

## 新博士紹介

1. 氏名 初井宇記
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 所得年月日 1999年3月
5. 論文題目 ニッケル錯体の内殻 X 線吸収分光

## 6. 要旨

内殻 X 線吸収分光法は、遷移金属化合物の電子構造を調べる強力な手法である。特に金属  $2p$  吸収は物性を支配している  $d$  対称性の空軌道への遷移であるので、電子構造に関する貴重な知見を与えると期待される。実際、酸化物やハライド等の物性物理の観点から興味を持たれる系では、理論・実験両面で精力的な研究がなされ、電子構造に関する知見が得られてきた。これとは対照的に、本研究で取り扱う金属錯体の金属  $2p$  吸収は、これまで若干の研究例があるのみで解釈も混乱していた。しかし錯体には、有機導体、スピルクロスオーバー錯体、分子性磁石や、均一系触媒、金属酵素等々多様な物性・反応性を示す非常に興味深い物質群がある。従って、金属錯体の金属  $2p$  吸収を理解することができれば、興味を持たれる錯体系の理解に金属  $2p$  吸収が大きく貢献できると期待される。

Ni  $2p$ , S  $1s$  吸収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。Ni  $1s$  吸収は物質構造化学研究所 Photon Factory のビームライン BL-10B で測定した。

本研究ではまず一重項 Ni(II) 平面錯体を系統的に調べた。 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$  と  $Ni(Hdmg)_2$  の直線偏光 Ni  $2p$  吸収の測定を Fig. 1 に示す。Ni  $2p_{3/2}$ , Ni  $2p_{1/2}$  吸収の主ピークの数 eV 高エネルギー側に強いサテライトバンドが現れるのが共通した特徴であるが、サテライトバンドの直線偏光依存性はまったく異なっている。すなわち、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$  では (a) 入射光の電場ベクトル  $E$  と分子面の法線軸  $z$  が平行な配置 ( $E//z$ ) で禁制な遷移 (バンド C) と、(b)  $E \perp z$  配置と  $E//z$  配置で共に許容な遷移 (バンド D) の 2 種類のサテライトバンドが観測されているのに対し、 $Ni(Hdmg)_2$  では、(b)  $E \perp z$  配置と  $E//z$  配置で共に許容な遷移 (バンド B, D) しか観測されていない。すでに本誌<sup>1)</sup>で紹介されているのでここでは詳しく述べないが、直線偏光依存性から、これらのサテライトバンドは一電子励起である Ni  $2p$  軌道から配位子  $\pi^*$  空軌道への MLCT 励起 (Metal-to-ligand charge transfer) と解釈できることがわかった。ここで、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$  と  $Ni(Hdmg)_2$  でのサテライトバンドの偏光依存性・エネルギー位置の違いは、 $CN^-$  は縮重した面内・面外  $\pi^*$  空軌道を持つが、 $Hdmg^-$  はエネルギーの離れた面外  $\pi^*$  空軌道を二つもつためと理解できる。また *ab initio* 分子軌道法により Ni  $2p$  励起状態の計算を行ったところ、上記の結果と合致する結果が得られた。

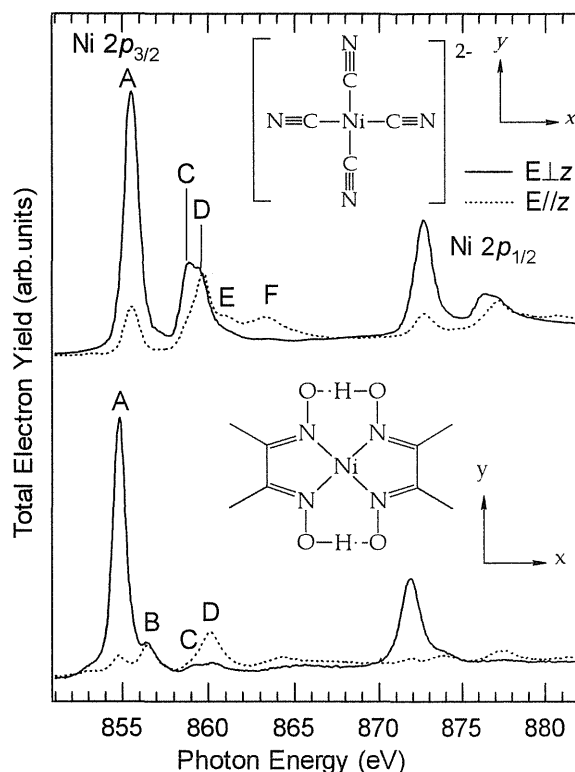


Figure 1. Polarized Ni  $2p$  photoabsorption spectra of single crystalline  $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$  (upper) and  $Ni(Hdmg)_2$  (lower) for  $E//z$  and  $E \perp z$  directions, where  $E$  and  $z$  denote the electric vector of incident photon and molecular axis perpendicular to the molecular plane, respectively.

内殻吸収では多電子励起も考慮しなければならないことが解釈を困難にしているが、Ni(II) 平面錯体の場合は吸収の直線偏光依存性が重要な情報をもたらす。ここで考慮しなくてはならない多電子励起は、Ni 原子の多重項に由来するものと、配位子から金属  $d$  空軌道への電荷移動 (Ligand-to-metal charge transfer; LMCT) を伴う  $2p^{-1} 3d^{10}(L\sigma)^{-1}$  ( $L\sigma$ ; 配位子  $\sigma$  軌道) への多電子励起がある。対称性から、多重項に由来するもっとも強い遷移は (b) の偏光依存性を、LMCT を伴う多電子励起への遷移は (a) の偏光依存性を示すと考えられる。ここでサテライトバンドが多電子遷移であるとする、 $Ni(Hdmg)_2$  では多重項に由来する構造のみが強いのに対して  $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$  では LMCT を伴う多電子励起も強いと解釈しなくてはならない。これは、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$  と  $Ni(Hdmg)_2$  の可視吸収が似通っていること等の多くの事実と矛盾する。従って、これらの系ではサテライトバンドを多電子励起と解釈するのは困難であることがわかる。また、多電子励起が認められなかったのは、配位子と Ni の強い相互作用が多電子励起を抑えているためと理解できる。

次に、 $[Ni(mnt)_2]^{2-}$  のアンモニウム塩の直線偏光 Ni  $2p$  吸収を測定した (Fig. 2)。この系も配位子  $\pi^*$  空軌道も持つので MLCT 遷移が観測される可能性がある。直線

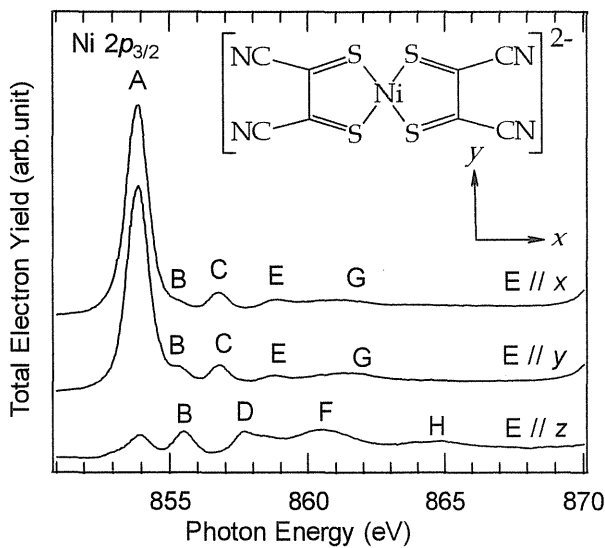


Figure 2. Polarized Ni 2p photoabsorption spectra of single crystalline  $[(C_4H_9)_4N]_2[Ni^{III}(mnt)_2]$ .

偏光依存性から、バンド B と C がそれぞれ面外、面内の配位子  $\pi^*$  空軌道への MLCT 遷移に帰属することができた。また、分子軌道計算によっても同じ結論が得られた。Ni に硫黄原子が配位している  $[Ni(mnt)_2]^{2-}$  での配位子と Ni の相互作用はそれほど強くないと考えられるが、このような系でも MLCT 遷移が観測されることが明らかになった。

またここでは触れないが Ni 2p 吸収だけでなく Ni 1s 吸収においても、MLCT 性を持った励起状態への遷移が強く観測されることを示した。これらの結果から、MLCT 性を持つ内殻励起状態の存在が明らかになった。

次に、このような知見を踏まえると、どのような応用が可能かを具体的に示すために、2つの系に内殻吸収を応用した。一つは、形式 Ni 3 個の  $[Ni(mnt)_2]^{1-}$  と  $(C_2H_5)_4N^+$  の塩である。 $[Ni(mnt)_2]^{1-}$  は、上でとりあげた  $[Ni(mnt)_2]^{2-}$  から見た場合ホールが一つ導入されている。このホールは物性を支配している重要な因子の一つであるので、その対称性、性格に興味を持たれる。そこでホールの対称性・性格を内殻吸収によって調べた。Fig. 3 に直線偏光 Ni 2p 吸収スペクトルを示す。 $[Ni(mnt)_2]^{2-}$  の Ni 2p 吸収スペクトル (Fig. 2) との大きな違いはバンド X が観測されている点で、バンド X はホールへの遷移と解釈できる。なおこの系でも MLCT 遷移 (バンド B, C) が観測されているが、 $[Ni(mnt)_2]^{2-}$  との大きな違いは認め

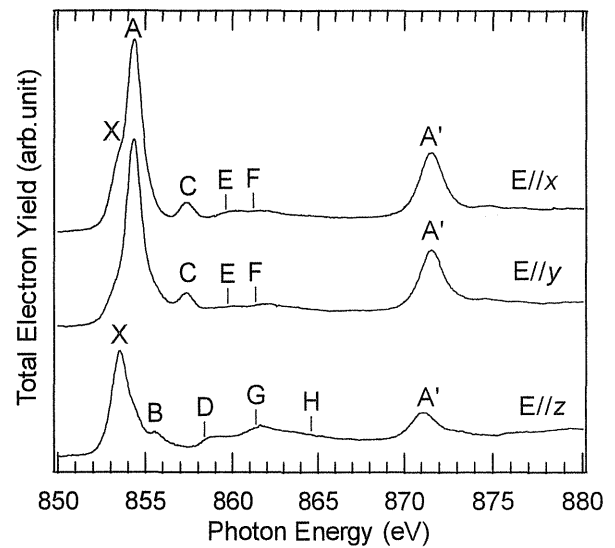


Figure 3. Polarized Ni 2p photoabsorption spectra of  $[(C_2H_5)_4N][Ni^{III}(mnt)_2]$ .

られない。バンド X の直線偏光依存性は、E//y 配置で抑制、E//x, E//z 配置で許容であると考えられる。従ってホールは  $D_{2h}$  表記で  $b_{2g}$  対称 (中心対称では  $d_{xz}$ ) を持つことが明らかとなった。また励起状態での緩和がバンド A と X で同程度と見做すと、ホールが Ni 上に局在している場合には、バンド X は Ni  $3d_{xy}^*$  空軌道への原子内遷移であるバンド A の 1/2 の強度を持つと考えられる。観測されたバンド A に対するバンド X の強度は 0.35 であることから、ホールが  $[Ni(mnt)_2]^{1-}$  全体に広がっていることがわかる。ホールの非局在性は直線偏光 S 1s 吸収にホールへの遷移が強く観測されたことから確かめられた。

もう一つの応用例は、2核錯体の Ni-Ni 結合である。前周期遷移金属については多くの金属-金属結合を持つ化合物が知られており、多くの研究があるのに対し、Ni-Ni 結合の本質はよくわかっていない。本研究では  $[Ni_2(napy)_4Br_2][B(C_6H_5)_4]$  (napy: 1,8-naphthyridine) をとりあげ、直線偏光 Ni 2p 吸収を測定した。その結果、Ni-Ni 結合を担っている 3d 電子の電子構造に関する知見を得ることができた。

## 参考文献

- 1) 放射光 12, 117 (1999).

(受付番号 99045)