

トピックス

内殻領域の共鳴光電子スペクトルの統一の見方 酸化ニッケル, 金属ニッケル, ニッケル錯体の Ni 2p 吸収端での比較

高田 恭孝, 小杉 信博
分子科学研究所*

A Unified View of Inner-shell Resonant Photoemission At the Ni 2p Absorption Edge of Nickel Oxide, Metal, and Complexes

Yasutaka TAKATA and Nobuhiro KOSUGI
Institute for Molecular Science

Resonant behaviors in photoemission on the inner-shell excitation are strongly dependent on the system. We have investigated Ni 3p and 3s (and 3d in some cases) satellite photoelectrons at the Ni 2p edges of Ni oxide, metal, and complexes, to get a unified view of the resonant behaviors. In Ni metal, above the Ni 2p resonance maximum the enhanced satellite electrons have nearly the same kinetic energies as the normal Auger electrons. In Ni complexes with linear or planar molecular ligands, the enhanced satellite electrons lower their kinetic energy for the higher resonance energy, converging to the normal Auger energy. These results indicate that the satellite states have electronic structures with insufficiently and sufficiently localized characters in the metallic and molecular systems, respectively. Polarized Ni 2p photoabsorption spectra of the Ni complex molecules show strong excitonic features involving excitations to vacant ligand π^* orbitals. In NiO as a correlated system, resonantly enhanced satellites show nearly constant binding energies and the normal Auger electrons are emitted independently of the satellite electrons. This is characteristic of the correlated system.

1. はじめに

軟 X 線吸収分光法 (XAS) および軟 X 線光電子分光法 (XPS) は, 遷移金属化合物の電子物性や磁気特性を調べる強力な手法である。特に両者を組み合わせた共鳴光電子分光は, 特定原子の内殻を選択することで, 価電子帯の状態密度の中でその原子の成分だけを強調することができる^{1,2)}。この共鳴光電子分光は放射光利用で初めて可能になる方法であり, 複雑な光電子スペクトルを解析するのに利用されている。最近, 高輝度放射光利用研究において軟 X 線領域での 2 次光学過程 (放射遷移) として共鳴ラマン分光がよく研究されるようになった³⁻⁷⁾。共鳴光電子放出も同じ 2 次光学過程 (無放射遷移) であるので⁸⁻¹⁰⁾, 部分状態密度の議論に加えて, 共鳴させる内殻励起状態との詳細な関係に興味を持たれるようになってきている¹¹⁻¹⁵⁾。

最近, 我々は共鳴光電子ピークの挙動を詳しく調べるこ

とで, 中間状態である内殻励起状態の性格がはっきりわかることを見出した。そのことから物質の電子構造の違いを知ることができる。本稿では, ニッケル化合物を中心に行ってきた研究成果, 特に, 分子性の遷移金属錯体¹⁶⁻²⁰⁾に対する成果を中心に紹介する。この系は酸化物などと比較して内殻分光による測定例が非常に少ない。しかし, 種々の異なる組成・構造のものがあ, 多様な物性を示す点で内殻分光による研究が欠かせない系である。

実験については詳しく述べないが, 測定は, 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 BL1A²¹⁾で行った。このビームラインでは他ではあまり利用されていないエネルギー領域で成果を挙げるために分光結晶としてベリル (10 $\bar{1}$ 0) [2d=15.965 Å] を用いており, Ne, Na, Mg などの K 殻励起, Ni, Cu, Zn などの L 殻励起, 希土類金属の M 殻励起が可能である。光

* 分子科学研究所 基礎光化学研究部門 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中38
TEL 0564-55-7394 FAX 0564-54-2254 E-mail takata@ims.ac.jp, kosugi@ims.ac.jp

のバンドパスは Ni 2p 吸収端 (850 eV) で 0.6 eV であり、固体分光には適度の分解能で吸収スペクトルが測定できる。光電子スペクトルは SCIENTA 社の中心軌道半径 200 mm の半球型電子エネルギーアナライザー SES200 を用いて測定している。ビームラインの光量は 10^8 photons/sec のオーダーであるが、非共鳴条件でも十分な S/N 比で総合分解能 0.7 eV の光電子スペクトルが測定できる。なお、この程度の光量でも分光結晶のうち第 1 結晶には放射線損傷があるため、毎週、表面研磨によって損傷のない面を使うようにしている。また、分子性の遷移金属錯体は放射線損傷を受けやすいことで知られているが、幸い本研究で扱った系 (蒸着、ヤスリがけなどによって清浄表面を得た) では常温においても放射線損傷と思われる変化はほんのわずかで、吸収スペクトル (全電子収量法による) においても光電子スペクトルにおいても無視できるものであった。光電子スペクトルで確認したところ、不純物は含まれていない。また、全電子収量スペクトルを蛍光収量スペクトルと比較したが、差がなく、また、その偏光依存性も単結晶内の分子配向と矛盾しないので、バルクの吸収スペクトルに等価であると判断される。

2. NiO の内殻共鳴光電子スペクトル

まず最初に電子相関が重要な酸化ニッケルについて議論する。Fig. 1(a) に Ni L 殻吸収スペクトルを示す。最も強い吸収ピーク (2) は Ni $2p_{2/3}$ -3d 遷移である。酸化ニッケルの基底状態は Ni $3d^8$ 電子配置が主であるが、 σ 電子が共有結合に関わっているため、酸素 2p 軌道からニッケル $3d\sigma^*$ 空軌道に電子供与 (σ donation) した $3d^9L^{-1}$ 電子配置が少し混ざっている (L^{-1} は、配位子である酸素の軌道にホールが 1 つ生成された状態を表している)^{22,23}。Ni $2p$ -3d 遷移による Ni $2p_{3/2}$ 吸収主ピーク (2) でも、 σ 電子供与によって Ni $2p^{-1}3d^9$ 主配置に Ni $2p^{-1}3d^{10}L^{-1}$ 電子配置が少し混じっている²⁴⁻²⁶。以下では簡便のためにこのような配置間相互作用を $2p^{-1}[3d^9/3d^{10}L^{-1}]$ と表現することにする。

Fig. 2(a) には、吸収端前 (0) の非共鳴光電子スペクトルと Ni $2p_{3/2}$ 吸収主ピーク (2) のエネルギーでの共鳴光電子スペクトルを示した。Ni 3p, 3s 光電子の非共鳴スペクトルでは非常に弱く観測されているサテライトピークすべて (a1, a2, b1, b2), (c1, c2), (d, e) が Ni $2p$ -3d 共鳴励起によって顕著に強度増大していることがわかる。カッコで分けた 3 つのサテライトのグループはそれぞれ $3p^{-1}[3d^8/3d^9L^{-1}/3d^{10}L^{-2}]$, $3s^{-1}[3d^8/3d^9L^{-1}/3d^{10}L^{-2}]$, $3p^{-2}[3d^9/3d^{10}L^{-1}]$ の電子配置を持つ²²。田中・城²²による共鳴光電子スペクトルの理論スペクトル形状は我々の測定結果と概ね一致している。一方、実験データの強度解析から光電子主ピークは共鳴励起によって強くなる、つまり共鳴しないことがわかった。言い換えると、2 段階モデル (2 次光学過程として見るのではなく、内殻励起を第 1 段階、

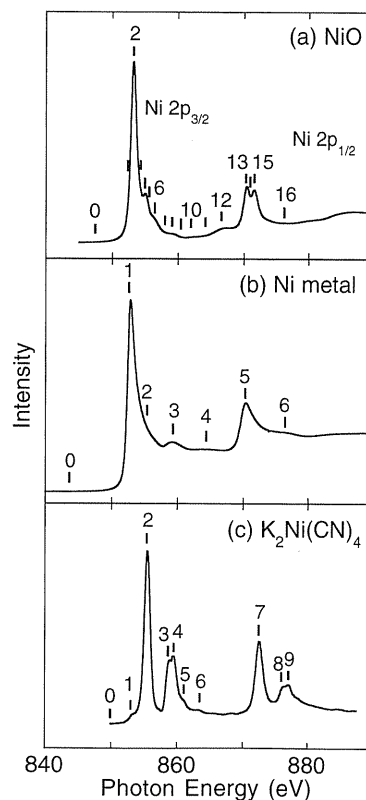


Figure 1. Photoabsorption spectra at the Ni $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ edges for (a) NiO, (b) Ni metal, and (c) $K_2Ni(CN)_4$.

オーজে崩壊を第 2 段階と分離して考えるモデル) で言うところの参与型 (participant) オーজে過程の寄与が無視できる程に小さいということである。励起エネルギーを変化させても、共鳴による光電子放出確率の増大はすべてサテライト領域に与えられており、しかも強調されたサテライト帯の形状は励起エネルギーにはほとんど依存しないように見える²⁷。イオン化の主状態とサテライト状態は同じように多重項を含む強い配置間相互作用で記述されるが、実は電子構造的には全く異なるものであることになる。なお、価電子帯の共鳴光電子放出過程ではこのように主ピークが全く共鳴しないケースは知られていない。

Fig. 3(a) に Ni 3p 光電子主ピークとサテライトピーク (a2, b1, b2) の運動エネルギーの励起エネルギー依存性をわかりやすくプロットした。運動エネルギー一定 ($\Delta K.E./\Delta h\nu = 0$) の電子はしきい値を持っており、その高エネルギー側で現れている。これは通常のオーজে電子放出の挙動である。Ni 3p 主ピーク (main) では、励起エネルギーの増加 ($\Delta h\nu$) に対する運動エネルギーのシフト ($\Delta K.E.$) は比例関係 ($\Delta K.E./\Delta h\nu = 1$) にある。つまり、結合エネルギーは一定である。さらに、共鳴増大するサテライトピーク a2, b1, b2 に対しても、結合エネルギーは一定である。ただし、詳細に見れば、サテライトピーク (a2, b1) は単純比例 ($\Delta K.E./\Delta h\nu = 1$) ではなく、部分

的にずれを示している。田中・城²²⁾の理論スペクトルでも同様の挙動が見られるので、このずれは多重項の影響であろう。つまり、異なる多重項成分を持つ中間状態(内殻励起)を経るために、共鳴イオン化では近接する多重項成分の相対強度が非共鳴イオン化の場合と異なる可能性がある。最近、Finazziら¹⁵⁾がESRFの高分解能ビームラインで結合エネルギー140 eVと180 eVあたりに現れる $3p^{-2}[3d^9/3d^{10}L^{-1}]$ および $3s^{-1}3p^{-1}[3d^9/3d^{10}L^{-1}]$ のサテライトの挙動を我々と同じNi 2p-3d 励起領域で詳細に調べ、

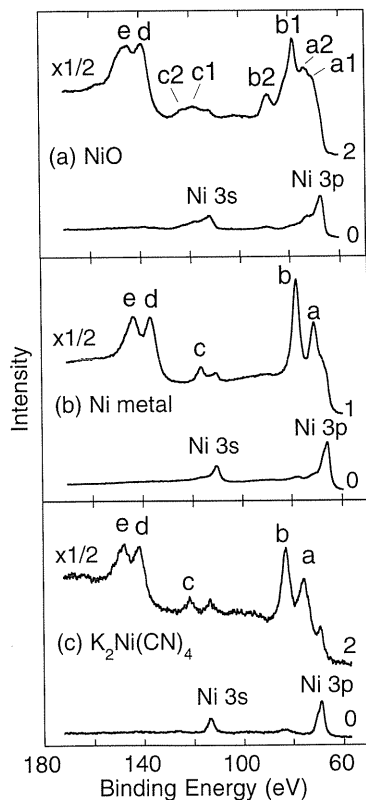


Figure 2. Off-resonant and on-resonant photoemission spectra in the Ni 3p and 3s region at the Ni $2p_{3/2}$ excitation energies numbered in Fig. 1 for (a) NiO, (b) Ni metal, and (c) $K_2Ni(CN)_4$.

特定の励起エネルギー領域で禁制状態が共鳴効果で出現することを見つけているので、我々の観測したずれの中には禁制である多重項状態が含まれている可能性もある。残念ながら、我々の実験では断定的なことは言えない。

3. Ni 金属の内殻共鳴光電子スペクトル

Fig. 1(b)に金属ニッケルのNi 2p 内殻吸収スペクトルを示した。金属ニッケルの内殻吸収スペクトルの構造を考える場合に、バンド的な非局在状態(連続帯)の中でどの程度、局在状態が見えているか、多々、議論のあるところである²⁸⁻³⁰⁾。最近、内殻吸収スペクトルの構造は主にバンド的な性格で支配されており、局在状態は存在しているものの吸収スペクトルとしては見えにくくなっていると考えられている³⁰⁾。例えば、Fig. 1(b)の吸収スペクトルの構造(3) (2p 吸収主ピーク1から6 eV程度離れている)は価電子帯で知られている局在した“6 eV”サテライトとは無関係のバンド構造に起因する。共鳴光電子分光¹⁴⁾や磁気円二色性(MCD)の実験から局在状態は構造(2)と構造(3)の間にあることがわかっている²⁸⁻³⁰⁾。

Fig. 2(b)に非共鳴(吸収端前(0))で測定したNi 3p, 3s 領域の光電子スペクトルと、Ni $2p_{3/2}$ 共鳴励起(1)を経由したスペクトルを示した。この2つのスペクトルはvan der Laanら³¹⁾によるものとよく一致している。基底金属状態では $[3d^9]$ 主電子配置に $[3d^8]$, $[3d^{10}]$ 電子配置がかなり混ざっていると考えられている^{28,30,31)}。よって吸収ピーク(1)は主に $2p^{-1}[3d^{10}]$ 配置への $2p-3d$ 遷移となる。Ni 3p, 3s 光電子スペクトルの主ピークは基底状態からの単純な1電子イオン化なら $[3d^9]$ が主配置となるが、伝導電子よりも3d局在電子による内殻ホールの遮蔽の効果が大きければ $[3d^{10}]$ 配置の寄与が増える。 $[3d^9]$ が主³²⁾か $[3d^{10}]$ が主³¹⁾かについては議論がある。共鳴励起によって強くなるサテライト(a, b), (c), (d, e)の3d電子配置についても同様の議論があるが、主ピークを $[3d^{10}]$ と見なすグループ³¹⁾ではそれぞれ $3p^{-1}[3d^9]$, $3s^{-1}[3d^9]$, $3p^{-2}[3d^{10}]$ を主電子配置として帰属している。

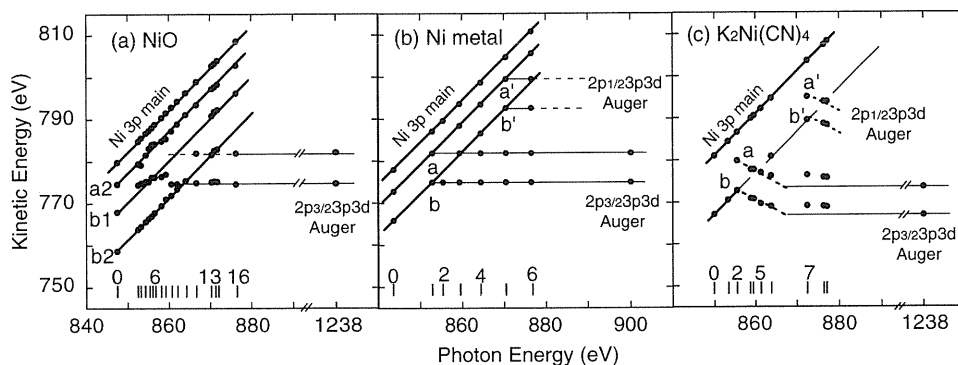


Figure 3. Photon energy ($h\nu$) dependence of the kinetic energy (K.E.) of Ni 3p main and resonantly-enhanced satellite photoelectrons for (a) NiO, (b) Ni metal, and (c) $K_2Ni(CN)_4$. The energy uncertainty is about 0.2 eV.

さて、問題の励起光エネルギーと光電子のエネルギーの関係であるが、Fig. 3(b)にNi 3p 光電子主ピークとサテライトピーク (a, b) の運動エネルギーの結果を示した。サテライト光電子の運動エネルギーは、(1)のNi 2p_{3/2} 吸収極大の低エネルギー側では、励起エネルギーの増加に比例 ($\Delta K.E./\Delta h\nu=1$) してシフトする、すなわち結合エネルギー一定の挙動 (1 段階的過程) を示す。一方、高エネルギー側では運動エネルギー一定 ($\Delta K.E./\Delta h\nu=0$) でL₃M_{2,3}M_{4,5}(2p-3p3d) オージェ電子と同じ運動エネルギーを持つ。これは明らかに2段階的に3p⁻¹3d⁻¹状態に遷移していることになる。このような1段階的過程から2段階的過程への連続性は、局在した状態が連続帯に埋もれているためであると考えたと説明がつく¹³⁾。つまり、2p⁻¹[3d¹⁰]主配置を持つ励起状態 (中間状態) はあまり局在していないか、あるいは結合エネルギー一定の領域の終状態である3p⁻¹1価イオン化状態および運動エネルギー一定領域のオージェ終状態である3p⁻¹3d⁻¹2価イオン化状態はともに伝導電子によってほぼ完全に遮蔽されていることになる。Ni 2p-3d 励起領域でのこのような1段階的過程から2段階的過程への連続性は、金属ニッケルの価電子帯の光電子スペクトルに現れる局在性の強い“6 eV”サテライトについても観測されている¹³⁾。また、金属表面に吸着した分子でも、金属との相互作用が強い場合には、吸着分子の内殻に共鳴させた場合の光電子は励起エネルギーの増大と共に結合エネルギー一定の領域から運動エネルギー一定領域に連続的に遷移するように見えるであろう。実際、そうになっている^{11,33)}。なお、金属との相互作用が弱い希ガス吸着系などでは完全に運動エネルギー一定領域に強度を奪われるわけではないので、結合エネルギー一定の領域と運動エネルギー一定領域に共鳴効果が分配されるように観測される¹²⁾。

4. Ni 平面錯体の内殻共鳴光電子スペクトル

4.1 K₂Ni(CN)₄

K₂Ni(CN)₄はイオン性であり、結晶中でK⁺と正方平面錯イオンNi(CN)₄²⁻が静電相互作用して配列している。基底状態で3d⁸低スピンの電子配置を持ち、配位子との化学結合を無視した第ゼロ近似として3d_{x²-y²}軌道に電子は詰まっていない。K₂Ni(CN)₄のNi 2p内殻吸収スペクトルをFig. 1(c)に示した。Fig. 1(a)のNi 2p_{3/2}, 2p_{1/2}吸収主ピークの数eV高エネルギー側(3, 4), (8, 9)に強いサテライト構造が現れているのが大きな特徴である^{16,17)}。酸化ニッケルや(b)の金属ニッケルのスペクトルと大きく違う原因については後ほど詳しく述べるが、化学結合の違いを考えることが重要である。酸化物やハライドなどでは配位子σ占有軌道からニッケル3d_{x²-y²}空軌道への電子供与(σ donation)による化学結合を中心に考えるが、Ni(CN)₄²⁻ではさらにニッケル3d占有軌道から配位子π*空軌道へ電子逆供与(π backdonation)による化学結合も考

慮しなければならない。

Fig. 4に、Fig. 1(c)に番号で示した励起エネルギーに対して測定したNi 3p, 3s領域の光電子スペクトルを運動エネルギー表示で示した。また酸化ニッケルや金属ニッケルとの比較のために、非共鳴(0)およびNi2p_{3/2}-3d遷移の主吸収(2)に共鳴させたときの光電子スペクトルをFig. 2(c)にも示してある。酸化ニッケルと同様、この系でもNi 3p, 3s光電子主ピークの強度は共鳴励起によって強くなる。また、Fig. 2で見える限り、酸化ニッケルだけが特異的で、金属ニッケルとK₂Ni(CN)₄は非共鳴、共鳴ともよく似ている。金属ニッケルはバンドの効果で、K₂Ni(CN)₄は配位子の効果で、電子相関の効果が押さえられていると言えよう。ただし、K₂Ni(CN)₄では光電子ピーク(a)は非共鳴では見えない禁制遷移となっている。

しかし、K₂Ni(CN)₄と金属ニッケルでは大きく違うところがある。Fig. 4の挙動をプロットしたFig. 3からはっきり違いがわかる。Fig. 3(c)を見ると異なる共鳴状態を経ることによって非共鳴条件では強度をもたなかったエネルギー位置に共鳴光電子ピークが出現し、励起エネルギーの増加に伴い、光電子の運動エネルギーがほぼ直線的に減少してくる様子がわかる。その勾配は $\Delta K.E./\Delta h\nu=$

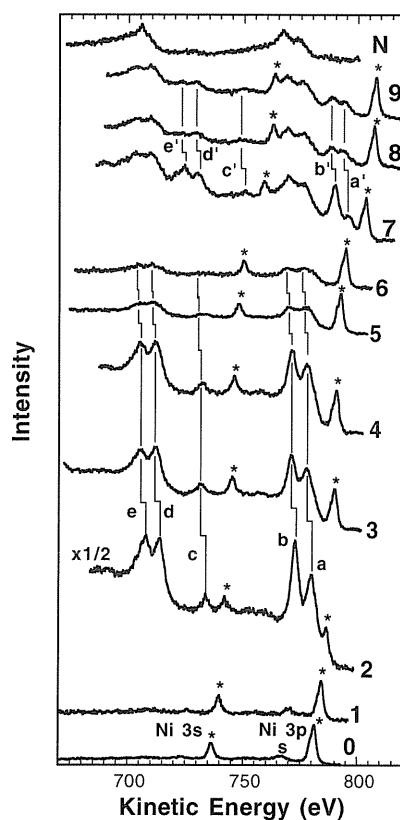


Figure 4. Off-resonant (0) and on-resonant (2-9) photoemission spectra in the Ni 3p and 3s region at various Ni 2p_{3/2} and 2p_{1/2} excitation energies for K₂Ni(CN)₄, as indicated in Fig. 1 (c). The normal Auger spectrum (N) at the photon energy of 1238 eV is also shown.

-0.55±0.05である。Fig. 4を見るとそれらの共鳴光電子のピーク形状はほとんど同じであるが、結合エネルギー一定 ($\Delta K.E./\Delta h\nu=1$) でもなく、運動エネルギー一定 ($\Delta K.E./\Delta h\nu=0$) でもない。ただし、Fig. 3(c)では傾きが一定であることを示すために $\Delta K.E./\Delta h\nu=-0.55$ の直線を引いたが、これはエネルギーが連続的にシフトすることを示しているのでは必ずしもないことに注意されたい。我々の実験では Ni 2p 内殻励起状態の寿命幅 (おおよそ 0.4 eV 程度) に比べて励起光のバンドパス (0.6 eV) が大きい。寿命幅よりも狭いバンドパスの励起光を用いてそれぞれ異なる内殻励起状態に対応する共鳴吸収ピークの幅の中で光電子スペクトルを測定すれば、酸化ニッケルのところで述べたように個々のサテライトピークを与える光電子はそれぞれ結合エネルギー一定を示すと予想される。なお、Ni 2p_{1/2} 吸収領域で通常のオージェ電子より高い運動エネルギーを持つピークが現れているが、これは 2p_{1/2} ホールが直接オージェ過程によって緩和するチャンネルよりも、Coster-Kronig 崩壊によって Ni 2p_{1/2} から 2p_{3/2} へホールが転換された後オージェ過程が起きるチャンネルの方がはるかに強いために見えるずれであろう。

このように K₂Ni(CN)₄ の共鳴光電子エネルギーの励起エネルギー依存性は酸化ニッケルや金属ニッケルとは明らかに異なっている。K₂Ni(CN)₄ では中間状態を表す内殻吸収スペクトルの吸収構造それぞれに異なる終状態の光電子を放出しているのに対し、酸化ニッケルの場合は細かく見ると多重項の影響が認められるものの大きく見ると終状態の選択性はないように見える。つまり、K₂Ni(CN)₄ では内殻励起状態と共鳴する終イオン化状態の間に 1対1 対応がつくのに対して、強相関系の酸化ニッケルでは多対多の関係になっている。1対1 対応の原因として最も可能性のある解釈は、K₂Ni(CN)₄ の内殻励起状態は励起先の軌道が異なる一連の 1 電子励起状態から成り、励起電子がそのままその軌道に留まった形で光電子を放出する過程 (2 段階的な説明の傍観型 (spectator) オージェ過程に対応) が支配的であると考えられるものである。その場合、励起電子 (傍観型) は内殻励起状態 (中間状態) では 1 価の 2p⁻¹ 状態に束縛され、終状態では 2 価の 3p⁻¹3d⁻¹ 状態に束縛される。当然、2 価状態の束縛エネルギーが大きいので、高い励起状態に励起すればするほど、放出される光電子の運動エネルギーは小さくなっていく¹⁸⁻²⁰⁾。

それでは、この 1 電子遷移の遷移先の軌道とはどのようなものであろうか? その答えを示す前に、他の分子性の配位子を持つニッケル錯体での共鳴光電子の挙動も調べた結果を示す。

4.2 Ni(Hdmg)₂, Ni(Hgly)₂

ここで取り上げたニッケル錯体 Ni(Hdmg)₂ は bis (dimethylglyoximato) nickel (II) であり、Ni(Hgly)₂ は bis (glyoximato) nickel (II) である。どちらも、K₂Ni

(CN)₄ と同様に基底状態で “3d⁸”, 低スピンの電子配置を持つ平面錯体であるが、中性分子であるところが異なる。また、これら二つの間では Fig. 5(a), (b) に示したように分子単体の構造はほぼ同じだが、結晶構造が大きく異なる。Ni(Hdmg)₂ では隣接する分子が真上に位置し、Ni-Ni 間距離が 3.25 Å であり分子間相互作用が強い (分子間の重なりが大きい) のに対し、Ni(Hgly)₂ ではずれて重なって Ni-Ni 間距離が 4.20 Å かなり長く分子間相互作用が弱い (分子間の重なりがほとんどない)。Fig. 6 にこれら 2 つの錯体の Ni 2p 内殻吸収スペクトルを示した。Ni(Hdmg)₂ のスペクトルは蒸着膜試料に対するもので、分子が基板に対して若干配向しているため少し偏光依存する。その結果、今回の測定条件では Ni(Hdmg)₂ では光吸収主ピーク (1) (7) の強度が粉末試料 Ni(Hgly)₂ に対するものより弱くなる。そのことを考慮すると、Ni(Hdmg)₂ と Ni(Hgly)₂ の吸収構造のエネルギー位置、形状はよく似ており、分子間相互作用の違いは見られない。

共鳴光電子スペクトルは Fig. 2, Fig. 4 の K₂Ni(CN)₄ のスペクトルとほぼ同じである²⁰⁾。ここでは Fig. 7 に Ni 3p サテライトの運動エネルギーの励起エネルギー依存性だけを示した。このサテライトは Fig. 3(c) で示した

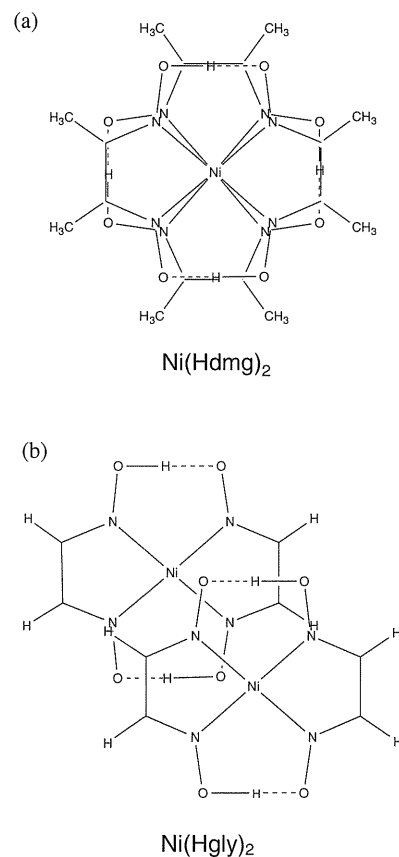


Figure 5. Molecular and crystal structures of (a) bis (dimethylglyoximato) nickel (II), Ni(Hdmg)₂, and (b) bis (glyoximato) nickel (II), Ni(Hgly)₂.

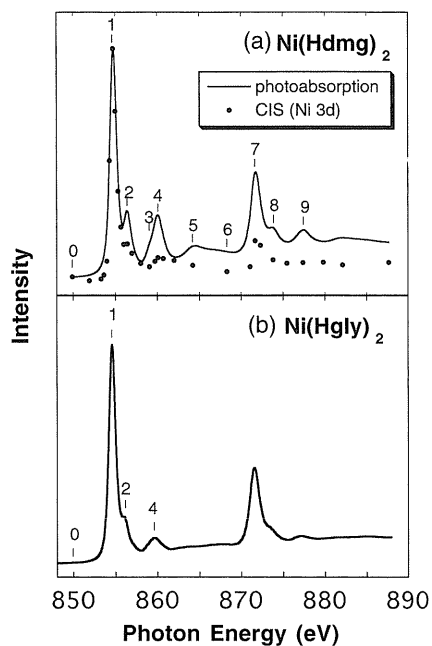


Figure 6. Photoabsorption spectra (solid lines) at the Ni $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ edges for (a) Ni(Hdmg) $_2$ and (b) Ni(Hgly) $_2$. For Ni(Hdmg) $_2$, the CIS spectrum (filled circles) of the Ni 3d band is also shown.

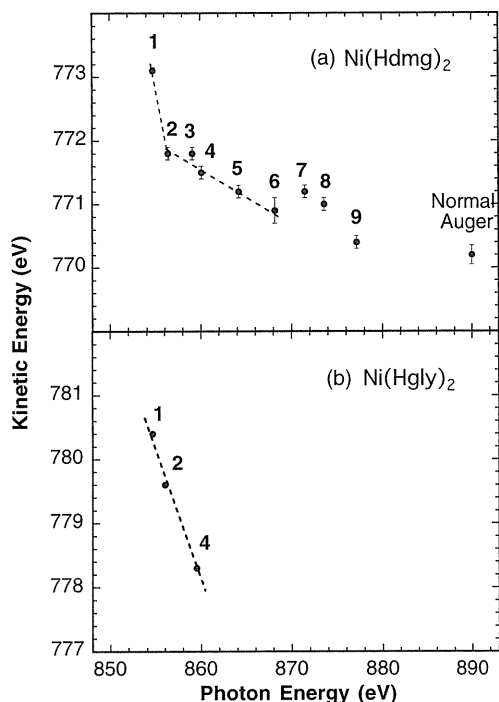


Figure 7. Photon energy ($h\nu$) dependence of the kinetic energy (K.E.) of the resonantly-enhanced Ni 3p satellite photoelectrons for (a) Ni(Hdmg) $_2$ and (b) Ni(Hgly) $_2$.

$K_2Ni(CN)_4$ の場合の b[Ni(Hdmg) $_2$] と a[Ni(Hgly) $_2$] の光電子ピークに相当する。 $K_2Ni(CN)_4$ と同様に $\Delta K.E./\Delta h\nu < 0$ である。ただし、その勾配は Ni(Hdmg) $_2$ と Ni

(Hgly) $_2$ で大きく異なっている。分子間相互作用が強い Ni(Hdmg) $_2$ では、原子内に局在した遷移である (1) を除いて (2-6) の励起状態を経由した場合に運動エネルギーの変化が小さくなっている ($\Delta K.E./\Delta h\nu = -0.09 \pm 0.05$)。一方、分子間相互作用が弱い Ni(Hgly) $_2$ では $\Delta K.E./\Delta h\nu = -0.42$ で、Ni(CN) $_4^{2-}$ イオンが結晶中で重なりなく存在している $K_2Ni(CN)_4$ の値とほぼ同じになる。以上の結果から、内殻吸収スペクトルに比べて共鳴光電子スペクトルは分子間相互作用 (分子間の重なり) をより強く反映すると考えられる。

前節で議論したように、結合エネルギー一定の領域と運動エネルギー一定の領域の間に現れる状態は中間状態である内殻励起状態のいろいろな励起軌道に 1 電子励起した電子がその軌道に留まっているような終イオン状態 (shake-up 状態に相当) であると考えるのが妥当であろう。ここで $\Delta K.E./\Delta h\nu$ の勾配が系によって異なる点が興味深い。極端なケースとして単原子気体では、共鳴光電子が示す勾配は $\Delta K.E./\Delta h\nu = -1$ であることが他の実験でわかっている³⁴⁾。また、すでに金属ニッケルのところで議論したように、内殻励起状態 (中間状態) と終状態においてホールの遮蔽が完全な場合あるいは局在性が弱い場合には勾配は $\Delta K.E./\Delta h\nu = 0$ である。言い換えると、金属ではひとつホールがあろうが、ふたつホールがあろうが、励起電子はその差を感じない。これらふたつの極端な場合と比較して、金属錯体の場合は中間的な値 ($0 > \Delta K.E./\Delta h\nu > -1$) を示していると言える。そして、分子間で電子をやりとりする能力が大きな分子間相互作用の強い系では、ホールを遮蔽する効果が大きいため勾配がゼロに近づいていることになる。このような現象は絶縁体や半導体の固体表面に吸着した原子分子側の内殻の共鳴光電子放出でも起こり得る。基盤との相互作用が弱い場合は遮蔽がほとんどなく、共鳴光電子の挙動は孤立系のものに近くなり、また基盤との相互作用が出てくると金属錯体と同様に中間的な挙動を示すようになることを期待される。

5. Ni 平面錯体の偏光内殻吸収スペクトル

共鳴光電子の挙動から、金属錯体の特徴が見いだされた。そして、内殻吸収スペクトルに観測される状態の性質として多電子的ではなく 1 電子的なものが強いことが示唆された。ここでは、そのことを吸収スペクトルそのものからはっきりさせるため、偏光依存性の実験結果を示すことにする^{16,17)}。1s 励起と比較して 2p 励起の選択則は少し複雑である。しかし、ニッケルなどでは三方向の 2p 軌道の配位子場分裂よりもスピン軌道相互作用がはるかに大きいために、2p 軌道は縮重していると近似できる。そうすると 1 電子励起先の軌道における中心対称成分として d 軌道成分と s 軌道成分を考えるだけで偏光依存性が議論できる。d_{xy} 軌道成分を持つ空軌道への遷移の場合、励起光の電場ベクトル E が x 方向と y 方向で許容になる。d_{x²-y²}

軌道成分でも同様である。 d_{xz} 軌道成分の場合は x 方向と z 方向で許容になる。 d_{z^2} 成分への遷移では z 方向が強い。 s 成分への遷移は等方的となる (s 軌道への遷移確率は無視できるほど小さい)。平面形の低スピンニッケル錯体の場合、 $3d$ 空軌道は分子面内 (xy 平面) にあるので、 D_{4h} 対称の $K_2Ni(CN)_4$ の場合は $d_{x^2-y^2}$ 対称成分、 D_{2h} 対称の $Ni(Hdmg)_2$, $Ni(Hgly)_2$ の場合は d_{xy} 対称成分を持つ。吸収の主ピークはこれらの空軌道への遷移なので面内方向だけに偏光特性を示す。なお、 σ 供与による化学結合によって基底状態において $3d$ 空軌道に配位子成分が入っており、 $2p$ 内殻ホール状態でもホールを遮蔽するために σ 供与が増える方向に働くので、純粋な原子内 $2p-3d$ 遷移の場合よりも強度は減少するが、 σ 供与は面内の偏光特性を変えるものではない。さらに、ニッケル錯体では配位子に空軌道があるので、ニッケル $2p$ 内殻から配位子空軌道への MLCT (metal-to-ligand charge transfer) 遷移も考慮しなければならない。しかし、 σ 供与の範囲内では MLCT 遷移は禁制遷移である。配位子空軌道に $3d$ 成分が混成して初めて、MLCT 遷移は $2p-3d$ 成分の強度を得る。ニッケル $3d$ 占有軌道と相互作用しうる低いエネルギー準位にある配位子空軌道は π 対称性を有する。このような配位子からニッケルへの π 逆供与が強ければ、偏光特性の異なる新たな遷移が出現すると期待される。

それでは、まず、 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ の偏光 $Ni 2p$ 吸収スペクトルを見てみよう (Fig. 8)。共鳴光電子スペクトルの測定に使用した無水物 $K_2Ni(CN)_4$ とは異なっているが、粉末の吸収スペクトルは無水物と水和物ではほぼ完全に一致している。 $2p-3d$ 吸収主ピーク A は非偏光成分の混

入で面外成分も若干観測されているが、予想通り面内遷移である。バンド C は $2p-3d$ 吸収主ピークと同じ面内遷移であるが、D は全く異なる偏光特性 (面外方向に強い) を示すことから、対称性の異なる励起状態を考えなければスペクトルを説明できないことがはっきりわかる。配位 CN^- イオンは面内 (xy 面内) と面外 (xz 面内, yz 面内) に π^* 軌道を持つ。 π^* 軌道はニッケルの $3d$ 電子からの逆供与を受けて化学結合に関与する。分子軌道計算からもこのような π^* 軌道がエネルギーの低い励起軌道として存在することが示されている¹⁶⁾。配位子への逆供与に関与する $3d$ 軌道の対称性は $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ の三つとなる。 $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ 軌道は縮重している面外 π^* 軌道と相互作用し、面外および面内方向に偏光特性を示す空軌道を形成する。これがバンド D に対応する。実験的には面外成分がかなり強くなっている。一方、 $3d_{xy}$ 軌道は面内 π^* 軌道と相互作用し、面内方向だけに偏光特性を示す空軌道を形成する。これがバンド C に対応する。Fig. 8 の偏光特性からは $3d_{x^2-y^2}$ 対称の可能性 (つまり多電子効果で $2p-3d_{x^2-y^2}$ 吸収主ピークから強度をもらう) も否定できないが、計算の助けを借りると、 $3d_{x^2-y^2}$ 対称の可能性は否定される。Fig. 8 に挿入してあるのは分子軌道計算¹⁶⁾によって求めた励起先の軌道である。バンド A は主に $Ni 3d_{x^2-y^2}^*$ 軌道からなる Ni 原子内 1 電子遷移であるのに対し、バンド C, D は配位子 π^* 軌道への 1 電子遷移であることが見て取れる。

次に、 $Ni(Hdmg)_2$ の偏光 $Ni 2p$ 吸収スペクトルを見てみよう (Fig. 9)。偏光吸収スペクトルのサテライト領域は面外成分の方が強くなっている。平面形配位子分子

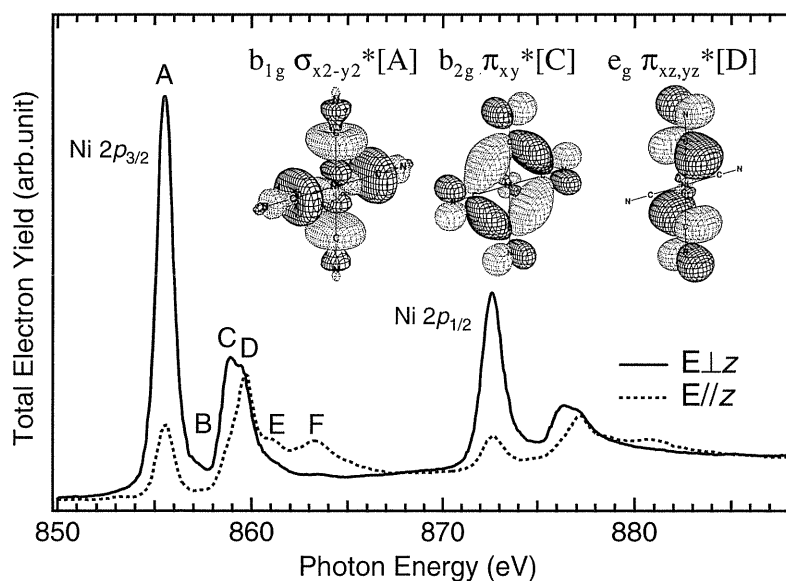


Figure 8. Polarized $Ni 2p$ photoabsorption spectra of single crystalline $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ for $E \perp z$ (solid line) and $E // z$ (dotted line), where the $Ni(CN)_4^{2-}$ molecular ion with D_{4h} symmetry is in the xy plane. The assignments for singly-excitation features A, C and D are inserted together with the MO contour maps of the excited orbitals.

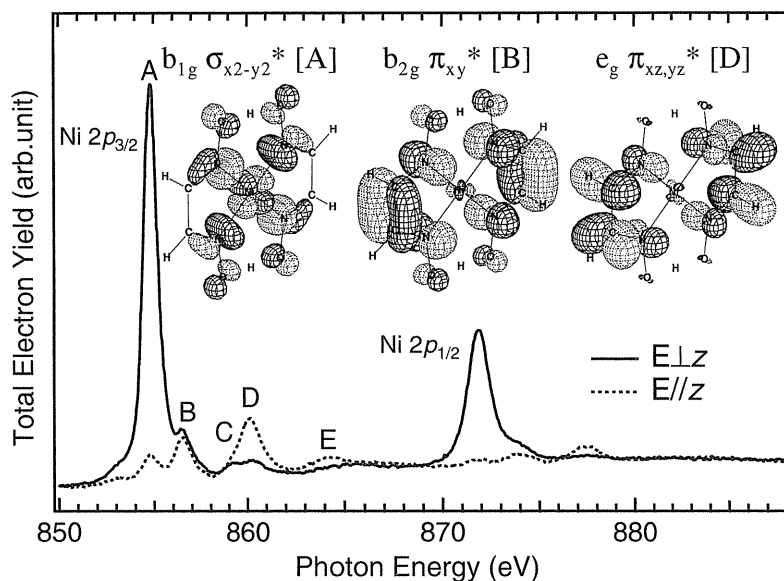


Figure 9. Polarized Ni 2p photoabsorption spectra of single crystalline Ni(Hdmg)₂ for $E \perp z$ (solid line) and $E // z$ (dotted line), where the molecule with D_{2h} symmetry is in the xy plane. The assignments for singly-excitation features A, B and D are inserted together with the MO contour maps of the excited orbitals.

Hdmg は CN^- のように直線分子ではないので、面外の π^* 軌道しか持たない。そのため、 π 逆供与に寄与しうる 3d 電子の軌道対称性は $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ の二つである。 $K_2Ni(CN)_4$ と違ってこれら二つの π^* 軌道は縮重はしていないが、残念ながら Fig. 5(a) で示したような分子配向では偏光特性からは区別できない。分子軌道の計算から $3d_{xz}$ 成分を持つ π^* 軌道への 1 電子遷移が最もエネルギー的に低く、バンド B に帰属できる。また、 $3d_{yz}$ 成分を持つ π^* 軌道への 1 電子遷移はエネルギー的に高く、バンド D に帰属できる。さらに計算から、Ni $4s^*$ 軌道は Ni $3d_{z^2}$ 軌道と強く混成しており、その軌道への 1 電子遷移はバンド C に対応していることがわかった¹⁷⁾。

6. Ni 平面錯体の価電子共鳴光電子スペクトル

Fig. 3 や Fig. 7 に示したようなニッケル錯体の共鳴光電子の特異な挙動は、Ni 2p 内殻吸収のサテライト領域が配位子の空軌道への励起や 4s と 3d の混成軌道への励起を含む 1 電子状態に支配されているためであることが偏光吸収の実験からかなりはっきりした。すなわち、多電子効果や多重項は配位子との強い相互作用によって押さえられていることになる。Ni 2p 吸収のサテライト領域は原子内ばかりでなく錯体全体に励起電子が分布する励起子帯から成っていると言ってもよいわけである。このように励起子効果が強いなら価電子域の共鳴光電子でも同様の挙動が期待できる。そこで Ni(Hdmg)₂ 分子の価電子帯を調べてみた²⁰⁾。Fig. 10 は、Fig. 6(a) の内殻吸収スペクトル中に示した番号のピークに共鳴させたときの光電子スペクトルである。非共鳴スペクトルでは 3d ピーク（基底状態を

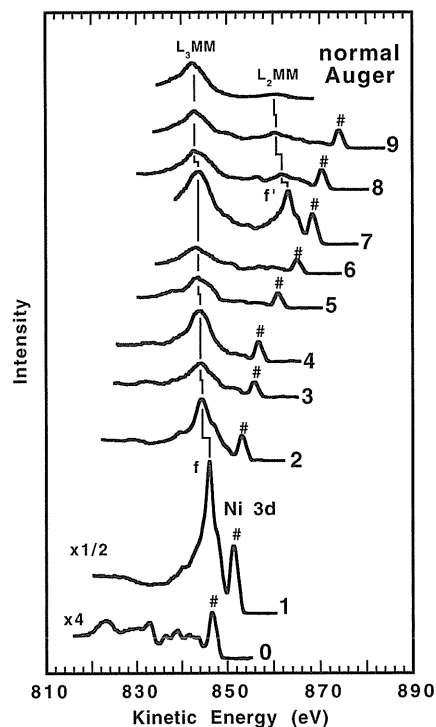


Figure 10. Off-resonant (0) and on-resonant (2–9) photoemission spectra in the valence-band region at various Ni $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ excitation energies for Ni(Hdmg)₂, as indicated in Fig. 6 (a). The normal Auger spectrum (N) at the photon energy of 899.6 eV is also shown.

[" $3d^8$ "] と記述すると [" $3d^7$ "] 状態に相当) が主ピークとして観測されている。高エネルギー側は配位子の価電子帯も含むため Ni 3s, 3p 内殻領域よりもかなり複雑であ

る。しかし、共鳴領域では励起光のエネルギーを上げていくと運動エネルギーを低下させ、 $LM_{4,5}M_{4,5}(2p-3d3d)$ オージェ (終状態は $["3d^6"]$) 2 価状態に相当) に収束するピークが強く出現する。 $Ni 2p_{3/2}$ 領域でも $Ni 2p_{1/2}$ 領域でも同じである。共鳴ピークの状態はオージェの終状態である 2 価状態をイオンコアにして、各励起軌道に 1 電子束縛されている 1 価状態に相当していることになる。

なお、価電子帯の $Ni 3d$ 領域での共鳴効果は内殻 $Ni 3s, 3p$ 領域でのものと異なるはずである。すなわち、内殻イオン化と違って、励起電子とイオン化する価電子の相互作用が強く 1 電子近似はそれほど確かではない。すでに述べたように酸化ニッケルの内殻でもニッケル錯体の内殻でも共鳴効果は光電子主ピークに現れず、サテライト帯のみに観測された。しかし、価電子域では結合エネルギー一定を示す主ピーク (#印で示したピーク) にも共鳴効果が見出されている。この $Ni 3d$ バンドの強度を **Fig. 6(a)** に黒丸でプロットした。これは定始状態 (constant initial state, CIS) スペクトルに相当する。この CIS スペクトルでは原子内励起だけが共鳴し、MLCT 励起はほとんど共鳴していないように見える。これは原子内励起に共鳴させたときの共鳴光電子放出過程では 1 電子的な見方はあまりよくないことを意味している。

7. まとめ

$Ni 2p$ 励起状態に共鳴させることで強度増大がみられた $Ni 3p$ 光電子サテライトピークの挙動は、**Fig. 3** から明らかのように酸化ニッケル、金属ニッケル、ニッケル錯体の 3 つの系で大きく異なっている。酸化ニッケルでは結合エネルギー一定のピークと運動エネルギー一定のピークには何の関係もなく不連続である。運動エネルギー一定のピークはオージェ遷移であり、結合エネルギー一定のピーク群は、多重項の効果で共鳴させる $Ni 2p$ 励起状態に少し依存する領域があるが、すべて相関サテライトから成っている。ニッケル錯体では結合エネルギー一定の領域と運動エネルギー一定の領域の間にいくつかの 1 電子的な励起子状態 (shake-up 状態的であるが非共鳴イオン化では禁制状態) が観測され、イオン化しきい値付近で運動エネルギー一定のオージェ遷移につながるよう見える。この 1 電子状態は、内殻励起状態では 1 価イオンコアに束縛され、終イオン化状態では 2 価イオンコア (オージェ終状態) に束縛されているために、励起光エネルギーが増えるとともに放出電子の運動エネルギーが低下するという奇妙な挙動を示す。価電子域でも同様の特異的な挙動が観測された。低下の程度は孤立系に近いほど急で、錯体分子間の重なりが増えるほどフラットに近くなる。金属ニッケルでは結合エネルギー一定の領域から運動エネルギー一定の領域に連続的に遷移する。運動エネルギーが低下する領域は見られず、フラットにつながる。これは、伝導電子による局在状態 (1 価イオンコア, 2 価イオンコア) に対する遮蔽

効果が完全なためか、局在性が失われているためである。なお、価電子域の "6 eV" サテライトでも結合エネルギー一定の領域から運動エネルギー一定の領域への連続的な遷移が報告されている。

$Ni 2p$ 吸収の偏光特性の測定から、ニッケル錯体の共鳴光電子スペクトルで見られたいくつかの 1 電子的な励起状態は配位子 π^* 空軌道への MLCT 状態であることがわかった。ニッケル錯体では π 逆供与による化学結合が大きく寄与している。このような強い配位子場のために電子相関の効果や多重項の寄与がほとんど観測されなくなっているわけである。

以上、ここで紹介した研究は分子研 UVSOR の安定な放射光の利用なくしては遂行できなかったものである。また、単結晶偏光吸収スペクトルは初井宇記博士との共同研究の成果である。この場を借りて感謝したい。

参考文献

- 1) 小谷章雄: 固体物理 **20**, 22 (1985).
- 2) J. W. Allen: "Resonant Photoemission of Solids with Strongly Correlated Electrons" Ch. 6, in "Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science", Vol. 1, Edited by Z. Bachrach, Plenum Press, New York (1992).
- 3) 田中 智, 小谷章雄: 固体物理 **30**, 907 (1995).
- 4) 小谷章雄: 放射光 **8**, 28 (1995).
- 5) 辛 埴: 放射光 **8**, 18 (1995).
- 6) 辛 埴: 日本物理学会誌 **52**, 438 (1997).
- 7) 安居院あかね: 放射光 **9**, 311 (1996).
- 8) G. B. Armen, T. Åberg, J. C. Levin, B. Craseman, M. H. Chen, G. E. Ice and G. S. Brown: Phys. Rev. Lett. **54**, 1142 (1985).
- 9) A. Kivimäki, A. N. de Brito, S. Aksela, H. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Ausmees, S. J. Osborne, L. B. Dantas and S. Svensson: Phys. Rev. Lett. **71**, 4307 (1993).
- 10) E. Kukkk, S. Aksela and H. Aksela: Phys. Rev. **A53**, 3271 (1996).
- 11) 吉井賢資, 馬場祐治, 佐々木貞吉: 表面科学 **16**, 453 (1995).
- 12) O. Karis, A. Nilsson, M. Weinelt, T. Wiell, C. Puglia, N. Wassdahl, N. Mårtensson, M. Samant and J. Stöhr: Phys. Rev. Lett. **76**, 1380 (1996).
- 13) M. Weinelt, A. Nilsson, M. Magnuson, T. Wiell, N. Wassdahl, O. Karis, A. Föhlisch, N. Mårtensson, J. Stöhr and M. Samant: Phys. Rev. Lett. **78**, 967 (1997).
- 14) M. Magnuson, N. Wassdahl, A. Nilsson, A. Föhlisch, J. Nordgren and N. Mårtensson: Phys. Rev. **B58**, 3677 (1998).
- 15) M. Finazzi, N. B. Brookes and F. M. F. de Groot: Phys. Rev. **B59**, (1999) in press.
- 16) T. Hatsui, Y. Takata and N. Kosugi: Chem. Phys. Lett. **284**, 320 (1998).
- 17) T. Hatsui, Y. Takata, N. Kosugi, K. Yamamoto, T. Yokoyama and T. Ohta: J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **88-91**, 405 (1998).
- 18) N. Kosugi: J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **92**, 151 (1998).
- 19) Y. Takata, M. Nakamura and N. Kosugi: Chem. Phys. Lett. **287**, 35 (1998).
- 20) Y. Takata, T. Hatsui and N. Kosugi: J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **88-91**, 235 (1998).
- 21) A. Hiraya, T. Horigome, N. Okada, N. Mizutani, K. Sakai,

- O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui and M. Watanabe: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1264 (1992).
- 22) A. Tanaka and T. Jo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).
- 23) F. M. F. de Groot: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **92**, 207 (1998).
- 24) G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak and J.-M. Esteve: *Phys. Rev.* **B33**, 4253 (1986).
- 25) J. van Elp, B. G. Searle, G. A. Sawatzky and M. Sacchi: *Solid State Commun.* **80**, 67 (1991).
- 26) M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky: *Phys. Rev.* **B50**, 11326 (1994).
- 27) M. Nakamura, Y. Takata and N. Kosugi: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **78** (1996) 115.
- 28) T. Jo and G. A. Sawatzky: *Phys. Rev.* **B43**, 8771 (1991).
- 29) N. V. Smith, C. T. Chen, F. Sette and L. F. Mattheiss: *Phys. Rev.* **B46**, 1023 (1992).
- 30) L. H. Tjeng, C. T. Chen, P. Rudolf, G. Meigs, G. van der Laan and B. T. Thole: *Phys. Rev.* **B48**, 13378 (1993).
- 31) G. van der Laan, M. Surman, M. A. Hoyland, C. F. J. Flipse, B. T. Thole, Y. Seino, H. Ogasawara and A. Kotani: *Phys. Rev.* **B46**, 9336 (1992).
- 32) S. Suga and S. Imada: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **92** (1998) 1.
- 33) K. Yoshii, Y. Baba and T. A. Sasaki: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **79** (1996) 215.
- 34) K. Ueda, J. B. West, N. M. Kabachnik, Y. Sato, K. J. Ross, H. J. Beyer, H. Hamdy and H. Kleinpoppen: *Phys. Rev.* **A54**, 490 (1996).