p* 吸収スペクトル。軸 x_{av} 、 y_{av} 、 z_{av} は図7.3のように定義した。

た。[Ni^{III}(mnt)₂]⁺ 錯イオンが互いに平行でないことを考慮すると、バンド A は E// z_{av} 配置で双極子禁制な b_{1g} 対称を持つ Ni 3*d_{xy}**軌道への遷移と考えられる。また特徴的なバンド X は[(*n*-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]にはないバンドであるので、SOMO への遷移と考えることができる。バンド X は E// z_{av} 配置で強く E// x_{av} 配置では弱く、E// y_{av} 配置では非常に弱い。結晶構造を考慮すると E// y_{av} 配置で禁制な b_{2g} 対称を持つ空軌道への遷移と考えることができる。従って SOMO が b_{2g} 対称を持つことが Ni 2*p* 吸収からも明らかとなった。Ni 1*s* 吸収と異なり遷移強度も議論できる。バンド A に対するバンド X の強度は 0.35 であった。終状態での緩和がバンド A と X で同程度と見做すと、SOMO が Ni 上に局在している場合にはバンド X はバンド A の 1/2 の強度を持つと考えられる。従って、バンド X の強度から SOMO が [Ni(mnt)₂]⁺ 全体に広がりを持つことが示唆される。

高エネルギー側のバンド B、C、D が [(*n*-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂] のバンド B、C、D に対応していると考え、バンド B、C はそれぞれ、 b_{1g} * {Ni 3*d_{xy}* - [14*b₂** - 14*b₂**]}、 b_{3g} * {Ni 3*d_{yz}* - [4*a₂** + 4*a₂**]} への MLCT 遷移、バンド C は a_{2g} * {Ni 3*d_{x₂-y₂}* - [16*a₁** + 16*a₁**]} への Ni 原子内遷移と考えることができる。

表 7-2 [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]の Ni 2*p* 吸収スペクトル。

Band	Observed energy ^a	Relative energy ^b	Relative Intensity ^c			Assignment ^d
			E/ <i>x_g</i>	E/ <i>y_g</i>	E/ <i>z_g</i>	
X	853.5	-0.8	0.23	0.05	0.55	<i>b</i> _{2g} * Ni 3 <i>d</i> _{xy} - [4 <i>b</i> ₁ - 4 <i>b</i> ₁]
A	854.3	0.0	1.00	1.24	0.15	Ni 3 <i>d</i> _{xy} * - [14 <i>b</i> ₁ * - 14 <i>b</i> ₁ *]
B	855.7	1.4	0.07	0.10	0.08	Ni 3 <i>d</i> _{yz} - [4 <i>a</i> ₂ * + 4 <i>a</i> ₂ *]
C	857.3	3.0	0.16	0.20	0.05	Ni 3 <i>d</i> _{x²-y²} - [16 <i>a</i> ₁ * + 16 <i>a</i> ₁ *]
D	858.9	4.6				Ni 4 <i>s</i> */3 <i>d</i> _{z²} - [15 <i>a</i> ₁ * + 15 <i>a</i> ₁ *]

a) NiO の 2*p*_{3/2} 吸収を white line を 853.2 eV として補正した[19]。b) バンド A を 0.0 eV としたときの相対エネルギー。c) バンド A の E/*x_g* 配置の時の強度を 1.0 とした。850-859 eV に 5 つのバンドがあると仮定し Voigt 関数でカーブフィッティングして求めた。d) 軌道の記述方法は本文を参照。

7-3-3. S 1*s* 吸収

前節までの Ni 1*s*、2*p* 吸収の結果から、[(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]中で[Ni^{III}(mnt)₂]⁺ 錯イオンの SOMO は *b*_{2g} 対称を持ち、Ni 上に広がりを持つことが示された。また Ni 2*p* 吸収のバンド X の強度から SOMO が錯イオン全体に広がりを持つことが示唆された。一方配位子 mnt に含まれる S 原子の S 1*s* 吸収は S 3*p* 軌道の寄与を持つ空軌道への遷移が観測できる。従って、S 1*s* 吸収から SOMO が S 原子上に広がりを持つかどうか直接確かめることができると思われる。図 7-10 に [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂] の S 1*s* 吸収スペクトルを示す。比較のために [(*n*-

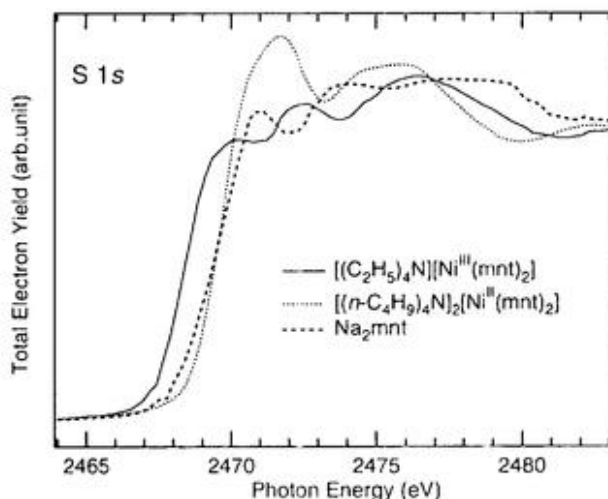


図 7-10 [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]と[(*n*-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂], Na₂mnt の S 1*s* 吸収スペクトル。

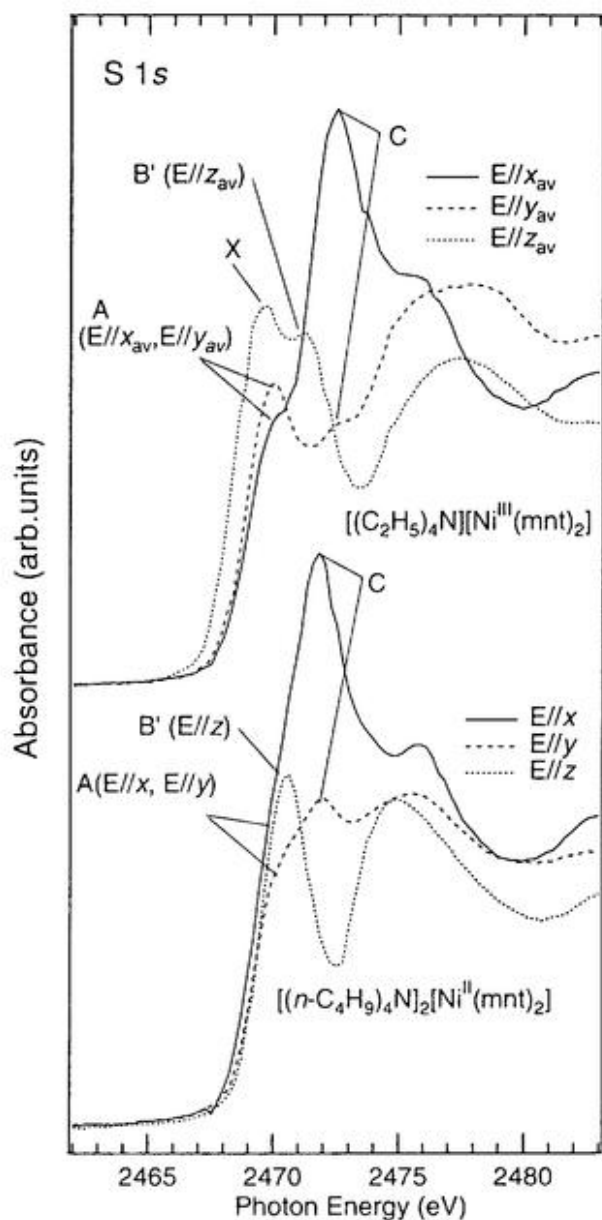


図7-11 [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]と[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]の直線偏光 S 1s 吸収スペクトル。[(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]の軸 x_{av}, y_{av}, z_{av} は図 7-2 に示したように定義した。また [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]の分子軸 x, y, z は第 5 章の定義に倣った(図 7-1 と同じ)。バンド X, B' は E//x_{av} または E//y_{av} 配置の時に観測されるバンドを、バンド A, C は E//x_{av} と E//y_{av} 配置または E//x と E//y 配置で観測されるバンドを示す。

C₂H₅)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]と Na₂mnt のスペクトルも示した。[(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]のスペクトルにはブロードな構造が 3 つあり、[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]と Na₂mnt に比べ、吸収の立ち上がりが低エネルギー側にシフトしているように見えるが、詳細は不明である。そこで [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂] と [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]の直線偏光 S 1s 吸収を測定した(図 7-10)。4 つの S 1s 軌道は、a_g, b_{1g}, b_{2u}, b_{3u} 対称を持つ 4 つの分子軌道を形成する。従って、a_g, b_{1g}, b_{2u} または b_{3u} 対称をもつ空軌道への遷移は E//z 配置で双極子禁制、E//x と E//y 配置で双極子許容である。一方、b_{2g}, b_{3g}, a_u または b_{1u} 対称を持つ空軌道への遷移は E//z 配置でのみ双極子許容となる。そこで [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]のスペクトルの低エネルギー領域にはバンド A, B', C が、[(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]の場合はバンド X, A, B', C が在ると理解できる。ここでバンド A と B' はほぼ同じエネルギー位置であるが、E//z 配置で双極子許容な遷移は E//x, E//y 配置で双極子禁制であることから 2 つのバンド A, B' が重なっていると解釈した。また粉末試料のスペクトルにみられた吸収の立ち上がりの違いはバンド X に由来するものであることがわかる。[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]と [(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]の直線偏光スペクトルの形状がバンド X を除きよく似ていることから、バンド A, B', C は同じ性格の遷移であると考えられる。従って、[(C₂H₅)₄N][Ni^{III}(mnt)₂]でのみ観測されるバンド X は SOMO への遷移であると解釈できる。バンド X は E//z 配置でのみ許容である。これは Ni 1s, 2p 吸収から SOMO が b_{3g} 対称を持つとした前節までの結果と矛盾しない。

[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]の Ni 1s 吸収、Ni 2p 吸収の結果と比較し、バンド A, B', C の成因を考える[20]。[Ni^{II}(mnt)₂]²⁻では、配位子 mnt²⁻の LUMO

表 7-3 [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]と[(C₂H₅)₄N][Ni^{II}(mnt)₂]の S 1s 吸収スペクトル。

Band	[(C ₂ H ₅) ₄ N][Ni ^{II} (mnt) ₂]	[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Ni ^{II} (mnt) ₂]
	Energy ^{a)}	Energy ^{a)}
X	2469.2	-
A	2469.6	2470.5
B'	2471.5	2469.8
C	2472.3	2471.7

a) 吸収のエネルギー微分でエネルギーを求めた。K₂SO₄の 2481.7 eV のピークで補正をおこなった[15]。

4a₂*軌道は a_u と b_{3g} 対称を持つ空軌道、

$$a_u^*: [4a_2^* + 4a_2^*]$$

$$b_{3g}^*: Ni\ 3d_{yz} - [4a_2^* + 4a_2^*]$$

を形成すると考えられる(第 5-3-1 節、図 5-5、表 5-3)。この二つの軌道はエネルギー的に近接していると考えられる。また E//c 配置でのみ許容である。そこでバンド B' を a_u* 軌道への遷移と b_{3g}* 軌道への遷移が重なっているバンドと考えることができる。また E//c 配置で禁制なバンド A は b_{1g} 対称を持つ Ni 3d_{xy}* - [14b₂ - 14b₂] 軌道への遷移である可能性がある。また mnt²⁻ の空軌道 16a₁* と 15b₂* 軌道から構成される 4 つの軌道は、

$$a_g^*: [16a_1^* + 16a_1^*]$$

$$b_{3u}^*: Ni\ 4p_x^* + [16a_1^* - 16a_1^*]$$

$$b_{2u}^*: Ni\ 4p_y^* + [4a_2^* + 4a_2^*]$$

$$b_{1g}^*: [4a_2^* + 4a_2^*]$$

と記述できる。これらの軌道への遷移はすべて E//z 配置で双極子禁制である。そこで高エネルギー側のブロードなバンド C は、これらの軌道への遷移である可能性がある。

7-4 まとめ

半導体である[(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni^{II}(mnt)₂]のホールの性格を明らかにするために、Ni 1s 吸収、Ni 2p 吸収と配位子に含まれる S 原子の S 1s 吸収を測定した。粉末試料の Ni 1s 吸収スペクトルからは SOMO の情報は得られなかったが、単結晶試料をもちいて直線偏光依存性を測定することにより SOMO が b_{2g} 対称を持つことがわかった。Ni 2p 吸収では SOMO への吸収が強く観測され、SOMO が配位子上にも広がりを持つことが示唆された。配位子に含まれる S 原子の直線偏光 S 1s 吸収を測定したところ、SOMO への遷移を観測することができた。SOMO への遷移が Ni の内殻吸収と S 1s 吸収で観測されることから、SOMO は少なくとも Ni 原子上と S 原子上に広がりを持つ非局在化した軌道であることがわかった。

これまでの ESR による研究では $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]^-$ は基底状態の対称性が ${}^1B_{2g}$ であり配位子に局在した SOMO を持つとされていた[8]。また ESR では緩和によるブロードニングのため $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ では SOMO の議論ができないことにも注意すべきである。また XPS でも SOMO は配位子に局在していると考えられていた[12,13]。本章の結果によって基底状態が ${}^1B_{2g}$ 対称を持つことが確認されると共に、SOMO である $5b_{2g}$ (図 7-12) が配位子だけでなく Ni 原子上にも広がりを持つことが明らかとなった。

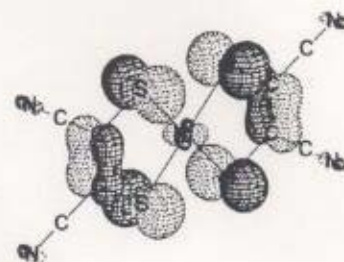


図 7-12 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]^{2-}$ の $5b_{2g}$ 軌道。

本研究は、内殻励起が元素選択的性という特徴を持つだけでなく、高エネルギーの光吸収であるために励起状態の寿命がフェムト秒スケールと短いことを積極的に利用することで、低エネルギーの分光法と相補的な情報を与えることという特徴を持つことを示したものであり、内殻吸収分光の新しい可能性を示す。

- [1] *Core-level Spectroscopy in Condensed Systems*, edited by J. Kanamori and A. Kotani (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [2] Cu 1s 吸収の研究例としては、
Kosugi, N., Kondoh, H., Tajima, H., Kuroda, H. . *Chem. Phys.*, **135** (1989) 149.
N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Phys. Rev.*, **B41** (1990) 131.
高温超伝導 Cu 酸化物の研究例としては、
C.T. Chen, L.H. Tjeng, J. Kwo, H.L. Kao, P. Rudolf, F. Sette, and R.M. Fleming, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 2543.
- [3] Ni 酸化物の例としては、
J. van Elp, B.G. Searle, G.A. Sawatzky, and M. Sacchi, *Solid State Comm.*, **80** (1991) 67.
P. Kuiper, G. Kruizing, J. Ghihsen, G.A. Sawatzky, and H. Verweij, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 221.
P. Kuiper, J. van Elp, G.A. Sawatzky, A. Fujimori, S. Hosoya, and D.M. de Leeuw, *Phys. Rev.* **B44** (1991) 4570.
Z. Hu, G. Kaindl, S.A. Warda, D. Teinen, F.M.F. de Groot, B.G. Müller, *Chem. Phys.*, **232** (1998) 63.
- [4] K. Yakushi, H. Yamamoto, M. Yoshitake, N. Kosugi, H. Kuroda, T. Sugano, M. Kinoshita, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62** (1989) 687.
- [5] A. Sekiyama, A. Fujimori, S. Aonuma, and R. Kato, *Phys. Rev.*, **B56** (1997) 9937.
- [6] A. Kobayashi, and Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** (1977) 2650.
- [7] A. Kobayashi, and H. Kobayashi, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1, edited by H.S. Nalwa, (Chichester: John Wiley & Sons, 1997) p.249-291.
- [8] R.D. Schmitt and A.H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 2288.
- [9] S.O. Grim, L.J. Matienzo, W.E. Swartz Jr., *Inorg. Chem.*, **12** (1972) 5116.
- [10] S.O. Grim, L.J. Matienzo, W.E. Swartz Jr., *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 447-449.
- [11] M. Sano, H. Adachi, H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 2636.
- [12] S. Lalitha, G.V.R. Chandramouli, P.T. Manoharan, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 1492.
- [13] M. Sano, H. Adachi, H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 2636.
- [14] A. Hiraya, T. Horigome, N. Olkada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 1264.
- [15] S. Yagi, Y. Takata, Y. Kitajima, T. Asahi, H. Aga, T. Yokoyama, and T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) Suppl. 32-2, 353.
- [16] D.-Y. Noh, M. Mizuno, D.-K. Kim, J.-B. Yoon, and J.-H. Choy, *Polyhedron*, **15** (1998) 1351.
- [17] F.C. Brown, *Solid State Phys.*, **29** (1974) 1.
- [18] L.G. Parratt, *Rev. Mod. Phys.* **31** (1959) 616.
- [19] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak and J.-M. Esteve, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 4253.

[20] A.S. Vinogradov, V.N. Akimov, S.V. Nekipelov, and A.B. Preobrazhenskii, *Opt. Spectrosc.*, **81** (1996) 865.

彼らは $K_2Ni(CN)_4(D_{4h})$ の C 1s 吸収と N 1s 吸収を測定し Ni L 吸収と比較して帰属をおこなっている。しかし、終状態での緩和を考慮していない。そのため C 1s 吸収と N 1s 吸収にあらわれる最も低エネルギー側のピークが Ni 1s 吸収での最も低エネルギー側にあらわれるバンド(第 6-3-1 節、図 6-3 でのバンド A) に対応しており、どちらも CN $2\pi^*$ 性の強い空軌道への遷移であると解釈している。しかし第 6-3-1 節で議論したようにこのバンド A は Ni $3d_{xy}$ 性の強い b_{1g} 軌道への四極子遷移である。これは異なる原子の内殻吸収で、終状態における緩和の大きさが違うことを考慮すると説明できる。すなわち内殻励起された原子上に局在した空軌道への遷移では終状態での緩和が大きい、局在していない空軌道への遷移では終状態での緩和は小さいと考えられる。このため Ni 原子内遷移であるバンド A は Ni 内殻吸収では最も低エネルギー側に観測されるが、C 1s 吸収や N 1s 吸収では最も低エネルギー側にあらわれるとは限らない。

第 8 章

内殻吸収でみた

$[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ の Ni-Ni 結合

8-1. 序

内殻吸収の応用例として、第7章では $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{1+}$ の SOMO の空間的な広がりや対称性の情報が内殻吸収から得られることを示した。この第8章では Ni-Ni 結合を持つ、 $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (napy=1,8-naphthyridine) の Ni 2p 吸収から Ni-Ni 結合の情報を得ることができることを示す。この化合物は短い Ni-Ni 結合(Ni-Ni=2.415(4) Å)を持つ[1]。Cr, Mo, W, Re, Ru といった前周期遷移金属については多くの金属-金属結合をもつ化合物が知られており、金属-金属結合の本質を明らかにするために多くの理論・実験的研究が行われてきた[2,3]。しかし、Ni-Ni 結合は、化合物の合成例が少ないこともあり、その結合の本質はよくわかっていない[4]。これまで報告されている Ni-Ni 結合距離が短い化合物を表 8-1 に示す。Ni 金属中の Ni-Ni 結合距離 2.50 Å よりも短い Ni-Ni 結合を持つ錯体 a-d などは Ni-Ni 結合を持つことが示唆される。また錯体 c のように Ni-Ni 結合をもつ 5 核錯体も合成することができるようになり、その結合の本質に興味を持たれるようになってきている。

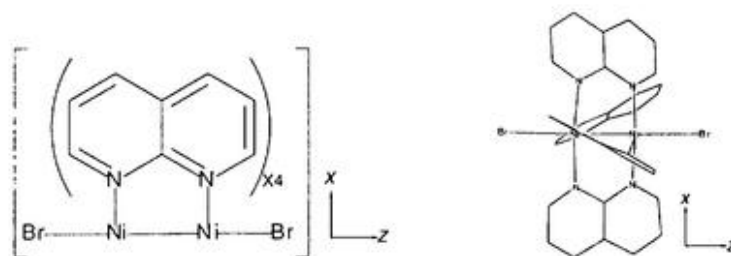


図 8-1 $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2]^{1+}$ の構造式(左図)と $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 中の結晶構造(右図)[1]。

表 8-1 化合物中の Ni-Ni 結合距離

	Compounds	Ni-Ni Distance (Å)	Formal valency	Reference
a	$\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$	2.32	1+	[5]
b	$\text{Ni}_2(\text{PhN}_3\text{Ph})_4$ (PhN_3Ph = diphenyltriazenato)	2.38	2+	[6]
c	$[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$	2.385(2), 2.306(2)	2+	[7]
d	$[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	2.415(4)	1.5+	[1]
e	$[\text{Ni}_2(\text{monothioacetate})_4]$	2.49	2+	[8]
f	$\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4$	2.514(5)	2.5+	[9]
g	$\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4$	2.564(1)	2+	[9]
h	$[\text{Ni}_2(\text{dithiophenylacetate})_4]$	2.56	2+	[10]
i	$\text{Ni}_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$	2.590	0	[11]
j	$[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]\text{Cl}_2$	2.733(7)	2+	[12]
k	$\text{Ni}_2(\text{acetylacetonato})_6$	2.856(7)	2+	[13]

8-2. 方法

試料は文献1に報告されている方法で調製した。単結晶試料はアセトン溶液を室温で約3週間放置することにより2 x 8 x 8mmの板状単結晶を得た。

第3-2節で述べたと同じ方法で、Ni 2*p* 吸収を分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)のビームラインBL1Aで測定した[14](第2-1節に詳述)。粉末試料は導電性テープ状に均一に付着させて測定した。この第8章ではバックグラウンドを取り除いていない。

$[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ は $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2]^{1+}$ が平行に並んだ結晶構造を持つ。単結晶構造解析装置(RAXIS-7, Rigaku, Co.)を用いてX線回折を測定して結晶面の指数を決定した。これを照射面積が同一になるようにして、入射光の電場ベクトルEが平行の配置(E//*c*)と垂直の配置(E⊥*c*)についてNi 2*p* 吸収スペクトルを測定した。但しNi-Ni結合と平行な軸を分子軸*c*として定義した(図8-1)。

8-3 結果および議論

粉末試料の $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ のNi 2*p* 吸収を図8-2に示す。高エネルギー側になるにつれて強くなるバックグラウンドがあるが、これはチャージアップの影響と考えられる。Ni 2*p*_{3/2}領域とNi 2*p*_{1/2}吸収ではスペクトルの構造が大きく異なることからNi上に不対電子があることが判る。これは、磁化率が4.19 BM(293 K)でCurie Weiss則に従うとの報告と矛盾しない[5]。図8-3に直線偏光Ni 2*p* 吸収スペクトルを示す。直線偏光依

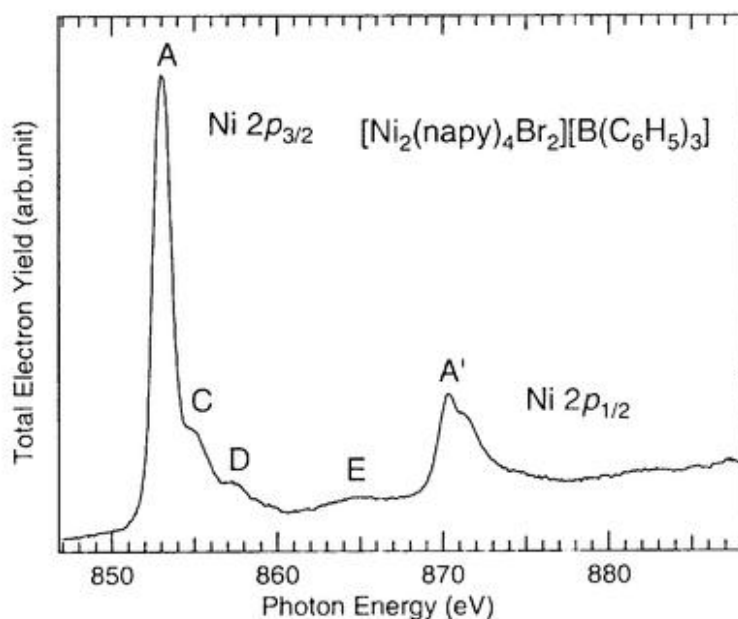


図8-2 $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ のNi 2*p* 吸収スペクトル。バックグラウンドは取り除いていない。入射光のエネルギーは入射光のエネルギーは、NiOの2*p*_{3/2}吸収のwhite lineを853.2 eVとして補正した[15]。

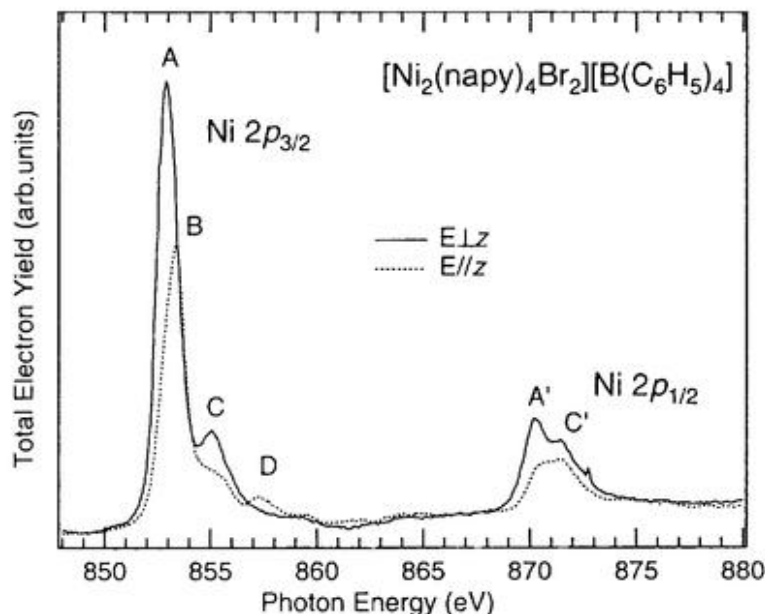


図 8-3 $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ の直線偏光 Ni 2p 吸収スペクトル。バックグラウンドは取り除いていない。

表 8-2 $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ の Ni 2p 吸収。

Band	Energy (eV)
A	852.9
B	853.4
C	855.1
D	857.3

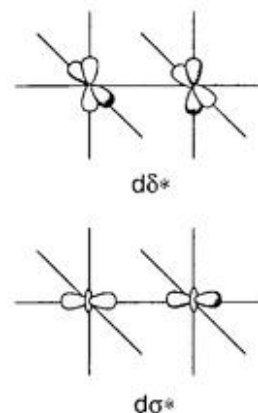


図 8-4 δ^* 軌道(上図)と σ^* 軌道(下図)。

存性を測定することでバンド A とバンド C の間に強いバンド B が在ることが判った。

直線偏光依存性を考察する。Ni 3d 軌道はダイマー Ni_2 で、 σ と σ^* (d_{z^2})、 π と π^* (d_{xz}, d_{yz})、 δ と δ^* ($d_{xy}, d_{x^2-y^2}$) 軌道を形成する(図 8-4)[16]。図 8-1 に示すようにこの錯体は napy 配位子が不完全な eclipsed 配置をとった構造をもつので、 π と π^* 、 δ と δ^* 軌道の縮重は解かれている。本論文では*を空軌道を示す記号として用いてきたが、これらの軌道については慣例に従い反結合性軌道に記号*を添えることにする。Ni 原子は形式 1.5 価であるから、 $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2]'$ には 3 個の 3d ホールがある(*は、配位子軌道成分を含み純粋な金属 3d 軌道ではないことを示すとす)。そこで 1 電子遷移は、以下に示す直線偏光依存性を示す。

- σ 、• σ^* 軌道 $E_{\perp z}$ 配置でのみ双極子許容
- π 、• π^* 軌道 等方的
- δ 、• δ^* 軌道 $E_{\perp z}$ 、 $E_{//z}$ 配置共に許容であるが、 $E_{//z}$ 配置の方が強度が大きい

$E_{//z}$ 配置で非常に弱いのでバンド A は $E_{//z}$ 配置で禁制遷移と見なすことができる。Ni 原子は形式 1.5 価で

あるから、空軌道として可能性があるのは、 d_{xy} または $d_{x^2-y^2}$ 対称をもつ軌道である。そこでバンド A を δ' または δ^* 軌道への遷移と理解することができる。一方、バンド B は E_{g_1} 配置で強く、 E_{g_2} 配置では弱い。そこで d_{z^2} 対称をもつ σ^* 軌道への遷移と考えることができる。どちらも Ni 原子内遷移と考えられるから、終状態での遮蔽は同程度起こると考えられる。そこでバンド A とバンド B の強度比がそれぞれ δ' あるいは δ^* 軌道と、 σ^* 軌道のホールの数に対応していると考えることができる。粉末試料のスペクトルについて Voigt 関数でフィッティングをおこなったところバンド A とバンド B の強度比は約 2:1 であった。ホールが 3 つ在るので、 δ' あるいは δ^* 軌道にホールが 2 つ、 σ^* 軌道にホールが 1 つ在ると解釈できる。

Ni $2p_{1/2}$ 吸収のバンド C に対応する Ni $2p_{3/2}$ 吸収のバンド C' を比較する。他の Ni $2p_{1/2}$ 吸収のバンドは対応する Ni $2p_{3/2}$ 吸収のバンドの 1/2 以下の強度しかないのに対し、バンド C' はバンド C と同程度の強度を持つ。 $2p$ 軌道の多重度と Ni $2s_{1/2}$ 吸収と Ni $2p_{1/2}$ 吸収の強度比が対応せず、Ni $2p_{1/2}$ 吸収で強度が比較的大きくなることからバンド C、C' は多重項間の混合に起因する構造である可能性が高い[[17,18]]。またバンド D は配位子 napy の空軌道への MLCT 遷移である可能性がある。

8-4 まとめ

Ni-Ni 結合は他の金属-金属間結合とは異なり、理解が進んでいない。この第 8 章では Ni-Ni 結合を持つ混合原子価錯体(Ni 形式 1.5 価)[Ni₂(napy)₄Br₂][B(C₆H₆)₄] の単結晶試料を調製し、直線偏光 Ni 2p 吸収を測定した。その結果、 $\delta'\delta^*$ 電子配置と $\delta^*\delta^*$ 電子配置の区別はできなかったが、 δ' あるいは δ^* 軌道と、 σ^* 軌道にホールが、2:1 で存在することを明らかにした。

参考文献

- [1] L.Sacconi, C. Mealli, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1985.
- [2] F.A. Cotton, and R.A. Walton, *Multiple bonds between metal atoms* (John Wiley & Sons, New York, 1982).
- [3] F.A. Cotton, and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. (John Wiley & Sons, New York, 1988) Chap. 23.
- [4] 文献3. p.748.
- [5] O. Jarchow, H. Schulz and R. Nast, *Angew. Chem.* **84** (1970) 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 71.
P. Chini, G. Longoni, and V.G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.*, **14** (1976) 285.
- [6] M. Corbett, and B. Hoskins, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1969) 1602.
- [7] S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wand, and S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 56.
- [8] M. Bonamico, G. Dessy, and V. Fares, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1969) 697.
- [9] C. Bellitto, G. Dessy, and V. Fares, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 2815.
- [10] M. Bonamico, G. Dessy, and V. Fares, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1969) 1106.
- [11] R. Uttech, and H. Deitrich, *Zeitschrift für Kristallographie*, **122** (1965) 60.
- [12] C.H. Wei, and L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 1878.
- [13] M.B. Hursthouse, M.A. Laffey, P.T. Moore, D.B. New, P.R. Raithby, and P. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 307.
- [14] A. Hiraya, T. Horigome, N. Olkada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 1264.
- [15] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak and J.-M. Esteve, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 4253.
- [16] 文献2.Chapter 1.
- [17] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky and M. Verdaguer, *Phys. Rev.*, **B37** (1988) 6587 .
- [18] B.T. Thole and G. van der Laan, *Phys. Rev.*, **B38** (1988) 3158.

第9章

まとめ

9. 結論

遷移金属化合物は多様な物性を示す。その多くで d 対称性を持つ電子が重要な役割を果たしている。従って、 d 対称性をもつ空軌道への遷移である金属 $2p$ 吸収から物性を理解する上で有用な情報が得られると期待される。実際、酸化物等の電子構造の研究では有力な手法となっている。しかし、分子性伝導体、金属酵素、触媒など化学的に興味深い遷移金属錯体への応用はほとんどなされていない。本研究では、応用研究が盛んでないのは、金属 $2p$ 吸収の理解が不十分なためであるとの立場から、Ni 錯体に注目し系統的に実験・理論の両面から Ni $2p$ 吸収を調べ、配位子 π^* 軌道を持つ金属錯体に、金属 $2p$ 内殻から配位子 π^* 軌道への電荷移動 (Metal-to-Ligand Charge Transfer MLCT) 遷移が観測されることを明らかにした。

- 1) 平面錯イオン $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ を含む化合物の Ni $2p$ 吸収に強いサテライトバンドが観測されることを見いだした。これまで、このようなサテライトバンドは多電子遷移なのか MLCT 遷移なのか明らかでなかった。そこで単結晶試料を調製し、放射光の直線偏光性を利用した偏光吸収スペクトルを測定するとともに、Ni $2p$ 励起状態の *ab initio* 分子軌道計算を Improved Virtual Orbital 法によっておこなった。その結果、サテライトバンドが多電子遷移ではなく MLCT 遷移であることを初めて明確に示した。(第3章)
- 2) MLCT 吸収を系統的に調べるため、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 錯イオンと同じ低スピン $3d^8$ 錯体であるグリオキシム錯体系、maleonitriledithiolate (mnt)系について、単結晶試料の偏光吸収スペクトルを測定した。その結果、これらの系すべてに共通して、MLCT 吸収が観測されていることを示し、MLCT 吸収が内殻励起についても一般的な現象であることを明らかにした。また金属 $2p$ 吸収の場合、MLCT 吸収の強度が金属から配位子空軌道への逆供与の強さに対応することを明らかにした。(第3、4、5章)
- 3) $3d$ 遷移金属錯体の金属 $1s$ 吸収はこれまで多くのスペクトルの蓄積があるが、電子構造の情報を引き出せていない例が非常に多い。そこで上記の試料について p 対称性の空軌道への遷移が双極子許容となる直線偏光 Ni $1s$ 吸収を測定した。その結果、Ni $4p^*$ 軌道と配位子 π^* 軌道の結合性の線形結合で記述できる空軌道への Intra-atomic + MLCT 遷移がイオン化しきい値より低エネルギー側に観測されることを明らかにした。これまで $3d$ 遷移金属 $1s$ 吸収を物性研究に応用する場合、Intra-atomic + MLCT 遷移を考慮せずに電子状態の議論がなされてきた。本研究はそのような応用研究に警鐘を鳴らすものである。(第6章)

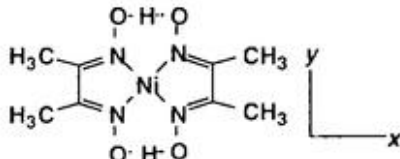
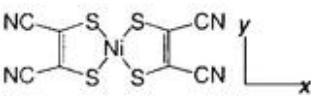
本研究によって配位子 π^* 軌道をもつ系においても内殻吸収が解釈できる可能性が開けた。そこで物性研究への新たな応用が期待される。本研究では具体的に以下の2つの応用例を示した。

- 4) $[\text{Ni}(\text{III})(\text{mnt})_2]^{2+}$ は形式3価のNi原子を持つが、SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) が配位子上に局在しているのか、Ni原子上にも広がりを持つのか明らかでなかった。本研究では半導体である $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ のホールの性格を明らかにするために、配位子上に含まれる硫黄原子の偏光 S $1s$ 吸収と直線偏光 Ni $1s$ 、 $2p$ 吸収に観測される SOMO への遷移から、SOMO が Ni 原子上と S 原子上に非局在

化していることを明らかにした。この結果は、内殻励起が元素選択的性という特徴を持つだけでなく、高エネルギーの光吸収であるために励起状態の寿命がフェムト秒スケールと短いことを積極的に利用することで、低エネルギーの分光法と相補的な情報を与えることという特徴を持つことを示したものであり、内殻吸収分光の新しい可能性を示すものである。(第7章)

- 5) 混合原子価錯体(Ni形式 1.5 価) $[\text{Ni}_2(\text{napy})_2\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$ の直線偏光 Ni 2*p* 吸収を測定した。この錯体は Ni-Ni 結合を持つ。Ni-Ni 結合は他の金属-金属間結合とは異なり、理解が進んでいない。その結果、 $d\delta^*$ 軌道と $d\sigma^*$ 軌道にホールが、2:1 で存在することを明らかにした。これは Ni 3*d* 軌道の電子配置は $(d\sigma)^2(d\pi)^4(d\delta)^4(d\delta^*)^2(d\pi^*)^4(d\sigma^*)^1$ と定性的に記述できることを示しており、この系の Ni-Ni 結合を定性的に理解することができた。このような情報は他の分光法で得られない、もしくは得にくいものであり、結合を担っている *d* 対称性の空軌道への双極子遷移を観測できる金属 2*p* 吸収が金属錯体の電子構造の理解に役立つことを示す。(第8章)

略語

LMCT	Ligand-to-Metal Charge Transfer
LFM	Ligand Field Multiplet
L_{xy}	配位子占有軌道、添え字は中心対称表記での対称性を示す。
L_{xy}^*	配位子空軌道、添え字は中心対称表記での対称性を示す。
MLCT	Metal-to-Ligand Charge Transfer
$\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$	bis(dimethylglyoximato)nickel(II) 
$\text{Ni}(\text{mnt})_2$	
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
Total Electron Yield	全電子収量
双極子遷移	本論文では電気双極子遷移を単に双極子遷移と呼んでいる。
四極子遷移	本論文では電気四極子遷移を単に四極子遷移と呼んでいる。

発表論文

1. Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, Nobuhiro Kosugi, Kaoru Yamamoto, Toshihiko Ohta,
“Ni 2p excitation spectra of some planar Ni complexes”,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **88-91** (1998) 405.
2. Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, Nobuhiro Kosugi,
“Strong metal-to-ligand charge transfer bands in Ni 2p photoabsorption of $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ ”,
Chemical Physics Letters, **284** (1998) 320.
3. Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, Nobuhiro Kosugi,
“Metal-to-ligand charge transfer bands observed in polarized Ni 2p photoabsorption spectra of $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ ”,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.
4. Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, Nobuhiro Kosugi,
“Polarized Ni K- and L-edge and S K-edge XANES study of $[(Ni(III)(mnt)_2)]^{4+}$ ”,
Journal of Synchrotron Radiation, in press.
5. Takaki Hatsui, Yasutaka Takata, Nobuhiro Kosugi,
“Strong metal-to-ligand charge transfer bands observed in Ni-K and L-edge XANES of planar Ni Complexes”,
Journal of Synchrotron Radiation, in press.
6. Yasutaka Takata, Takaki Hatsui, Nobuhiro Kosugi,
“Resonant behavior in Ni 3d, 3p and 3s photoelectron spectra at the Ni 2p excitation of planar molecular complex,
nickel dimethylglyoxime”,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **93** (1998) 109.
7. Yasutaka Takata, Takaki Hatsui, and Nobuhiro Kosugi,
“A unified View of Resonant Photoemission of metallic, molecular, and correlated solid systems”,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.
8. Yasutaka Takata, Takaki Hatsui, Nobuhiro Kosugi,
“Ni 2p resonant photoelectron spectra of some planar nickel complexes”,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **88-91** (1998) 235.

謝辞

本研究を行うにあたり、常に暖かい御指導をいただいた小杉信博教授に深く感謝いたします。筆者が先生に初めてお会いしたのは、「総合研究大学院大学入学に入学を希望する者です」、とだけ名乗って、先生に厚かましくもお電話で何度も面会をお願いし、わざわざ京都に出向いていただいて研究内容を説明していただいた1995年の冬でした。それから先生の研究室に受け入れていただき、3年間の長きにわたって、内殻励起状態の考え方、研究方針の立て方、進め方を親身に指導して頂きました。またUNIX上での量子化学計算の基礎やPhoton FactoryでのNi 1s吸収の測定といった研究手法も丁寧に教えていただきました。門外漢であった筆者の的外れな質問にも一つ一つ答えてくださいました。今後も先生の研究に対する真摯な姿勢を見習い、研鑽を積んでいきたいと思えます。ここに重ねて感謝申し上げます。有り難うございました。

高田恭孝博士には、内殻分光の基礎から丁寧に教えていただきました。研究方針について、時に深夜まで議論していただきました。軟X線領域での光吸収の測定方法や、真空チェンバーの取り扱い等、全く素人であった筆者に、我慢強く一つ一つの操作を教えていただきました。筆者の誤操作による測定装置のトラブルにも忙しい中対処していただきました。筆者は、博士の高い実験技術をほとんど修得できておらず、教えがいのない学生だったと思えます。それにもかかわらず、軟X線領域の分光、計測方法について細かく、忍耐強く教えていただきました。ここに深く感謝いたします。

また足立純一博士には、内殻励起全般にわたって基本的な考え方を教えていただきました。また、内殻励起状態の対称性をどのように考えるべきかについて詳しく教えていただきました。また博士のセミナーや日々の研究の進め方に感銘を受けました。ここに厚く感謝いたします。

田原太平助教授には、ゴニオメーターの仔細について相談に乗っていただきました。また筆者なりにですが、研究に対する真摯な姿勢を学ばせていただいたと思っています。筆者の愚問にも真摯に答えてくださり大変感謝しております。

中根淳子さんには学生生活を通して煩雑な事務処理きをしていただいただけでなく、楽しいお話によって生活に潤いを与えていただきました。有り難うございます。

またLars G.M. Pettersson教授には、Ni 2p吸収について密度汎関数法による理論計算を通じて実験結果の解釈を議論していただきました。またスペクトルの解釈だけでとどまることなく、スペクトルに興味ある物性の理解へつなげようとしていく研究姿勢は、大変勉強になりました。どうも有り難うございます。

第4章の結果は、東京大学の太田俊明教授、横山俊彦助教授、山本薫博士との共同研究の成果です。ここに深く感謝申し上げます。

在学中は分子科学研究所の多くの方々にお世話になりました。心より感謝申し上げます。また戸村正章博士には、錯体の合成方法、X線単結晶解析装置の使用方を教えていただいただけでなく、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ のX線単結晶構造解析を行っていただきました。有り難うございます。藤原秀紀博士には $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ の物性・合成方法に関する貴重な助言のおかげで大きな結晶を得ることができました。博士の助言がなかったならば、 $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ に関する結果を得ることはできなかったでしょう。また田中彰治博士、鈴木和治氏には錯体合成で

多くの相談に乗っていただきました。野村幸代技官には多くの試料について元素分析を行っていただきました。酒井雅弘技官には、粉末X線結晶構造解析とESR測定を、一から教えていただきました。また加藤立久助教授にもESR測定に際し親切に御指導いただきました。また水谷伸雄技官には、忙しい中、ピームタイムまで時間がないと無理を言ってゴニオメーター用のアルミ部品の加工を行っていただきました。また、ゴニオメーターの設計には山本晃司氏に助言を頂きました。この場にて皆様方へ心より感謝申し上げます。

広島大学のJan van Elp助教授には、Metal-to-Ligand Charge Transfer 遷移を、従来のLigand Field Multipletモデルによるアプローチとどう関連づけて理解することができるか、議論していただきました。有り難うございます。

内殻吸収の測定は、分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR)と高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設(Photon Factory)で行いました。ストレージリングを安定に運転してくださった施設のスタッフの方々に深く感謝申し上げます。

また卒業研究時に、森島績教授のもと渡辺芳人教授、石森浩一郎助教授、小澤伸二博士、町井謙二氏そして森島研の先輩方に教えていただいた錯体合成の基礎のおかげで、多くの単結晶試料を調製することができました。ここに改めて感謝申し上げます。

本論文の主題である内殻吸収分光に関心をもったのは、博士前期課程において吉田郷弘教授のもと、船引卓三助教授、田中庸裕助教授、そして吉田研の諸先輩方にお教えいただいたことによるものです。大変感謝しております。

京都大学の2研究室と分子科学研究所での研究生活において、本当に多くの方にお世話になりました。お一人お一人のお名前を挙げることはできませんが、この場にて御礼申し上げたいと思います。

また、研究が行き詰まっていると感じたときに元気を充填してくれた、大山俊幸、宮内継夫、小出典宏、塩野浩光、杉江健志のみんなありがとう。そして修士時代から、同じ学問への志を持つ仲間として励ましあってきた森下純さんと横溝智雅君、感謝しています。

また筆者をいつも朗らかで、暖かく励まし、筆者の健康を守ってくれた高島輝行医師に心からのお礼を申し上げます。

最後に、心配をかけた弟、物心両面で多大な援助をいただいた両親、そして高校からの旧友、河野直子さんに深く深く感謝いたします。どうも有り難うございました。