

3d 遷移金属の X 線吸収スペクトルのプレッジピークは
電気四重極遷移か電気双極子遷移か？

山本 孝

What is the Origin of Pre-edge Peaks in K-edge XANES Spectra
of 3d Transition Metals: Electric Dipole or Quadrupole ?

Takashi YAMAMOTO

X線分析の進歩 第38集(2007) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

3d 遷移金属の X 線吸収スペクトルのプレッジピークは電気四重極遷移か電気双極子遷移か？

山本 孝

What is the Origin of Pre-edge Peaks in K-edge XANES Spectra of 3d Transition Metals: Electric Dipole or Quadrupole ?

Takashi YAMAMOTO

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received 7 December 2006, Revised 29 January 2007, Accepted 3 February 2007)

The features of pre-edge peaks in K-edge XANES spectra of 3d transition metal compounds were classified by kinds of elements, the coordination numbers, the symmetry and the number of d-orbital occupied. The electric dipole and quadrupole contributions were reviewed based on polarized spectra, group theory, and theoretical calculations. The transition of a 1s electron to 3d orbital gives weak preedge peaks due to the electric quadrupole transition for any symmetries. An intense preedge peak is assigned to an electric dipole transition to p-character in the d-p hybridized orbital. The mixing of a metal 4p orbital with the 3d orbital strongly depends on the coordination symmetry, the degree of which is predictable with group theory. The polarized spectrum is effective for assignment of preedge peaks.

[Key words] XANES, Pre-edge peak, 3d transition metals, Electric-dipole transition, Electric-quadrupole transition

3d 遷移金属 K 殻 XANES スペクトルのプレッジピークについて，元素，配位数，対称性，d 電子数ごとに整理した．プレッジピーク強度，電気双極子，四重極遷移成分の寄与を偏光スペクトル，群論および理論計算をもとに解説した．1s 電子の励起では d 軌道へは対称性とは無関係に電気四重極遷移しか起こらないが，d-p 混成軌道を形成すれば軌道中の p 成分への電気双極子遷移は XANES スペクトル中に強いピークとして観察される．d 軌道への p 成分の混成程度は対称性に支配され，群論により説明可能である．偏光スペクトルはプレッジピークの評価に極めて有効である．

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻プロセス設計学研究室 京都市左京区吉田本町 〒606-8501

[キーワード] XANES スペクトル, プレッジピーク, 3d 遷移金属, 電気双極子遷移, 電気四重極遷移

1. はじめに

X線吸収スペクトルの吸収端付近では電子の多重散乱, 空準位への遷移など複雑な現象が起こっている. 吸収端直後の光電子の運動エネルギーは小さく, 原子の作るポテンシャルから束縛を受けること, 空準位は配位子, 対称性, 原子価状態等, 化学環境に大きく影響されることからXANESスペクトルは数 程度までの幾何学的構造に敏感である. 3d遷移金属のK-edge XANESスペクトルでは吸収端の前に現れるピーク (プレッジピーク) の特性が対称性や価数により変化することは古くから知られていた¹⁾. たとえば1949年にはマンガン化合物のXANESスペクトルに観察されるプレッジピーク強度 (当時は white line と記述されている) が配位環境によって著しく異なること, 酸化状態により吸収端がシフトすることが Hanson らによって示されている²⁾. このピークは1924年にCosterがKMnO₄のX線吸収スペクトルの吸収端前に見出したことが最初の報告であるとされており³⁾, パナジウム化合物ではピークおよび吸収端のエネルギーが価数と比例関係にあることが Wong らによって示されている⁴⁾. Fig.1 は近年 Farges らによってまとめられた配位数の異なるチタン酸化物の

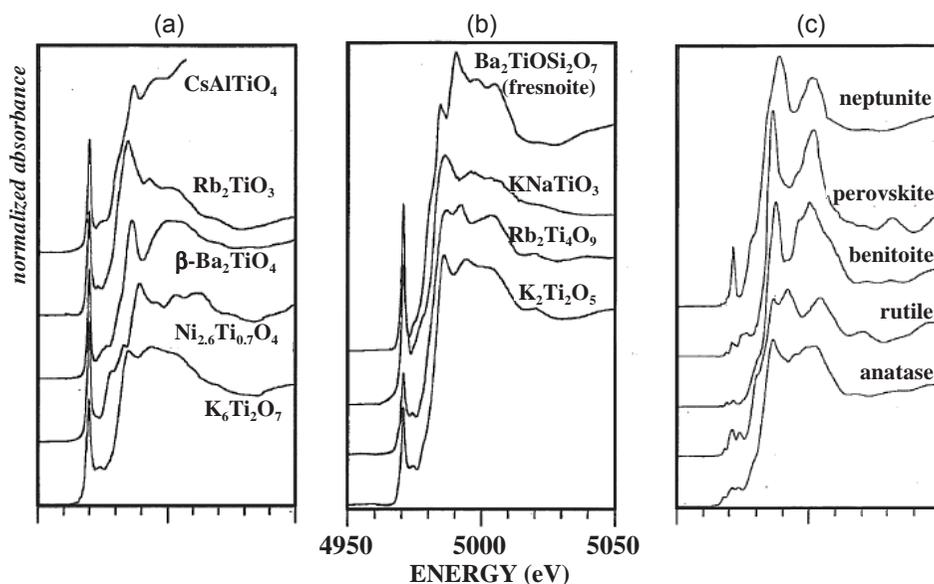


Fig.1 Ti K-edge XANES spectra of titanium oxides containing four (a), five (b) and six coordinated Ti (c). (Reprinted from F.Farges *et al.*⁵⁾, "Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melt. 1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds" *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3023, © 1996, with permission from Elsevier.)

XANES スペクトル, Fig.2はプレッジピークのエネルギーおよび高さをプロットしたものである⁵⁾. 彼らはモデル構造のFEFF計算を行い, 四配位化合物のプレッジピークが五配位化合物より2.5倍強く2 eV低いところに出現すること, 六配位化合物では強いプレッジピークは観察されないことを示し⁵⁾, さらに鉄⁶⁾やニッケル⁷⁾化合物についても同様の関係を導いている(ただし鉄化合物ではピークエネルギーはシフトしない). このように配位数とプレッジピーク強度に相関があることは周知の事実である.

この特徴的なプレッジピークは理論研究のみならず, 他の方法では構造決定が困難である触媒や環境試料など多くの系のキャラクタリゼーションに利用されてきた⁸⁻¹¹⁾. 一例としてチタン含有ゼオライトTS-1中のチタン配位数と気体との相互作用についてBordigaらが検討した結果をFig.3に示す¹²⁾. この試料はシクロヘキサノンとアンモニアからナイロン原料であるシクロヘキサノンオキシムを合成する工業

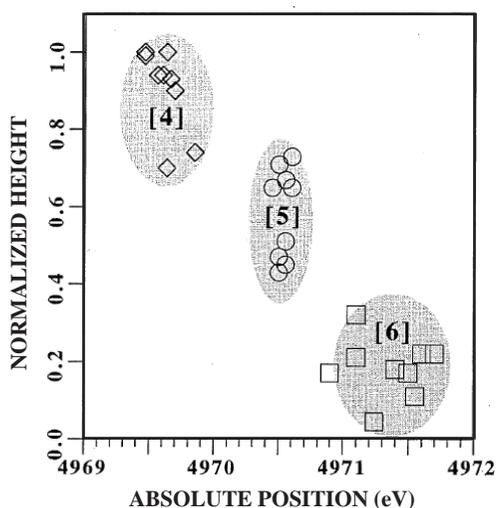


Fig.2 Normalized pre-edge height versus energy position for Ti K-pre-edge features in authentic compounds with different coordination number. (Reprinted from F.Farges *et al.*⁵⁾, "Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melt.1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds" *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3023, © 1996, with permission from Elsevier.)

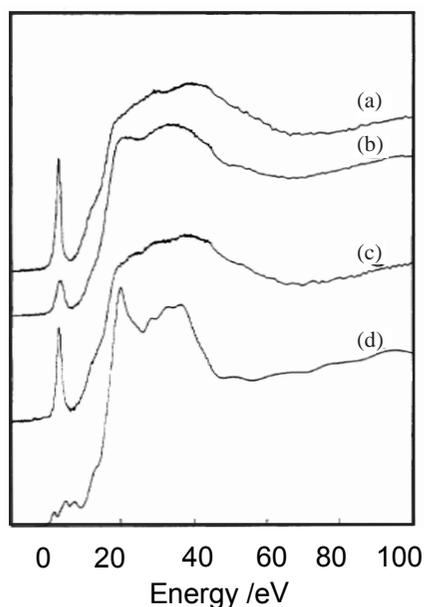


Fig.3 Ti K-edge XANES spectra of Ti-incorporated zeolite TS-1 outgassed at 400 K (a), followed by dose of NH₃ (b), after adsorption-desorption procedure of NH₃ at room temperature (c), and TiO₂ (anatase) (d). (Reprinted with permission from S.Bordiga *et al.*¹²⁾, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4125, © 1994 American Chemical Society.)

プロセスなど、部分酸化触媒として幅広く利用されているものである。400 Kで脱気した試料のプレッジピークは非常に大きく、二酸化チタン(アナターズ)との違いは一目瞭然である。このピークはアンモニアガス導入により小さくなり、排気するとある程度の強度まで回復する。一連の変化は四配位であるチタン種にアンモニア二分子が吸着して六配位となり、再び真空にすると一分子が脱離して五配位となっていると解釈される。この結果はEXAFS解析結果からも支持されている。

プレッジピーク強度の変化は構造相転移の研究にも応用されている。圧電素子として利用される強誘電体 PbTiO_3 は室温では正方晶であり763 K以上で立方晶へと相転移する。Miyana¹³⁾らは測定温度を制御した PbTiO_3 のXAFS測定を行い、低温では二本のプレッジピーク強度が強く、転移温度以上ではその強度が減少することを明らかにした¹³⁾。チタンと鉛のEXAFS解析結果とあわせて、相転移には変位型と秩序-無秩序型が混在する機構を提案している。

ではこのプレッジピークは何に帰属されるのであろうか。3d遷移元素K-edge XANESに観察されるプレッジピークを1s-3d遷移とのみ記述している論文は現在でも多く出版されている。1s電子の励起を考えた場合、3d軌道への遷移は電気双極子禁制であるものの四重極遷移は許容である。対称性が低下するあるいは四面体配位ではp軌道が混成して禁制が解けた結果プレッジピーク強度が増加すると記述されているが、禁制が解ける意味、実際に混成しているのか、どの軌道へ遷移しているのか等について言及している。あるいは適切な文献を引用している報告はまれである。XAFSが物性評価の有効な手段として手軽に利用できるようになりつつある現在、特に化学状態の変化に敏感なXANESスペクトルは今後一層の利用の拡大が予想されるにもかかわらず、観察されるピークの起源についてあいまいに取り扱われ、誤解も多いことが問題である。そこで本総説では3d遷移金属のK吸収端XANESスペクトルに観察されるプレッジピークに焦点をしばり、その強度および帰属について解説した。まず元素ごとに代表的なスペクトルを文献から抜粋し、群論、偏光実験および理論計算結果についてまとめた。

2. X線吸収の概略

まずX線吸収による内殻電子の非占有軌道への遷移について簡単に記す。X線吸収の遷移モーメントには電気双極子遷移、電気四極子遷移および磁気双極子遷移の項が存在するが、磁気双極子遷移は無視しうるほど小さい¹⁴⁾。またEXAFSの解析には電気双極子遷移のみを考慮した双極子近似が一般的に利用されているが、XANESスペクトルの解釈には電気四重極遷移も重要となってくる¹⁴⁻¹⁶⁾。とはいえ電気四重極遷移

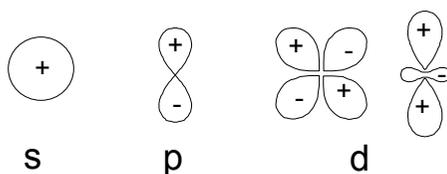


Fig.4 The shape of typical atomic orbitals.

の遷移確率は電気双極子遷移と比較して著しく弱く、たとえば銅の1s吸収では振動子強度がおよそ1000分の1であることがKawai¹⁷⁾、Blairら¹⁸⁾により報告されている。電気双極子遷移では、その遷移確率は遷移モーメント $\langle \Psi_f | e r | \Psi_i \rangle$ の二乗に比例する。この遷移モーメントが値をもつためには被積分関数が変数全体で偶関数でなければならない。電子の位置ベクトル r はp軌道と同じ対称性を持つ関数であること、s、p、d軌道 (Fig.4) はそれぞれ偶、奇、偶関数であることからs-p遷移は許容、s-d遷移は禁制であることは明らかである。各軌道の球面調和関数を実際に代入して計算すると電気双極子遷移の許容条件 ($\Delta j = 0, \pm 1$, $\Delta l = \pm 1$) が得られる。

3. 群論

群論に基づいたプレッジピークの帰属はXANESスペクトルがKronig構造と呼ばれていた1950年代にすでにCottonらにより提案されている¹⁹⁾。先に1sからd軌道への遷移確率はp軌道への遷移と比較して著しく低いと述べたが、dとp軌道が混成した分子軌道を形成すれば現実的に観察可能な吸収を示すようになる。分子軌道は同じ対称型の原子軌道のみから構成されることから、群論の指標表でそれぞれの軌道の対称性を確認すると容易に混成の可能性を評価することができる。指標表はアトキンス物理化学²⁰⁾やシュライバー無機化学²¹⁾などに代表的なものが記載されており、Harrisの教科書²²⁾にはさらに詳しく70種類掲載されている。指標表の利用方法はKawaiが解説¹⁷⁾しているが、改めて T_d 、 O_h 、 D_{4h} の三種類の対称性について例として示す。この三種類のd軌道準位をFig.5に、指標表からpおよびd軌道の対称要素を抜粋したものをTable 1に示す。 T_d では同じ対称性を持つことから t_2 軌道にp軌道成分が混成可能であるのに対し、 O_h では同じ対称性を持つp、d軌道は存在しないことがわかる。従って定性的には T_d のプレッジピークにはd軌道への電気四重極遷移に加えてp軌道への電気双極子遷移成分が加算されるため、その強度は O_h よりも大きくなることが期待される。 D_{4h} では e_g 軌道が混成可能であるが、該当するpとd軌道は直交しているためにプレッジピーク強度の増加に結びつかないと予想される。

重要な点は1s軌道のp-d混成軌道への電子双極子遷移を考えた場合、遷移先は3d軌道ではなく混成軌道のp成分であることである^{14,17,23)}。軌道全体の波動関数は中心原

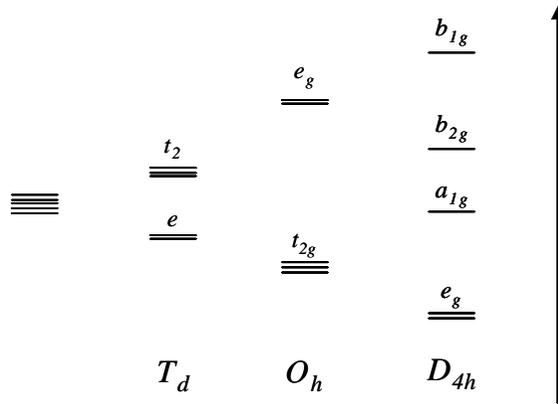


Fig.5 Crystal field splitting of d-orbitals with different symmetries.

Table 1 Lists of character tables.

T_d		O_h		D_{4h}	
p	d	p	d	p	d
A_1	$x^2 + y^2 + z^2$	A_{1g}	$x^2 + y^2 + z^2$	A_{1g}	$x^2 + y^2, z^2$
A_2		A_{2g}		A_{2g}	R_z
E	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	E_g	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	B_{1g}	$x^2 - y^2$
$T_1 (R_x, R_y, R_z)$		$T_{1g} (R_x, R_y, R_z)$		B_{2g}	xy
$T_2 (x, y, z)$	(xz, yz, xy)	T_{2g}	(xz, yz, xy)	$E_g (R_x, R_y)$	(xz, yz)
		A_{1u}		A_{1u}	
		A_{2u}		A_{2u}	z
		E_u		B_{1u}	
		$T_{1u} (x, y, z)$		B_{2u}	
		T_{2u}		$E_u (x, y)$	

子のp, d軌道や配位子のp軌道などの線形結合で表すことができ, 遷移モーメントの積分計算では1sからp, dなど各軌道への遷移の和となることは自明である. このとき選択律を満たさない遷移モーメントはゼロとなり, 許容遷移である軌道のみへ電気双極子遷移が起こるのである. つまりd軌道への電気双極子遷移は T_d 対称性でも起こらないのである. 電気双極子遷移が起こる場合には必ず同じエネルギーに電気四重極遷移が観察されるがその強度は小さい.

4. 理論計算

先の項ではプレッジピークの遷移について群論である程度の知見が得られることを述べた. しかし完全な対称性をもつ物質は稀有であり, 第一近接が完全な対称性でも第二近接以遠や格子振動まで考慮すると厳密な対称性にはならない Fig.1(c)のように実際のXANESスペクトルのプレッジピークは物質によっては三本以上観察され

ることがあり、ピーク帰属を正確に行うためには理論計算が必要となる。近年はXANES理論の発展が著しく、特に1990年代後半以降は実際のスペクトルをプレッジ領域から吸収端後数十eVまで比較的精度よく再現することが可能となり、電気双極子、四重極遷移を分割した計算例も多数報告されている。

XANESの理論計算には主に分子軌道論的なアプローチとEXAFSの多重散乱理論を低エネルギーに拡張する方法が提案されている¹⁵⁾。前者の代表例としては密度汎関数法、差分法、DV-X α 、IVO法、後者はFEFF等が挙げられる。電子状態計算の問題点は高エネルギーでの基底関数のとり方が不十分であること、散乱理論の問題点はマッフィティン近似(全体のポテンシャルが原子核を中心とする球対称のものと、半径外の平らなポテンシャルから形成されるとする近似法)ではFermiレベル以下のピークを記述できないことなどが横山により指摘されている¹⁵⁾。日本ではEXAFS解析の理論計算ソフトとしてRehr教授により開発された多重散乱理論に基づくFEFFが主に利用されているが、最新版のFEFF8では状態密度や電気四重極遷移などが計算可能となりXANES計算の精度が飛躍的に向上した²⁴⁾。FEFF8のマニュアルは日本XAFS研究会により訳されホームページ²⁵⁾上に公開されているのでそちらも参照されたい。

5. 3d遷移金属のXANESスペクトル

5.1 配位数依存性

最も興味があることは配位数によるプレッジ強度の変化や元素による変化の傾向であろう。群論よりXANESスペクトルのプレッジピーク強度は四面体配位物質の方が八面体配位のものより強くなることが予想されており、実際チタン化合物では顕著に観察されている(Fig.1)。各元素の配位数の影響についてこれまで個々に報告されているが、改めて全体的な傾向を眺めるために4および6配位のスペクトルを中心に文献より抜粋してFig.6から14に示した。この項で示したスペクトルでは配位子や原子価、対称性には特にこだわらず、その詳細は5.2項以降で解説する。

3d遷移金属の最初の元素であるスカンジウムでは、Linqvist-Reisにより種々の三価錯体の測定が行われている(Fig.6)²⁶⁾。プレッジピークは六、八配位化合物で小さく、七配位化合物のものが最も強かった。六配位化合物ではプレッジピークの分裂が観察され、 t_{2g} 、 e_g への遷移に対応すると考察されている。計算化学的なアプローチは行われていないが、群論から考えて電気四重極遷移に基づくものであろう。チタン化合物のスペクトルはFig.1に示したとおり、四配位化合物のプレッジピーク強度は著しく強い。配位数が大きくなるとピーク強度は減少し、六配位化合物では3本のピークが観察されている。続く元素としてバナジウム化合物(Fig.7)はYoshidaら²⁷⁾、

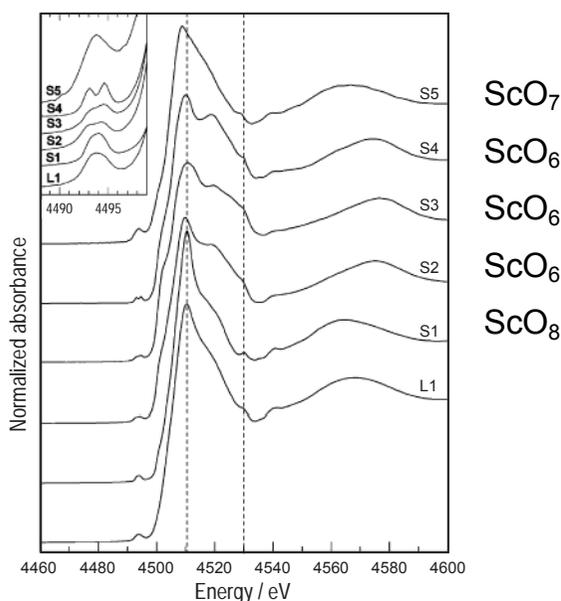


Fig.6 Sc K-edge XANES spectra of trivalent compounds. S1: $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, S2: $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$, S3: $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6][\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_6]$, S4: $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_4(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2]\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, S5: $[\text{Sc}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH}_2)_{10}]\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L1: $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ in HClO_4 aqueous solution. (P.Linqvist-Reis *et al.*²⁶), *Dalton Trans.*, 3868 (2006). Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.)

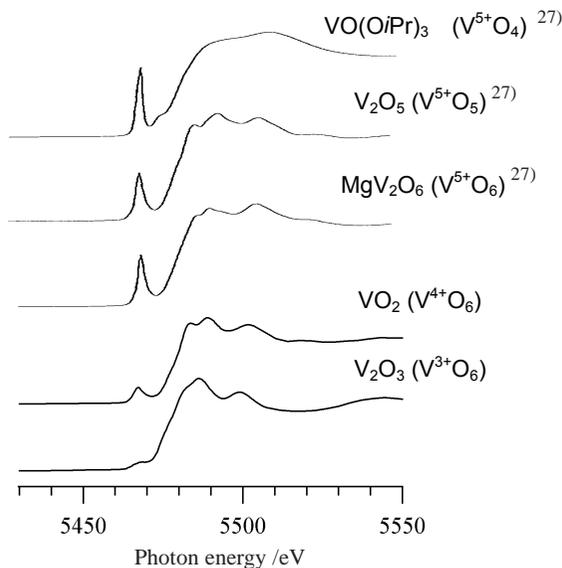


Fig.7 V K-edge XANES spectra of vanadium compounds. (Reproduced from S. Yoshida and T.Tanaka²⁷), in “X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces”, Chapter 8.2, pp. 304-325, Ed. Y.Iwasawa, © 1996 World Scientific.)

クロム化合物 (Fig.8) は Fujidala ら²⁸), マンガン化合物 (Fig.9) は Yamamoto ら²⁹) の測定結果をそれぞれ示す。いずれの元素でも四配位化合物のプレエッジピークはチタン化

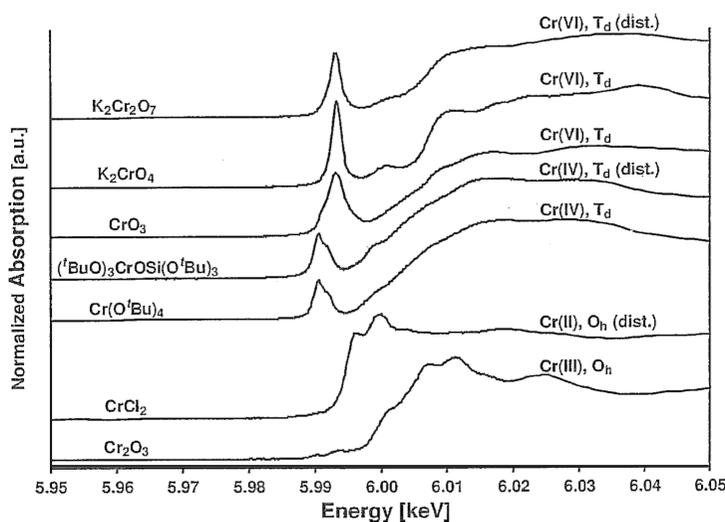


Fig. 8 Cr K-edge XANES spectra of chromium compounds. (Reprinted from K.L.Fujdala and T.D.Tilley²⁸), " Thermolytic molecular precursor routes to Cr/Si/Al/O and Cr/Si/Zr/O catalysts for the oxidative dehydrogenation and dehydrogenation of propane ", *J. Catal.*, **218**, 123, © 2003, with permission from Elsevier.)

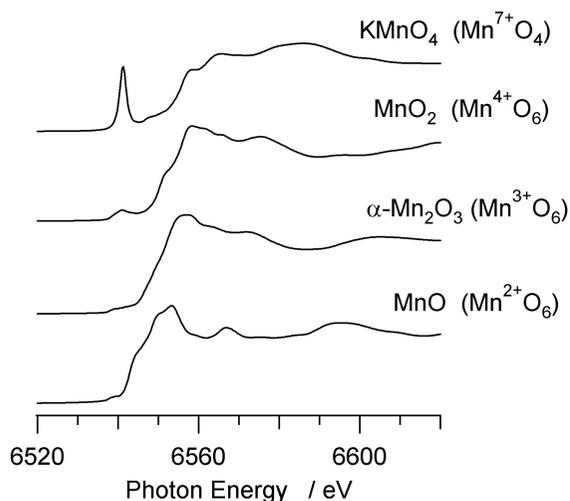


Fig.9 Mn K-edge XANES spectra of authentic compounds.

化合物と同程度に強く、六配位化合物では弱い。四配位クロム化合物では価数によりプレエッジピークの形状が異なり、原子価が高いほうがピークエネルギーと強度が高く、半価幅も小さい。特筆すべきは六配位化合物 MgV_2O_6 のプレエッジピークの高さである。チタン、クロム、マンガン化合物と比べると著しく高く、同じ六配位化合物である $Na_6V_{10}O_{28}$ も同程度の強度であることがTanakaらにより示されている³⁰。しかしすべてのバナジウム六配位化合物のプレエッジピークがこのように強いわけではなく、 VO_2 （ルチル型構造）や V_2O_3 （コランダム型構造）ではチタン化合物と同程度の強度となる。

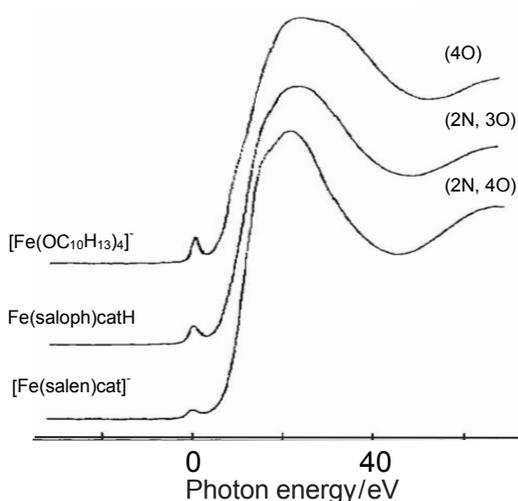


Fig.10 Fe K-edge XANES spectra of high-spin Fe(III) complexes compounds with 4, 5 and 6-fold coordination. (Reproduced from A.L.Roe *et al.*³¹⁾, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1676, © 1984 American Chemical Society.)

3d遷移金属もVIII族以降になると傾向は一変する。Fig.10はRoeらにより報告された配位数の異なる鉄三価高スピン錯体のXANESスペクトルである³¹⁾。配位数が4から6へ増加するとプレッジピーク強度が減少する点は同じであるが、四配位化合物のピーク強度はこれまで示したチタン、バナジウム、クロムおよびマンガンと比較して極端に小さい。これは鉄化合物が錯体であるためではなく、三価の複合酸化物^{32,33)}やゼオライト系³²⁾の試料でも同程度のプレッジ強度であることがBordigaらが測定したスペクトルから判断することができる。その一方で六価鉄化合物 SrFeO_4 の規格化されたプレッジピーク強度は0.55と高いことが田中によって示されている³⁴⁾。またFargesに報告された種々の四面体配位二価マンガン化合物のピーク強度³⁵⁾は KMnO_4 より著しく低い。結論としてプレッジピーク強度はd電子密度と関連しており、これについては次項で論ずる。

鉄と同じVIII族元素としてコバルト化合物はRodriguezら (Fig.11)³⁶⁾、ニッケル化合

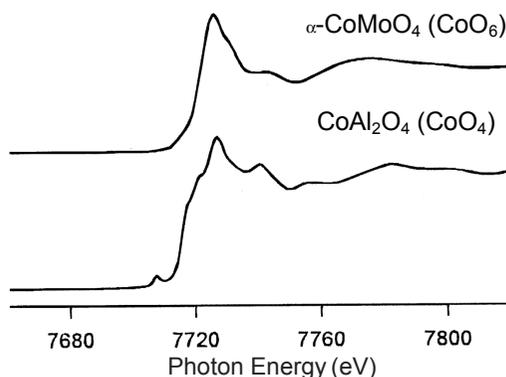


Fig.11 Co K-edge XANES spectra of divalent compounds. (Reproduced from J.A.Rodriguez *et al.*³⁶⁾, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1347, © 1998 American Chemical Society.)

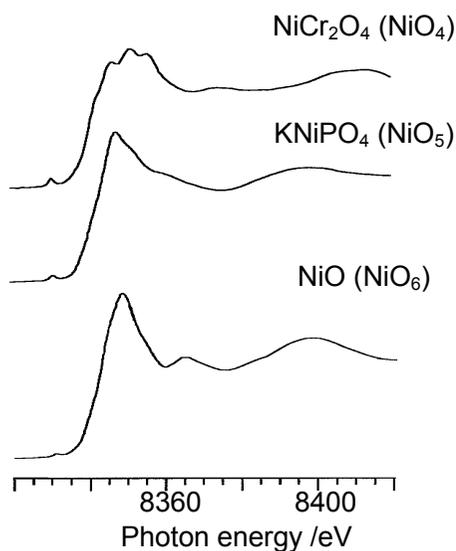


Fig.12 Ni K-edge XANES spectra of nickel oxides with 4, 5 and 6-fold coordination. (Reproduced from F. Farges³⁵, *Phys. Rev. B*, **71**, 155109, © 2005 by the American Physical Society.)

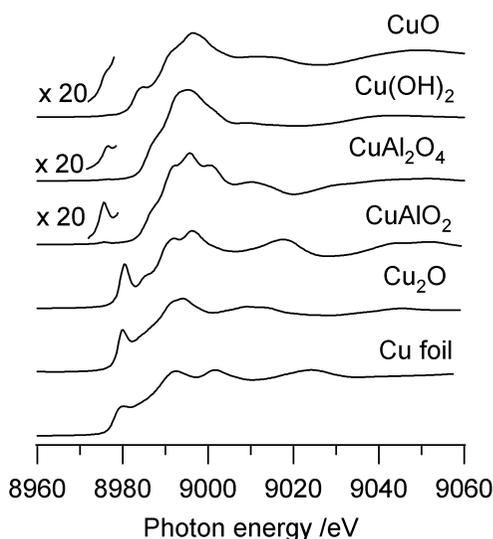


Fig.13 Cu K-edge XANES spectra of copper compounds. CuAl_2O_4 contains 66.5% T_d and 33.5% O_h Cu^{2+} species³⁷.

物はFarges (Fig.12)⁷⁾らが測定したスペクトルを示す。鉄化合物と同様、四配位でもプレッジピーク強度は小さく、六配位化合物はさらに小さい。Yamamotoらによって報告された銅化合物 (Fig.13)³⁷⁾ではさらに小さく、痕跡程度となる(ただし CuAl_2O_4 中に含まれる銅種の四配位、六配位の割合はそれぞれ66.5, 33.5%)。3d軌道が完全に充填されている亜鉛化合物では六配位化合物だけではなく、四配位化合物のスペクトルにもプレッジピークは観察されない (Fig.14)。亜鉛六配位化合物のXANESスペクトルは古くはCottonにより数多く測定されているが³⁸⁾、いずれもプレッジピークは確認されない。

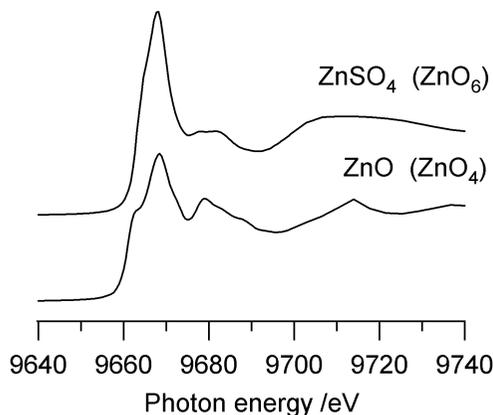


Fig.14 Zn K-edge XANES spectra of divalent compounds.

5.2 d 電子数依存性

先にクロム ,マンガンおよび鉄のプレッジピークでは同じ四配位化合物でも酸化数によってプレッジピーク強度が異なることを示した .強いプレッジピークが観察された物質はいずれも高原子価 ,d 軌道の電子密度は低い化合物である .元素種によるプレッジピーク強度の変化はすでに Garcia らによりまとめられ ,原子番号とともにピーク強度が減少する傾向が示されているが ,原子価は考慮されていない¹⁰⁾ .そこでd 軌道の電子密度とプレッジピーク強度の関係を明らかにするため ,四面体に近い対称性を持ち 結合元素が酸素である化合物のピーク高さを文献から読み取ってまとめた (Fig.15) . d^0 化合物の強度が最も高く ,d 電子数とともに単調に減少して d^{10} でゼロとなる . d^2 化合物の Fe^{6+} および Cr^{4+} は類似したピーク高さを示し ,元素種や酸化数によらずピーク強度はd 電子数に依存することは明らかである .なおピークの半価幅や実験条件などによる分解能の影響は考慮していない .ピーク強度とd 電子数との関係からプレッジピークは3d 軌道への遷移を観察していると誤解しがちであるが ,先にも述べたように $1s-3d$ 遷移はいかなる場合でも電気双極子的には禁制である .この場合はd 電子が少なければ p-d 混成軌道中の p 成分が空である確率が高くなるのでピーク強度が増大すると考えられる .ところで塩化物 () のプレッジピーク高さは酸化物 () より低い傾向を示した .これは測定条件が異なることよりも物質自身の空軌道の広がりによる影響が大きいと考えられる .たとえば Farges らが報告した種々のチタン酸化物のピーク半価幅はおよそ $0.8-0.9eV^2)$ であるのに対し ,Georg らが

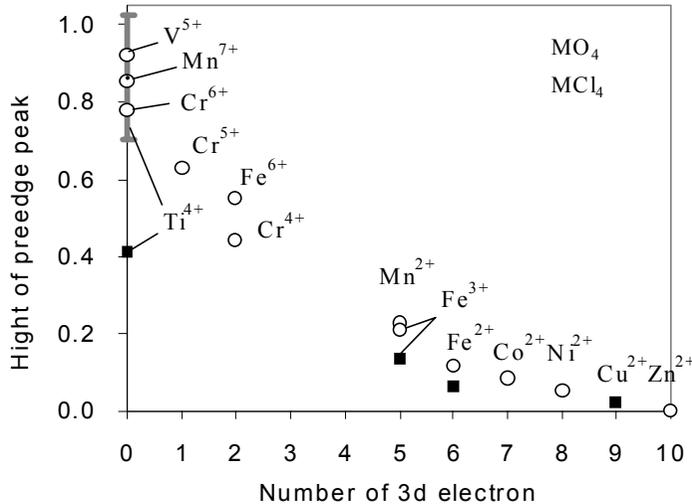


Fig.15 Dependence of preedge peak height of tetrahedral compounds on the number of d-orbital. Ti^{4+} : ref.5 (chloride: ref.40), V^{5+} : ref.30, Cr^{6+} : ref.39, Mn^{2+} : ref.35, Mn^{7+} : ref.29, $Fe^{2,3+}$: ref.6 (chloride: ref.23), Fe^{6+} : ref.34, Co^{2+} : ref.36, Ni^{2+} : ref.7, Cu^{2+} : ref.44, Zn^{2+} : this work.

測定した塩化チタンの場合は読み取り値で半価幅 $1.6 \text{ eV}^{40)}$ である。

今度は六配位化合物として岩塩型構造の二価酸化物を取り上げる。この場合でも d 軌道中の電子数が増加するとピーク強度が低下することは Tanaka らによって解説されている^{27,41)}。電気四極子遷移であるプレッジピークには t_{2g} , e_g 軌道への結晶場分裂が確認され、 d^8 である酸化ニッケルでは低エネルギー側の軌道が充填されるためにピークは一本となる。これら岩塩型化合物のプレッジピークが電気四重極遷移であることは、たとえば Modrow らによる FEFF 計算において CoO や MnO の d-DOS のエネルギー領域に p 成分がほとんど存在しないことから裏付けられる⁴²⁾。また Vedrinskii らは NiO の電気四重極遷移のエネルギー位置が電気双極子遷移よりも約 4 eV 低いことを理論計算より示し、プレッジピークは電気四重極遷移成分のみであると結論している⁴³⁾。

5.3 対称性依存性

対称性を考慮せずにプレッジピーク強度のみで配位数を評価することは極めて危険である。繰り返すがプレッジピーク強度が強くなる原因は d-p 混成に伴い吸収断面積の大きい p 軌道成分への電気双極子遷移が生じるためである。同じ四配位でもその物質の対称性により形成する分子軌道が異なることは自明であり、当然プレッジピーク強度も変化する。Sano らは Cl-Cu-Cl 二面角の異なる種々の $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 四配位銅錯体の XANES スペクトルを測定し、プレッジピーク強度と分子軌道との関係について検討した⁴⁴⁾。Fig.16 は種々の二面角を持つ錯体のスペクトルであり、平面四配位 (0°) では 8974 eV のプレッジピークは痕跡程度であった。このピークは二面角とともに大きくなり、この強度は計算より求められた $\langle \Psi_p | \Psi_L \rangle^2 \langle \Psi_d | \Psi_L \rangle^2$ と良い相関を示すことが見出された。すなわち

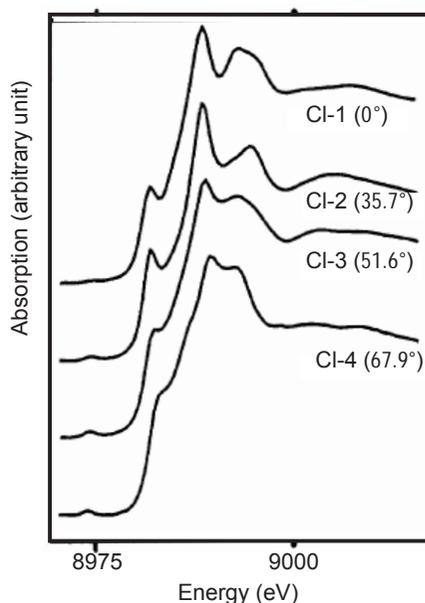


Fig.16 Cu K-edge XANES spectra of $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ compounds with different dihedral angles between the two Cl-Cu-Cl planes. Cl-1: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3]_2\text{CuCl}_4$, Cl-2: $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{CuCl}_4$, Cl-3: $(\text{N-phe-nyl-piperazinium})_2\text{CuCl}_4$, Cl-4: Cs_2CuCl_4 . (Reprinted with permission from M. Sano *et al.*⁴⁴⁾, *Inorg. Chem.*, **31**, 459, © 1992 American Chemical Society.)

四配位化合物であればプレッジピークが強いという考えは極めて短絡的であることがわかる。尚8985 eV付近の強いピークは終状態効果により分裂した4p π の低エネルギー側のピークであり、Kosugi, Yokoyamaらにより詳細に検討されている⁴⁵⁾。

対称性とプレッジピーク強度の関係は鉄錯体で特に詳しく検討されている。Westreらは49種類の鉄錯体のXANESスペクトルに観察されるプレッジピーク強度およびエネルギーを価数, スピン状態, 対称性, 配位子, 核数ごとに分類した²³⁾。さらにDFT計算からd軌道のエネルギー準位を求め, 群論に基づいてプレッジピーク中の電気双極子, 四重極遷移強度を見積もった。Fig.17はWestreら²³⁾により対称性ごとにまとめられた3d軌道への4p成分の混入割合の計算結果である。この場合も実際に観察されるプレッジピーク強度と4p成分の割合には良好な相関関係があり, Roeらが28種類の鉄錯体について報告した結果³¹⁾と一致している。すなわちプレッジピークが強くなるのは電気双極子遷移成分の増加と対応しているわけである。

ところでWestreらは[FeCl₆]³⁻のz軸方向の結合距離を変えたときの3d_{z²}中への4p_zの混成割合を求める計算を行った²³⁾。Fe-Cl距離が2.1-2.6 Åでは4p_z成分は存在しなかったが, それより短くても長くても4p_z性が混入する結果を得ている。計算に用いたクラスターの結合距離が記載されていないので詳細は不明であるが, Fe³⁺(高スピン)とCl⁻のイオン半径の和は2.46 Åであるので, 対称性がO_hからC_{4v}となるとp性が増加することとなる。このときのエネルギー準位とプレッジピークのWestreらに

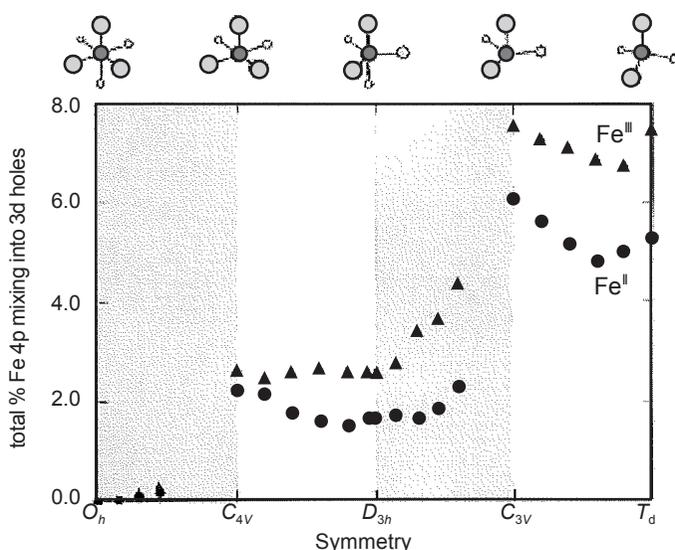


Fig.17 Dependence of symmetry and valence of iron species on calculated total Fe 4p mixing into 3d molecular orbital. (Reproduced from T.E.Westre *et al.*²³⁾, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6297, © 1997 American Chemical Society.)

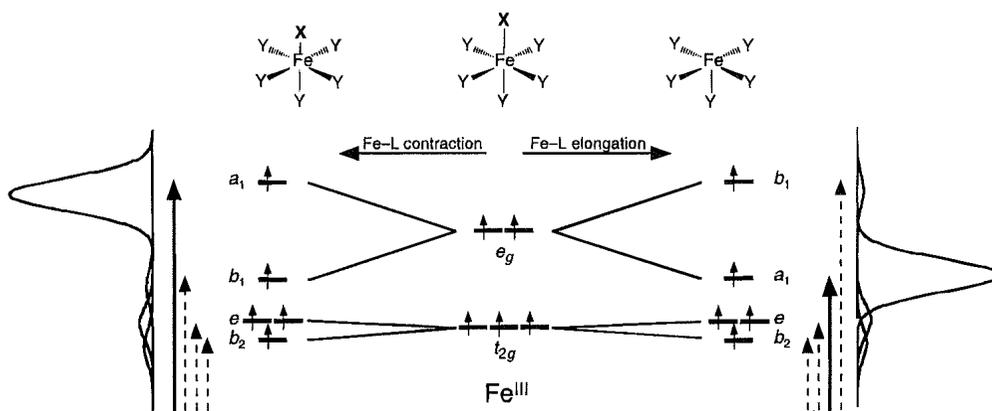


Fig.18 Qualitative molecular orbital analysis based upon density functional final state calculations of ferric complexes. Dotted arrows: electric quadrupole transitions; solid arrows: electric dipole + quadrupole transitions. (Reprinted from T.E.Westre *et al.*²³⁾, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6297, © 1997 American Chemical Society.)

よるシミュレーション結果を Fig.18 に示す²³⁾。C_{4v} の指標表²⁰⁻²²⁾ から p と d 軌道が同じ対称性をもつものは a₁ (p_z と d_{z²}) , e (p_{x,y} と d_{xz,yz}) であることがわかる。a₁ は軌道の方向が重なるので容易に混成が起こるが、e では軌道の重なりは大きくない。その結果、a₁ へは p 成分への電気双極子遷移 (実線) が起こり、a₁ を含んだその他の d 軌道へは電気四重極遷移 (点線) が起こると説明された。この計算ではピークのエネルギーがたとえ同じ対称性でも結合長によって変化することを示しており興味深い。

5.4 偏光実験

s 軌道以外はすべて軌道に異方性があり、偏光 XAFS 測定を行えばピークの帰属をより正確に行うことができる¹⁴⁻¹⁶⁾。Fig.19はPenner-Hahnらによって測定された平面四配位 [CuCl₄]²⁻ ユニットを持つ錯体の xy 面に対する偏光 XANES スペクトルおよびプレッジピーク強度の角度依存性である⁴⁶⁾。ピーク強度は90°周期で変化し、0°で最も弱く45°で最も強かった。したがってこのピークは1sからd_{x²-y²}への電気四重極遷移であると結論された。d軌道への遷移であるにもかかわらずプレッジピーク強度がほぼゼロとならないことに関し、振電相互作用(格子振動によって電子状態が変化する効果)により誘起された電気双極子遷移成分が起こるとし、その割合は1/3であると提案している。

平面四配位である[Ni(CN)₄]²⁻ 錯体 (D_{4h}) の XANES スペクトルには強いプレッジピークが観察される。Kosugiらはその偏光スペクトルにおいて、平面と垂直方向 (z) には強いピークが観察されるが、平行方向 (x) にはかすかなピークが観察され

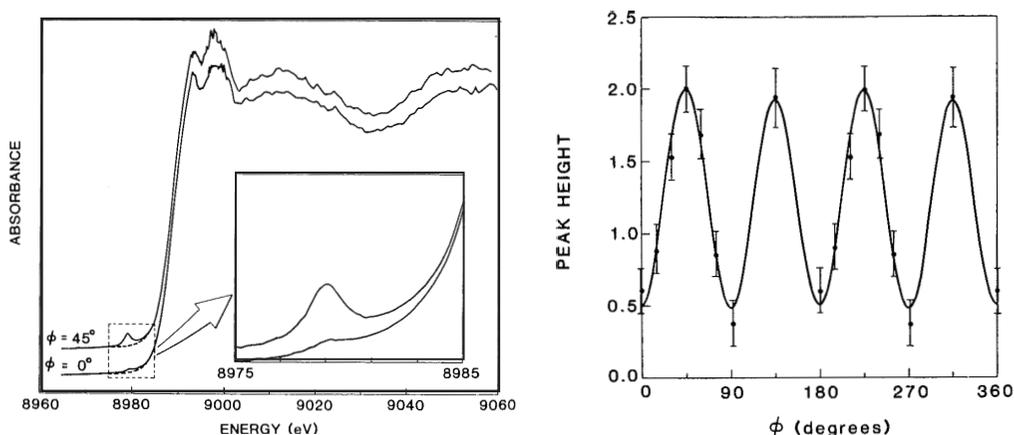


Fig.19 The polarized Cu K-edge XANES spectra for $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ and rotation angle dependency of the preedge-peak intensity. (Reprinted from J. E. Hahn *et al.*⁴⁶⁾, " Observation of an Electric Quadrupole Transition in the X-ray Absorption-Spectrum of a Cu(II) Complex ", *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 595, © 1982 with permission from Elsevier.)

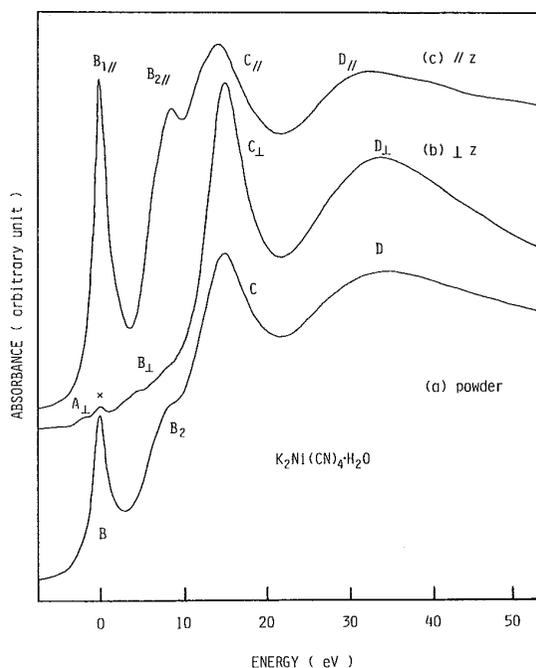


Fig.20 Polarized Ni K-edge XANES spectra of $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystal and the powder spectrum. The z-axis is normal to the $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ xy plane. (Reprinted from N. Kosugi *et al.*⁴⁷⁾, " Polarization dependence of XANES of square-planar $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ion - A comparison with octahedral $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions ", *Chem. Phys.*, **104**, 449, © 1986, with permission from Elsevier.)

るのみである結果を得た (Fig.20)⁴⁷⁾ . 同じ研究グループの Hatsui らにより , z で観察された小ピーク A は $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2} - L_{x^2-y^2} (5s)$ への電気四重極遷移 , z 場での強いピーク B_1 および B_2 はそれぞれ $\text{Ni } 4p_z^* + L_z^*(2\pi^*)$, $\text{Ni } 4p_z^* - L_z^*(2\pi^*)$ への電気双極子

遷移であることが示された^{16,48)}。すなわち粉体試料に観察されるプレッジピークは主に電気双極子遷移によるものであり、四重極遷移成分はわずかに混入するにとどまっている。ところで粉体で観察されたBピークは二種類の分子軌道への電気双極子遷移 B_1 と電気四重極遷移Aピークが同じエネルギーのところに現れたにすぎず、四面体配位(T_d)のプレッジピークの場合とは異なる。これは偏光スペクトルを測定することで初めて明らかとなったものである。

次は特定の結合に局在したプレッジピークの特徴を明らかにした V_2O_5 の偏光スペクトル測定の実例を示す。Fig.7に示すとおり V_2O_5 には強いプレッジピークが観察される。このピークはV 3dとO 2pの軌道から形成される混成軌道への遷移であることがTulliusら⁴⁹⁾、Wongら⁴⁾、Tanakaら³⁰⁾等により提案されていた。この解釈はGrunesら⁵⁰⁾、Poumellecら⁵¹⁾によるチタン化合物の強いプレッジピーク吸収に対するものと同じである。Fig.21はSiprらによって測定された V_2O_5 単結晶の偏光XAFSスペクトルと実空間多重散乱法による理論計算結果である⁵²⁾。yおよびx方向のスペクトルは70倍に拡大しており、z方向にのみ著しく強いピークが出現していることがわかる。また計算結果ではd軌道への電気四重極遷移成分はxyz方向いずれにも確認されたが、バナジル基(V=O)が配向しているz軸方向のみ、 p_z 軌道への遷移強度が

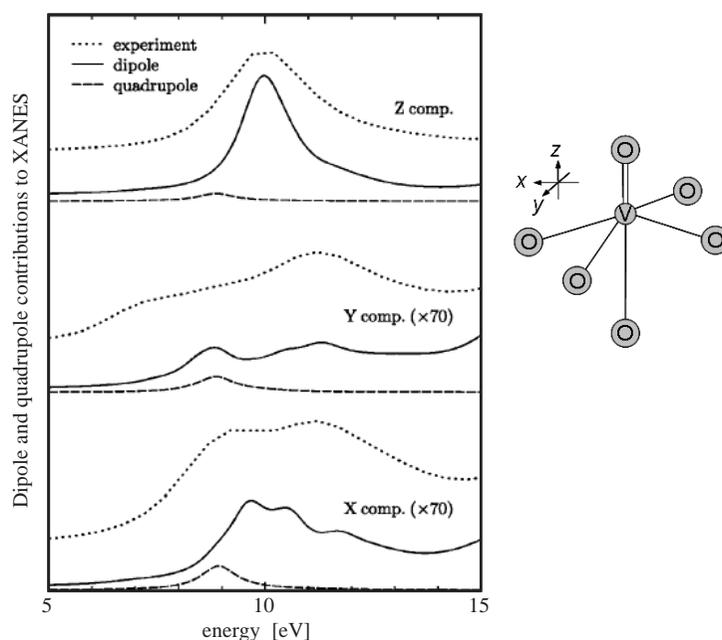


Fig.21 Polarized V K-edge XANES spectra of V_2O_5 single crystal, and calculated dipole and quadrupole contributions. The z-axis is set to the direction of vanadyl oxygen. (Reprinted with permission from O. Sipr *et al.*⁵²⁾, *Phys. Rev. B*, **60**, 14115, © 1999 by the American Physical Society.)

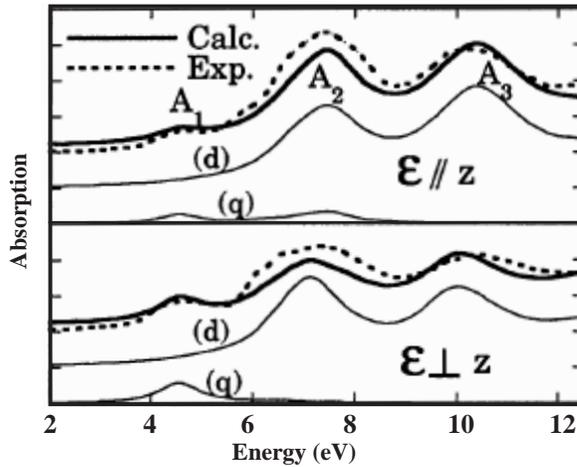


Fig.22 Polarized XANES spectra of TiO_2 (rutile) single crystal, results of theoretical calculations, and p_z projected density states on Ti atom. Bottom: $(\mathbf{e}, \mathbf{k}) = ([1\bar{1}0], [110])$, Top: $(\mathbf{e}, \mathbf{k}) = ([001], [110])$. Quadrupolar (q) and dipolar (d). (Reprinted with permission from Y. Joly *et al.*^{55), Phys. Rev. Lett., 82, 2398, © 1999 by the American Physical Society.)}

際立って強かった。同時に行われた V_2O_5 の局所構造をモデルとした VO_6 ユニットのバナジル基の反対側に位置する V-O は結合距離が他より長い為 VO_5 ユニットの扱いが多いから酸素原子を減じた VO_x ユニットの ($x=1-4$) シミュレーションでは、 z 軸方向に短い結合距離の酸素原子が存在したときのみ強いピークが現れることが示された。このことからプレッジピークは主にバナジル基に由来する電気双極子遷移によるものであり、四重極遷移成分はわずかに混合しているにすぎないことが結論された。これに関連して、Poumellec らはバナジウムの局所構造が V_2O_5 と類似している $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の XANES スペクトルと理論計算に同様の偏光依存性を見出している⁵³⁾。

最後に二酸化チタンのプレッジピークに関する研究を述べる Fig.1 に示されるとおりルチルなど六配位のチタン酸化物ではピークが三本に分裂している。八面体配位であれば 3d 軌道は配位子場により t_{2g} および e_g と二本に分裂するはずであり、三本のピークが出現する理由については諸説が提案され統一した見解は得られていなかった⁵⁴⁾ Joly らはルチル型二酸化チタン単結晶の偏光 XANES スペクトル測定および finite difference method 法による計算を行い、スペクトル全体を再現するとともに三本のプレッジピークの帰属をすべて説明可能な結果を得た⁵⁵⁾。プレッジ部分を拡大したものが Fig.22 であり、ここには電気四重極遷移、双極子遷移の寄与をそれぞれ分離して示している。かれらは同時に FLAPW 法でバンド計算を行い、 $\text{Ti } 2p_z$ 軌道が $A_2, 3$ のエネルギー位置に存在すること、 A_1 には p 軌道性が含まれないことを示している。

以上よりピークA1は電気四重極遷移、A2は電気四重極遷移と双極子遷移の混合状態、A3は純粋な電気双極子遷移であることが明らかとなった。

6. おわりに

以上3d遷移金属のK殻XANESのプレッジピークに関する研究例をまとめた。プレッジピークは対称性、元素種、価数を問わずd軌道へは電気四重極遷移が、d-p混成軌道のp成分には電気双極子遷移が起こることを解説した。この混成軌道形成の可否は対称性に支配され、群論の指標表を利用することで簡単に調べることが可能である。特に偏光スペクトルは軌道の方向を反映することからピーク帰属には強力な手段となり、理論計算との併用は極めて有効である。

本解説で述べたことは決して新しいことではなく、これまで提案されてきたものである。Westreらはわずか数%のp成分の混合が1s-3d遷移とされるプレッジピークの特徴に多大な影響を与える²³⁾と述べているが、ここで紹介した以外にもK殻XANESスペクトル一般にあてはまることである。1s電子の3d軌道への遷移は電気双極子禁制であり、たとえp-d混成軌道が形成されてもd軌道へは電気四重極遷移がおこるのみである。プレッジピーク強度に対する電気双極子、四重極遷移の寄与の大きさは、たとえばチタン⁴⁰⁾や鉄化合物^{23,33)}についてそれぞれ実測スペクトルに重ねて示しているのでわかりやすいかと思う。

この10年間の理論の発展によりXANESの解析精度は著しく向上した。複雑なピークの帰属も進み、プレッジピークの電気双極子遷移、四重極遷移に関しても精密な解析が可能となってきた。今後は物性と分子軌道との関連性について、より踏み込んだ研究として発展することを期待したい。

謝辞

本原稿を執筆するきっかけを与えてくださり、ご指導いただいた京都大学工学研究科河合潤教授に深く感謝いたします。分子科学研究所横山利彦教授には河合教授を介して文献を多数ご紹介およびコメントをいただいたことに感謝いたします。

参考文献

- 1) U.C.Srivastava, H.L.Higam: *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 275 (1973) and references cited therein.
- 2) H.Hanson, W.W.Beeman: *Phys. Rev.*, **76**, 118 (1949).
- 3) D.Coster: *Z. Phys.*, **25**, 83 (1924).
- 4) J.Wong, F.W.Lytle, R.P.Messmer, D.H.Maylotte: *Phys. Rev. B*, **30**, 5596 (1984).

- 5) F.Farges, G.E.Brown Jr., J.J.Rehr: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3023 (1996); F.Farges, G.E. Brown Jr., J.J.Rehr: *Phys. Rev. B*, **56**, 1809 (1997).
- 6) W.E.Jackson, F.Farges, M.Yeager, P.A.Mabrouk, S.Rossano, G.A.Waychunas, E.I.Solomon, G.E. Brown: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 4315 (2005).
- 7) F.Farges, G.E.Brown Jr., P.-E.Petit, M.Munoz: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1665 (2001).
- 8) J.C.J.Bart: *Adv. Catal.*, **34** 203 (1986).
- 9) M.L.Peterson, G.E.Brown, G.A.Parks, C.L.Stein: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** 3399 (1997).
- 10) M.F.Garcia: *Catal. Rev.*, **44**, 59 (2002).
- 11) 太田俊明 編：“X線吸収分光法-XAFSとその応用-”，(2002)，(アイピーシー)。
- 12) S.Bordiga, S.Coluccia, C.Lamberti, L.Marchese, A.Zecchina, F.Bosherini, F.Buffaf, F.Genoni, G.Leofanti, G.Petrini, G.Vlaic: *J. Phys. Chem.*, **98**, 4125 (1994).
- 13) T.Miyanaga, K.Sato, S. Ikeda, D.Diop: *Recent Res. Dev. Phys.*, **3**, 641 (2002).
- 14) C.Brouder: *J. Phys. Condens. Matter.*, **2**, 701 (1990).
- 15) 横山利彦：“X線吸収分光法-XAFSとその応用-”，太田俊明 編，p.7-53 (2002)，(アイピーシー)。
- 16) 初井宇記：総合研究大学院大学学位論文(1999)。
- 17) J.Kawai: Absorption Techniques in X-ray Spectrometry, in “Encyclopedia of Analytical Chemistry”，R.A. Meyers (Ed.) pp.13288-3315 (2000)，(Wiley, Chichester)。
- 18) R.A.Blair, W.A.Goddard: *Phys. Rev. B*, **22**, 2767 (1980)。
- 19) F.A.Cotton, C.J.Ballhausen: *J. Chem. Phys.*, **25**, 617 (1956); F.A.Cotton, H.P.Hanson: *ibid*, **25** 619 (1956)。
- 20) 千原秀昭，中村亘男 訳：“アトキンス物理化学(上)”，第六版 (2001)，(東京化学同人)。
- 21) 玉虫伶太，佐藤 弦，垣花真人 訳：“シュライパー無機化学(上)”原著第二版 (1996)，(東京化学同人)。
- 22) D.C.Harris, M.D.Bertolucci: “Symmetry and Spectroscopy”，(1978)，(Dover Publications, New York)。
- 23) T.E.Westre, P.Kennepohl, J.G.DeWitt, B.Hednman, K.O.Hodgson, E.I.Solomon: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6297 (1997)。
- 24) A.L.Ankudinov, B.Ravel, J.J.Rehr, S.D.Conradson: *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998); A.L.Ankudinov, C.Bouldin, J.J.Rehr, J.Sims, H.Hung: *Phys. Rev. B*, **65**, 104107 (2002)。
- 25) <http://msmd.ims.ac.jp/jxs/jyouhou.html>
- 26) P.Linqvist-Reis, I.Person, M.Sandstrom: *Dalton Trans*, 3868 (2006)。
- 27) S.Yoshida, T.Tanaka: “X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces”，Ed. Y. Iwasawa, Chapter 8.2, pp. 304-325 (1996)，(World Scientific, Singapore)。
- 28) K.L.Fujdala, T.D.Tilley: *J. Catal.*, **218**, 123 (2003)。
- 29) T.Yamamoto, T.Tanaka, S.Takenaka, S.Yoshida, T.Onari, Y.Takahashi, T.Kosaka, S.Hasegawa, M.Kudo: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2385 (1999)。
- 30) T.Tanaka, H.Yamashita, R.Tsuchitani, T.Funabiki, S.Yoshida: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 2987 (1988)。

- 31) A.L.Roe, D.J.Schneider, R.J.Mayer, J.W.Pyrz, J.Windom, L.Que Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1676 (1984).
- 32) S.Bordiga, R.Buzzoni, F.Geobaldo, C.Lamberti, E.Giamello, A.Zecchina, G.Leofanti, G.Petrini, G.Tozzola, G.Vlaic: *J. Catal.*, **158**, 486 (1996).
- 33) M-A.Arrio, S.Rossano, C.Brouder, L.Galoisy, G.Calas: *Europhys. Lett.*, **51**, 454 (2000).
- 34) 田中庸裕：触媒，**35**, 41 (1994).
- 35) F.Farges: *Phys. Rev. B*, **71**, 155109 (2005).
- 36) J.A.Rodriguez, S.Chaturvedi, J.C.Hanson, A.Albernoz, J.L.Brito: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1347 (1998).
- 37) T.Yamamoto, T.Tanaka, S.Suzuki, R.Kuma, K.Teramura, Y.Kou, T.Funabiki, S.Yoshida: *Topic. Catal.*, **18**, 113 (2002).
- 38) F.A.Cotton, H.P.Hanson: *J. Chem. Phys.*, **28**, 83 (1958).
- 39) A.Pantelouris, H.Modrow, M.Pantelouris, J.Hormes, D.Reinen: *Chem. Phys.*, **300**, 13 (2004).
- 40) S.D.Georg, P.Brant, E.I.Solomon: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 667 (2005).
- 41) 田中庸裕，吉田郷弘：“固体表面分析I”，大西孝治，堀池靖浩，吉原一紘 編，pp.147-195 (1995)，(講談社サイエンティフィク)。
- 42) H.Modrow, S.H.Bucher, J.J.Rehr, A.L.Ankudinov: *Phys. Rev. B*, **67**, 35123 (2003).
- 43) R.V.Vedrinskii, V.L.Kraizman, A.A.Novakovich, S.M.Elyafi, S.Bocharov, T.Kirchner, G.Drager: *Phys. Stat. Solid*, **226**, 203 (2001).
- 44) M.Sano, S.Komorita, H.Yamatera: *Inorg. Chem.*, **31**, 459 (1992).
- 45) T.Yokoyama, N.Kosugi, H.Kuroda: *Chem. Phys.*, **103**, 101 (1986); 小杉信博：放射光，**2**，1 (1989).
- 46) J.E.Hahn, R.A.Scott, K.O.Hodgson, S.Doniach, S.R.Desjardins, E.I.Solomon: *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 595 (1982).
- 47) N.Kosugi, T.Yokoyama, H.Kuroda: *Chem. Phys.*, **104**, 449 (1986).
- 48) T.Hatsui, Y.Takata, N.Kosugi: *J. Synchrotron Radiat.*, **6**, 376 (1999).
- 49) T.D.Tullius, W.O.Gillum, R.M.K.Carlson, K.O.Hodgson: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5670 (1980).
- 50) L.A.Grunes: *Phys. Rev. B*, **27**, 2111 (1983).
- 51) B.Poumellec, P.J.Durham, G.Y.Guo, F.Orsay: *J. Phys. Cond. Matter.*, **3**, 8195 (1991).
- 52) O.Sipr, A.Simunek, S.Bocharov, T.Kirchner, G.Drager: *Phys. Rev. B*, **60**, 14115 (1999).
- 53) B.Poumellec, V.Kraizman, Y.Aifa, R.Cortes, A.Novakovich, R.Vedrinskii: *Phys. Rev. B*, **58**, 6133 (1998).
- 54) L.A.Grunes: *Phys. Rev. B*, **27**, 2111 (1983); B.Poumellec, F.L.Langel, J.Marucco, B.Touzelin: *Phys. Stat. Sol.*, **133**, 371 (1986); B.Poumellec, J.F.Marucco, B.Touzelin: *Phys. Rev. B*, **35** 2284 (1987); R.Brydson, H.Sauer, W.Engel, J.M.Thomas, E.Zeitler, N.Kosugi, H.Kuroda: *J. Phys.*, **1**, 797 (1989); M.FRUIZLOPEZ, A.J.MUNOZPAEZ: *J. Phys. Cond. Mater*, **3**, 8981 (1991).
- 55) Y.Joly, D.Cabaret, H.Renevier, C.R.Natoli: *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2398 (1999).