

解説

銅K吸収端XANESにおける終状態効果

小杉 信博

京都大学分子工学専攻

Final State Effects in Cu K-edge XANES

Nobuhiro KOSUGI

Division of Molecular Engineering, Kyoto University

Yoshida, Kyoto 606

The Cu K-edge XANES spectra of divalent Cu oxide and chloride, Sr_2CuO_3 and $(\text{creat})_2\text{CuCl}_4$, are compared with those of monovalent Cu oxide and chloride, Cu_2O and $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CuCl}_2$. Through the final-state (core-hole screening) effect, $1s-4p\pi$ and $1s-4p\sigma$ transitions in the divalent compounds demonstrate twin-peak structure corresponding to well-screened and poorly-screened core-hole states. Except that the $1s-4p\pi$ peak shift is observed depending on the difference in the strength of ligand-field (initial-state) effect by the oxygen and chlorine anions, there is no distinct difference between the Cu K-edge XANES spectra of the rather close-packing oxides and the open-spaced packing chlorides, where the structures beyond the first coordination shell are entirely different. The higher coordination shells are not so greatly contributive in these Cu compounds.

1. はじめに

放射光の活発な利用が始まった当初、遷移金属化合物のK吸収スペクトルでは、吸収端近傍よりも吸収端から広域にわたる連続状態に現われる構造、すなわちEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)の方に興味が集中した。その後、EXAFSが光電子の一回散乱理論と

共に発展してきたのに呼応するように、多重散乱理論が生まれ、EXAFSの低エネルギー領域から吸収端に近いところまでの連続状態に現われる構造(狭義のXANES, X-ray Absorption Near-Edge Structure)の研究が発展し始めた。そして、最近XANES=多重散乱という理解が主流を占めるようになっている。

これらの内殻吸収分光法では、励起元の軌道が特定できる（特定の原子から励起する）ので、励起先にだけ注目すればよく、実験的にも他の原子に邪魔されないという著しい特徴がある。そのため、励起先はX線吸収原子の周辺に限られた局所的な状態になり、吸収端より高エネルギー側（吸収端後）の微細構造を光電子の局所的な散乱現象と捉えることは自然な考え方となる。散乱理論に基づけば、EXAFSからはX線吸収原子に配位（結合）している原子の種類と距離、XANESからは配位の対称性（角度）がわかり、総合的に特定原子周辺の局所的な幾何学的構造を知ることができる。

しかし、散乱理論は、吸収端前後の極く近傍に観測される離散的遷移の性格を持つXANESの理解には適したアプローチではない。すでに放射光の利用が始まる以前に、遷移金属錯体の研究者は遷移金属K吸収端極く近傍の微細構造を空軌道への励起と考えて、結晶場理論や配位子場（分子軌道）理論に基づいた研究を行なっている。これらの研究は、スペクトル分解能が悪いという実験的な問題も含めて、未解決の問題を今日に多く残しているが、この古いアプローチは、今日的な言葉で言うと、XANESから特定原子周辺の局所的な原子構造を得ようとしていたわけで、散乱理論の目的とするところは根本的に異なっている。

もちろん、電子構造と幾何学的な構造は互いに密接に結びついている。しかし、どちら側から攻めるのか、また、それに応じてXANESのどのエネルギー領域に注目するのかでアプローチは異なってくるので、ひとつのアプローチから同時に両方の情報を直接、得ることはむずかしい。残念ながら、そのあたりの無理解がXANESの研究の一部にはあるようで、しばしば同じスペクトルからまるで相入れない結論を導いて論争になることがある。例えば、最近、銅をベースとする高温酸化物超伝導体の銅周辺の電子構造、特に銅の価数をXANESから決めよう(XPSは表面敏感

なため焼結試料は適していない)と多くの研究者が参入してきたが、それこそスペクトルの解釈が十人十色であり、あやふやな基盤の上でそれぞれ都合のよい結論を導いているのが現状である。このようなことでは、XANES研究そのものの信頼を失なうことにもなるので、XANESから直接、得られる情報とそうでないもの、得られにくいものを明確に区別して土台をしっかりとさせることが急務であろう。

我々は、古くからのアプローチでは解決できずに残されてきた部分に興味を持ち、単にPhoton Factory (KEK-PF)で以前よりはるかに分解能の高いスペクトルを得るだけでなく、偏光特性も調べ、さらに、配位子場理論に多体効果も加味した理論に立脚して局所的な電子構造の研究を進めている。ここでは、多重散乱理論からはわかりにくい電子構造に関連した遷移金属K吸収端極く近傍のXANESの特徴を概説し、さらに、銅化合物で特に顕著な多体（終状態）効果を中心に、我々の一連の研究で明らかになった点を示す。本記事がXANESの解釈の土台作りに貢献できれば幸いである。

2. 励起先の異方性

吸収端の極く近傍では、一般に連続吸収以外にいろいろな束縛(吸収端前)・準束縛(吸収端後)状態への遷移が重なり合い、複雑な形状を呈する。ここでは、まず、内殻吸収スペクトルの特徴を簡単な分子の例で示そう。図1にBF₃分子とBF₄⁻イオンのB原子K吸収スペクトルを示す。¹⁾BF₄⁻では強い吸収はおもに吸収端後にひとつ現れるが、BF₃では吸収端前後でふたつに大きくわかれている。

BF₃ではB原子にF原子が正三角形に結合しており、BF₄⁻ではF原子が正四面体状に結合している。これらの化学結合を荒っぽくイオンのだと近似する、つまり、Fを-1価とすると、B原子は+3価で電子配置は[(2s)⁰(2p)⁰]とな

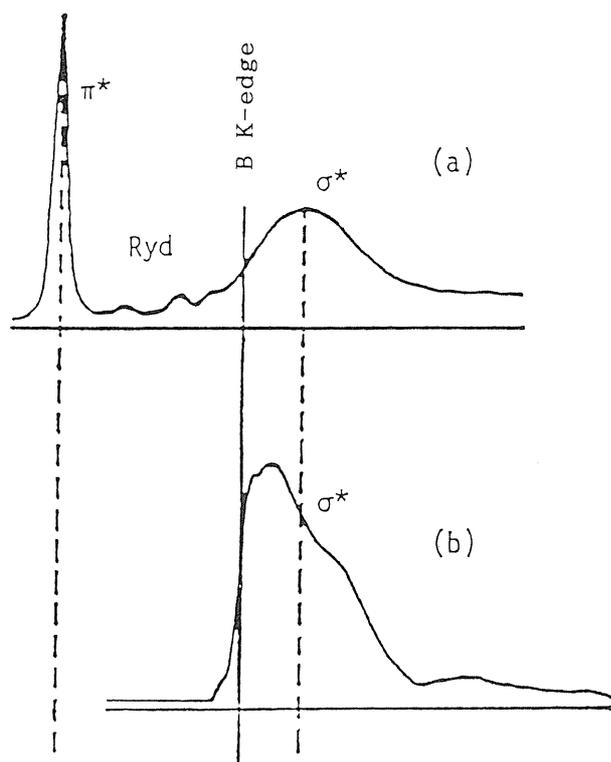


Fig. 1. B K-edge XANES¹⁾ of (a) BF_3 and (b) BF_4^- .

BF_3 is a planar molecule and has π^* and σ^* orbitals; BF_4^- is a tetrahedrally coordinated anion and has only a σ^* orbital. B $1s-\pi^*$ and $1s-\sigma^*$ transitions are observed below and above the absorption edge (ionization threshold), respectively.

る。双極子遷移を考えると、Bの1s電子は空いている三つの2p軌道に励起することになる。 BF_4^- では結晶場は等方的なので三つのB原子の2p軌道は分裂せず、 BF_3 では面内 $\sigma(2p_x, 2p_y, \text{縮重})$ と面外 $\pi(2p_z)$ のふたつに分裂する。さらに、 BF_3 の面外方向には配位子の影響がないためB $2p_z$ 軌道は不安定化されず吸収端前の束縛状態になる。一方、配位子で不安定された σ 軌道への遷移は吸収端後の準束縛状態=連続状態の影響を受けた束縛状態となり、 BF_3 の方が2p軌道ひとつあたり、 F^- が3/2個(BF_4^- では4/3個)不安定化に寄与するため、不安定化の度合いが大きくエネルギー的に高くなる。このことは実測の吸収

端後の部分のスペクトルの重心や、ピーク(top)位置、あるいは吸収端の立ち上がり(変曲点)の位置で見て BF_3 の方が少し高エネルギー側へシフトしていることと一致する。

もちろん、スペクトルの定量的な解釈には共有結合性を正しく評価しなければならない。また、 BF_3 分子(気体)の場合、吸収端前にRydberg遷移を示し、 BF_4^- イオンの場合には対称性のくずれや固体効果によると思われる複雑なピーク形状を示すなどのはっきりした違いもある。しかし、スペクトルの解釈の方法としては、最初から定量的なアプローチをとらなくても、まず、定性的に考えた上で、化学結合効果や固体効果、多体効果を加味していく方が有用であろう。

このような定性的なアプローチを3d遷移金属化合物のK吸収(1s-3d, 4s, 4p遷移が主に考えられる)に適用すると以下ようになる。1s-3d, 1s-4sはそのままでは禁制であるが、四面体構造のような対称性では3dと4pが混成するので1s-3d(+4p)遷移も強く現われる。八面体構造(O_h対称)では、1s-3d禁制遷移(四極子許容)から空3d軌道の分裂が観測できる。4s軌道は広がっているため、はっきりと1s-4s遷移に帰属できるもの(4pと混成しているものも含む)は見つけにくい。八面体や四面体構造では4p(σ 性)軌道は結晶場分裂をしないので、多体効果・混成(共有結合)効果がなければ1s-4p(σ)遷移はひとつである。直線形、平面形や歪んだ八面体構造では配位子(結合原子・分子・イオン)の影響が少ない方位と強い方位があるので、4p軌道は π 性のものと σ 性のものに分かれ、1s-4p遷移が分裂する。一般に、1s-3d, 1s-4p π 性遷移は吸収端以下の遷移となり比較的是っきりした構造を示すが、図1で見たように、連続スペクトル域に現われる1s-4p σ 性遷移は連続状態との相互作用により構造がぼける。

これらをまとめると表1のようになる。なお、*

Table 1. Excited orbitals in K-edge absorption of first-row element and 3d transition metal compounds. Bound states below the edge and quasi-bound states above the edge.

K edge	below	above
first row element	2 p π^*	2 p σ^*
3 d transition metal	3 d 4 p π^*	4 p σ^*

は反結合性空軌道を意味する（本文中ではいちち*を付けない）。また、結合（配位）距離が長かったりして、 σ^* 軌道の反結合性が弱くなる場合、 σ^* 軌道への励起は吸収端前になることもある。

3. 終状態効果

3d 遷移金属の2p XPSの内、2価 (d^9) の銅化合物では非常に強いサテライト帯の出現がよく知られている。これは、内殻に空孔を持った終状態が二つあることを反映している。^{2, 3)} 終状態の分裂は内殻空孔状態に対する遮蔽効果によるものであり、遮蔽をよく受けた終状態は (well-) Screened 状態と呼ばれる。具体的には配位子から銅の3dホールへ電荷移動が起き、電子配置の主成分は d^{10} 配置となる。一方、それに直交する終状態の主成分は d^9 であり、遮蔽を受けていないので、Unscreened 状態、あるいは poorly screened 状態と呼ばれる。ここでは簡単のためこれらふたつの終状態をSとUで表わすことにする。S終状態では内殻空孔が遮蔽されているのでU終状態より安定であり、S終状態は低結合エネルギー側の(主)ピークを与え、U終状態は高結合エネルギー側の(サテライト)ピークを与える。この終状態効果の機構に基づけば、基底状態で共有結合性が増し d^{10} 成分が増えるとサテライトUは弱くなること、1価の化合物で2pピークはひとつとなることが容易に理解できる。

このような終状態効果が内殻吸収でも観測できるかどうか興味深い問題である。内殻吸収の場合には、イオン化の場合とは異なり、内殻から励起した電子は、それ自身、系内に留まって内殻空孔の遮蔽に寄与するので、強いサテライト帯を出現させるほどの大きな終状態効果が期待できないかも知れない。励起電子の遮蔽への寄与の程度は励起先の軌道の性格に依存する。銅の化合物では平面形や直線形の局所構造をとりやすいので、励起先の軌道としては3d (2価銅の場合)、4p σ 、4p π を考えなければならない。それらの空間的分布は順に広がり、主に原子内、結合領域内、結合領域外となる。すなわち、3dへの励起では終状態効果あまり期待できないが、励起先が3d、4p σ 、4p π となるにつれて励起電子の遮蔽への寄与は順に弱まり、4p π への励起ではイオン化と同様の大きな終状態効果が期待できる。

図2に2価銅の複合酸化物 Sr_2CuO_3 の粉末スペクトルと単結晶偏光スペクトルを示す。⁴⁾ 銅化合物は直線形や平面形の局所構造をとりやすいので、偏光特性を調べるのに適している。この Sr_2CuO_3 では正方形の $[CuO_4]$ ユニット (Cu-O距離 = 1.96 Å) が a c 面に平行に配列し、a軸方向に1次元鎖を作っている。//bは $[CuO_4]$ 面外方位になり、//aは面内方位となる。 $[CuO_4]$ の1次元鎖同士はb軸方向に3.48 Å互いに離れているので、鎖間の相互作用は弱い。そのため、4p π 性軌道はかなり広がっており、そこへの励起は吸収端前の束縛状態遷移として観測されることが期待される。図1に示した Sr_2CuO_3 の粉末スペクトルでは、A, B, C, Dとおもに四つの構造が見いだされる。そして、E//bの面外スペクトルではA, Bが、E//aの面外スペクトルではC, Dが観測されている。それぞれ4p π 、4p σ に帰属でき、ピークの分裂幅は約7 eVとほとんど同じで、4p π の分裂、4p σ の分裂は2価銅化合物のCu 2p XPS に特徴的な酸素2p σ から銅3d σ への電荷移動による内殻空孔遮蔽効果と同様の終状

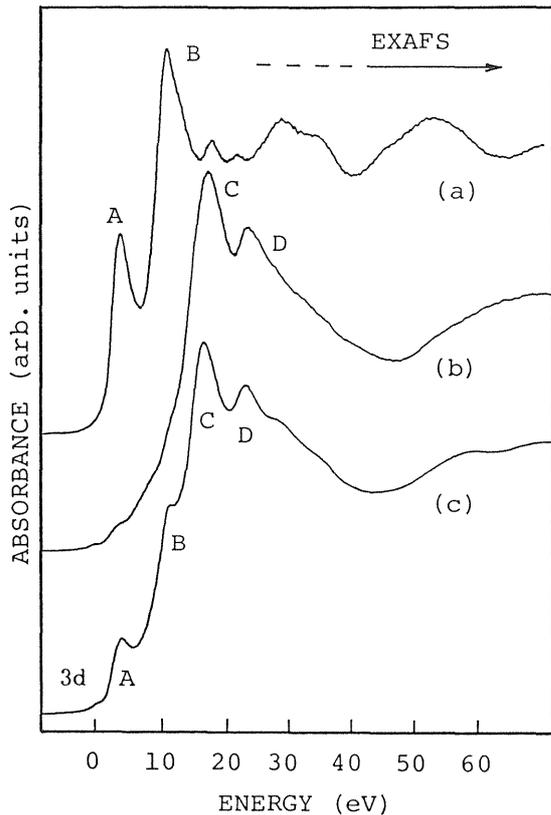


Fig. 2. Polarized Cu K-edge XANES spectra⁴⁾ of a single crystal of the divalent Cu(II) complex oxide, Sr_2CuO_3 : (a) out-of-plane ($E//b$), (b) in-plane ($E//a$) and (c) powder spectra. The one-dimensional square-planar $[\text{CuO}_4]$ chain is along the a axis. The excitation energy is relative to the first inflection point at the K edge of Cu foil. The lower-energy peaks A and C and the higher-energy peaks B and D are attributed to the $1s-4p\pi$ and $1s-4p\sigma$ transitions to the screened (S) core-hole states and to the unscreened (U) ones, respectively.

態効果によるものと帰属できる。すなわち、AとCはS終状態、BとDはU終状態となる。ここで $1s-4p\sigma$ 励起状態で $1s-4p\pi$ 励起状態と同様の強い終状態効果が見いだされたのは意外な結果であるが、理論的にもこの結果は裏付けされている。⁶⁾ 結局、結合領域にある $4p\sigma$ 軌道もあま

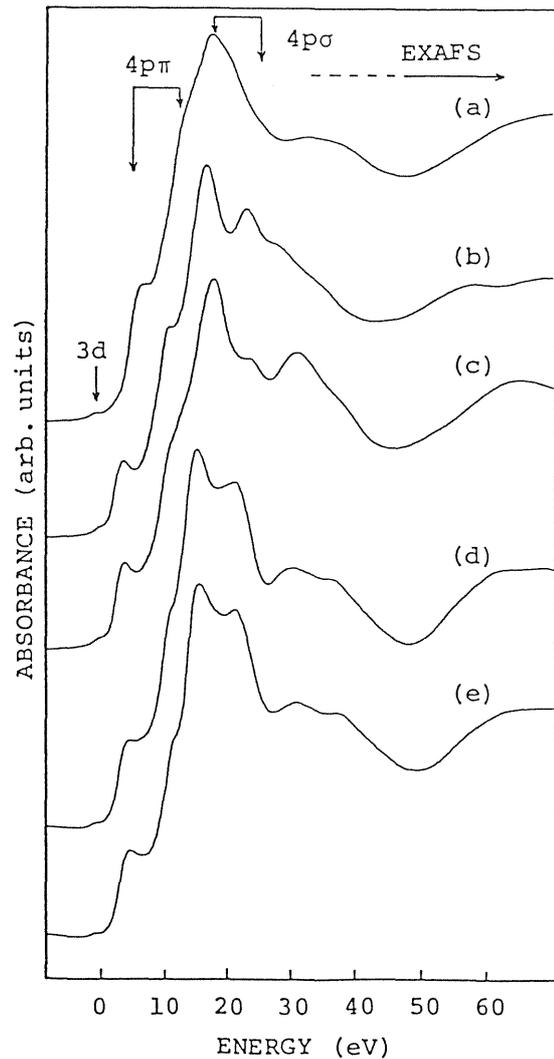


Fig. 3. Cu K-edge XANES⁵⁾ of some divalent Cu oxides: (a) CuO , (b) Sr_2CuO_3 , (c) Ca_2CuO_3 , (d) Nd_2CuO_4 , and (e) Gd_2CuO_4 .

り遮蔽に寄与しないことになる。なお、 $3d$ への禁制遷移は弱いので図からはわかりにくいですが、ピークはひとつだけであり、終状態効果はないとの予測と一致している。

図3に他の2価銅の酸化物のCuのK吸収端XANESを示した。⁵⁾ (c)の Ca_2CuO_3 は(b)の Sr_2CuO_3 と同様の $[\text{CuO}_4]$ 1次元鎖の構造を有し、(d)の Nd_2CuO_4 と(e)の Gd_2CuO_4 は $[\text{CuO}_4]$ ユニットの2次元面を有する。これらが比較的良好なスペクトルを示しているのは、局所構造が同じ $[\text{CuO}_4]$ 構造をとり(結合距離や結合角は少

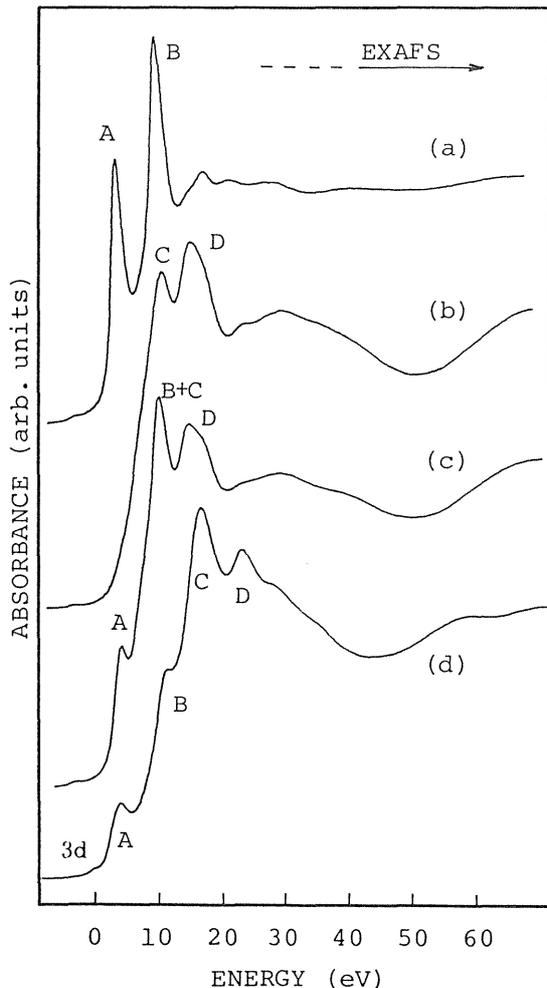


Fig.4. Polarized Cu K-edge XANES spectra⁶⁾ of a single crystal of the divalent Cu(II) chloride complex, $(\text{creat})_2\text{CuCl}_4$: (a) out-of-plane ($E//z$), (b) in-plane ($E\perp z$) and (c) powder spectra, together with (d) the powder spectrum of Sr_2CuO_3 . The z axis is normal to the square-planar $[\text{CuCl}_4]$ unit. The unscreened peak B and the screened peak C overlap with each other in $(\text{creat})_2\text{CuCl}_4$ and are well separated in Sr_2CuO_3 , depending on the strength of the ligand fields.

し異なるが), 長距離秩序も低次元構造という点で一致し, 電子構造がかなり似てくるためであろう。これに対し, (a)のCuOでは局所構造は同じであっても低次元構造を持たず, 電子構造も異なってくるので, $4p\pi$, $4p\sigma$ の分裂がぼけてしまい,

かなり異なったスペクトルとなる。よって, XANESから低次元 $[\text{CuO}_4]$ 構造を有している高温酸化物超伝導体の電子構造を研究する場合, CuOはあまりよい比較試料にはならない。ところが, このことに気づいてXANESを調べている研究者はほとんどいない。

次に, 図4に2価銅の塩化物錯体の一例として $(\text{creatinium})_2\text{CuCl}_4$ の粉末スペクトルと単結晶偏光スペクトルを Sr_2CuO_3 の粉末スペクトルと比較して示す。⁶⁾この錯体においても, 銅周辺の局所構造は平面四配位である。面外方向には酸素があるが 3.64\AA も離れており, Sr_2CuO_3 の場合と同様, 面内と面外に励起を分離して考えることが可能である。粉末スペクトルは塩化物と酸化物でかなり異なって見えるが, 偏光スペクトルを見れば, $4p\pi$, $4p\sigma$ がそれぞれ約 6eV の幅で分裂しており, 図2の酸化物との類似性がわかる。結局, 塩化物であろうと酸化物であろうと2価の銅化合物の銅K吸収端XANESでは終状態効果が強いことが実験的にわかった。

ただし, 酸化物と塩化物で同じように分裂しているとは言っても, S終状態(低エネルギー側)とU終状態(高エネルギー側)のピーク強度比が大きく異なっている。強度に関してははっきりしたことを言うには, 連続状態の寄与を正しく見積もらなければならないが, 酸化物と比べて塩化物ではS(A, C)がU(B, D)よりも相対的に弱くなっているように見える。すでに述べたように, このことは塩化物の方が基底状態で $3d^9$ 電子配置成分をより多く含み, よりイオン結合的であることを意味している。さらに2価銅化合物中の銅周辺の局所電子構造を詳細に理解するためには, 連続状態の寄与を正しく見積もった上で, XPSの解析で行なわれているように, 終状態効果による分裂ピークの強度に関する系統的な研究を行なわなければならない。

次に, 図5に1価銅($3d^{10}$)の塩化物錯体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CuCl}_2$ と酸化物 Cu_2O の粉末ス

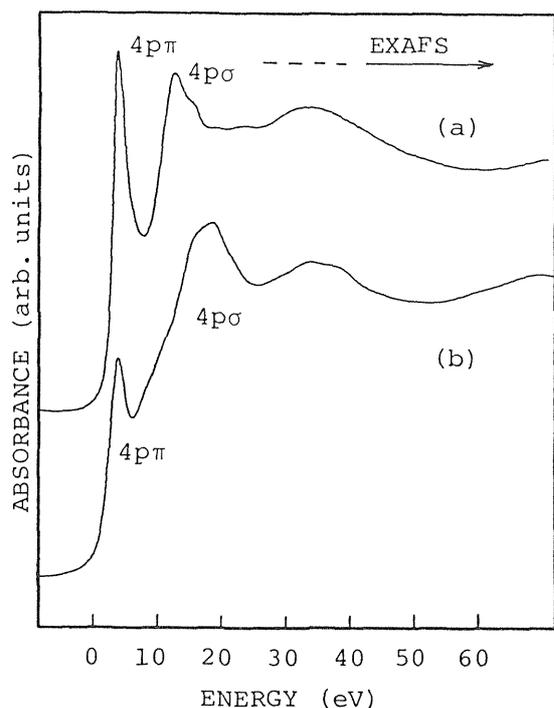


Fig. 5. Cu K-edge XANES spectra⁷⁾ for powder samples of the monovalent Cu(I) compounds: (a) $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CuCl}_2$ and (b) Cu_2O . For the Cu($3d^{10}$) compounds the core-hole screening cannot occur in the final states. The ligand-field effect is important as an initial-state effect.

ペクトルを示す。⁷⁾ いずれも局所構造は直線2配位である。スペクトルはおもにふたつのピークを示しており、これらは $1s-4p\pi$ と $1s-4p\sigma$ の遷移に帰属できよう。理論的予測と一致して、1価銅化合物では2価銅化合物に見られたような終状態効果によるピーク分裂は観測されず、化学結合(配位)の異方性による π と σ の分裂しか観測されない。

以上のような見方で一貫してXANESの研究を行なっているのは我々だけである。⁴⁻⁷⁾ 我々の見方を支持して解釈を進めている研究者もいなくはないが、次節で議論するような配位子場の効果まで考慮している研究者はいない。なお、公平のために述べておくと、多重散乱理論に基づいて吸

収端極く近傍の計算を行なっている研究者もおり、彼らは我々の研究で明らかになってきた2価銅化合物に特有の終状態効果について否定的見解を持っている。⁸⁻¹⁰⁾ ただし、多重散乱理論に基づいていても、 $4p\pi$ の shoulder 構造が統一的に解釈されてはおらず、研究者間や化合物で見解が異なっている。ここでは余裕がないのでいちいち取り上げて反論しない。

4. 配位子場の効果

配位子場の効果を見るには、配位子は異なるが同じ価数で同じ配位構造をとる化合物で違いを見ればよい。まず、このことを図5に示した1価銅化合物で考えてみよう。 Cu_2O は $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]$ 、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CuCl}_2$ は $[\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}]$ と同じ直線構造をとっているが、結合距離は $\text{Cu}-\text{O}$ が 1.85\AA と $\text{Cu}-\text{Cl}$ の約 2.1\AA よりかなり短くなっている。スペクトルでは $4p\pi$ 性ピークの位置が 0.5 eV 以内ではほとんど一致するのに対して、 $4p\sigma$ 性ピーク(top)は Cu_2O の方が CuCl_2 より約 4 eV も高エネルギー側にシフトしている。この場合、結合距離が短くなれば反結合性が強まることで反結合性 $4p\sigma$ 軌道の準位が高くなり、 $1s-4p\sigma$ 遷移も高エネルギー側へシフトするという推論は使えない。この推論は異なる原子対の結合に関しては使えず、さらに、同じ原子対でも複数の原子と結合を作っている場合には、結合性が結合角にも大きく存在するので使えない。¹¹⁾ このシフトは、イオン結合として考えた場合、酸素(-2価)の方が塩素(-1価)より強い配位子であることと一致する。一般化すれば、 $1s-4p\sigma$ 性遷移の位置は結晶場の強さ(あるいは共有結合性を考慮すれば、配位子場や反結合性の強さ)に依存することが期待される。

一方、図4で比較できる2価化合物でも $4p\pi$ (A, B) は酸化物と塩化物でほとんど一致しているのに対し、 $4p\sigma$ (C, D) は約 5 eV もシフト

している。塩化物では吸収の立ち上がりに構造がひとつ(A)なのに対し、酸化物ではA, Bのふたつあるという大きな違いが粉末スペクトルに見られるが、偏光特性の比較からこれは塩素と酸素の結晶場の違いによることがはっきりわかるであろう。図6に異なる配位構造を持つ2価銅の塩化物系のスペクトルをならべた。⁶⁾すでに図3で示した一連の2価銅の酸化物系のスペクトルとの比較から、結晶場・配位子場の違い(正確には化学結合の違い)がかなりスペクトルを支配していることがわかる。

ところが、多くの研究者は、塩化物系と酸化物系の粉末スペクトル(図4を見よ)を比較する場合、配位子場の違いによるピークのシフトを考えず、塩化物系のA, B+C, Dの3本のピークを酸化物系のA, B, Cの3本のピークに対応させて考

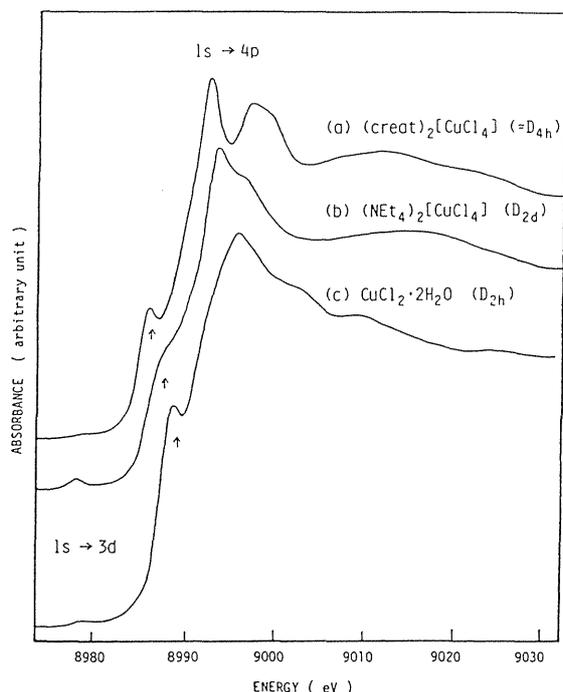


Fig. 6. Cu K-edge XANES⁶⁾ of some divalent Cu chlorides: (a) (creatinium)₂CuCl₄ with D_{4h} local [CuCl₄] structure, (b) (NEt₄)₂CuCl₄ with D_{2d} [CuCl₄] and (c) CuCl₂·2H₂O with D_{2h} [CuCl₄].

えている。そうすると、塩化物系で、Aが4 pπのS(d¹⁰)終状態, Dが4 pσのU(d⁹)終状態になることを理解できていたとしても、酸化物系のCをd⁹終状態に対応付けることになる。このような誤解があるため、XANESによる酸化物超伝導体の電子構造の研究はそれこそとんでもないことになっている。¹²⁾このような誤解が生まれた原因はいくつか考えられる。2価銅の塩化物で必ず観測される特徴的なshoulderピーク(A)は非常に有名なもので、一般にshake downピークと呼ばれている。^{6, 13)}また、図3に示した典型的な2価の酸化銅であるCuOのスペクトルでもshoulderピークはひとつのように見える。結局、shoulderピークに対するshake downという帰属だけが一人歩きし始めたため、shake downと呼ばれているものが終状態効果により分裂した4 pπ低エネルギー側のピークである(基底状態からみて、遮蔽効果によってS終状態の電子構造変化が非常に大きな場合をshake downと呼ぶのが本来の定義)ということをおまわりははっきり言わなくても済むようになったのかも知れない。

ここで価数をXANESから見積もれるかどうかについて考えてみよう。一般的に言って、束縛・準束縛遷移があるために、吸収の立ち上がるところはイオン化(連続状態)の始まる場所、すなわち、吸収端ではなく、吸収の立ち上がりは1 s - σ*性遷移に支配されていることが多い。実際、2価銅の場合でも1価銅でも、また、図1で示したB-F化合物でも、σ*ピークのシフトに応じて、吸収端の立ち上がりやスペクトルの重心がシフトしている。そして、同一原子のXANESであっても、化学結合が異なれば、1 s - 4 pσ性遷移の位置は変わる。イオン結合に限っても、4 pσ位置は結晶場の強さに敏感であり、配位構造(配位距離, 配位数, 配位対称性)や配位イオン種(イオン半径, イオン価数)に大きく存在し、すでに見てきたように5 eVもシフトすることもある。気体分子のXANESの場合には、Rydberg帯の収斂

先から吸収端が決定できるが、固体では連続状態の始まる場所を決める手だてではない。結局、XANESでスペクトルのシフトを価数と関係づけるのは、かなり短絡的な考えと言えよう。

ただし、同じ原子の組(例えば、CuとO)で結合を作っていて幾何学的構造も似ていて、しかも価数が大きく違うことが期待される場合には当然、価数の差に見合ったスペクトルのシフトが観測されてしかるべきである。しかし、そのシフトから他の系での価数を見積もることはやめたほうがよい。また、高温酸化物超伝導体のようにドーピングや置換などにより系の幾何学的構造と電子構造を少しずつ変化させていくと、微妙にスペクトルがシフトするが、これから価数の変化を見積もることなどは不可能に近い。幾何学的にも電子状態的にも局所構造が変化しており、スペクトル変化を全面的に価数変化に結びつけるのは無理がある。例えば、吸収端の立ち上がりの途中には1s-4p π 性遷移が弱く存在しており、構造変化によりその強度が少し弱まればスペクトル全体が高エネルギー側へシフトしているように見えてしまうであろう。^{4, 5)}

5. 長距離配位の効果

長距離配位の効果を見るには、長距離配位圏の構造は異なるが同じ価数で同じ局所構造を持つ化合物で違いを見ればよい。このような観点からすでにあげた化合物の構造を見直すと、(BEDT-TTF)₂CuCl₂と(creat)₂CuCl₄では、[CuCl₂]⁻、[CuCl₄]²⁻なるクロロ錯体の錯イオンが大きな有機分子カチオンの間の大きな隙間にひとつひとつ孤立して存在している。例えば、Cu-Cu間の距離で見ると、それぞれ6.68Å, 7.83Åと非常に遠距離である。そして、カチオン・アニオン間の静電相互作用はかなり弱いと考えられる。このような化合物のXANESでは、電子構造に対する最近接原子の影響だけがおもに見られると期待される。

一方、Sr₂CuO₃では[CuO₄]ユニットがコーナーの酸素を1次元的に共有して配列している。また、Cu₂Oでも、[CuO₂]ユニットが酸素を共有して格子を形成している。いずれも、[Cu-O]ユニットが孤立しているわけではなく、クロロ錯体のように単純なモデルでXANESを考えるのはあまりよくないであろう。しかし、すでに見てきたように、クロロ錯体のスペクトルも酸化物系のスペクトルも基本的な構造は、終状態効果と配位子場の効果を考えるだけで十分に理解できる。すなわち、酸化物系でも最近接原子の影響が支配的になっている。これはCu-O結合がイオニックであるためであろう。酸化物系とクロロ錯体の違いは、基本構造よりさらに微細なそれぞれのピーク形状にみられる。すなわち、クロロ錯体より酸化物系ではピークがブロードになっている。これこそが長距離配位圏からの影響と考えられる。また、4p σ ピークはクロロ錯体でもそれほどシャープではないが、これは連続状態との相互作用のためであろう。

面外偏光のスペクトルで、30eV以上の構造を見ると、(creat)₂CuCl₄ではほとんどフラットなのに対して、Sr₂CuO₃では大きな波打ちが見られる。この領域はEXAFSの領域である。Sr₂CuO₃の波打ちは1次元鎖間のCu-Cu (3.48Å) 散乱によるものであり、(creat)₂CuCl₄では面外方向にそのような強い(原子番号の大きな)散乱原子がないためにフラットになっているものと理解できる。なお、4p σ 領域とEXAFS領域の間に見られる微細構造については、少し気にかかる構造もないではないが、今のところ、ここでのアプローチから理解するのは無理である。むしろ、多重散乱理論に基づいたほうがよいであろう。

以上まとめると、周期構造(次元性)・長距離配位の違いはピークのシフトや幅の違いに効く程度で、本質的な違いを吸収端極く近傍では示さない。また、この結果は、クラスターモデルで遷移

金属化合物のXANESを近似的に考えてもよいことを示している。ただし、金属そのもののように本質的に化学結合が非局在化して広がっている系ではバンド(DOS)的に考えなければならない。

6. まとめ

正方配位している2価の銅酸化物 Sr_2CuO_3 と銅塩化物 $(\text{creat})_2\text{CuCl}_4$ の銅K吸収端XANESに観測される $1s-4p\pi$ と $1s-4p\sigma$ 遷移は、配位子から銅3dホールへの電荷移動による内殻空孔遮蔽効果により、それぞれふたつに分裂する。分裂幅は6~7eVとほとんど一定である。低エネルギー側、高エネルギー側のピークは遮蔽を受けた終状態(d^{10})と遮蔽を受けていない終状態(d^9)に対応する。一方、3dホールを持たない1価の銅酸化物 Cu_2O と銅塩化物(BEDT-TTF) $_2\text{CuCl}_2$ の $1s-4p\pi$ 、 $1s-4p\sigma$ 遷移は分裂しない。このように、2価の銅化合物における終状態効果はXPSやXANESのような内殻電子の光物性として非常に重要な現象であることが実験的に明らかになった。

酸化物系と塩化物系のXANESの比較から、 $1s-4p\pi$ 性のピークの位置はほとんど変化しないが、 $1s-4p\sigma$ 性のピークの位置は酸化物系の方が4~5eVも高エネルギー側へシフトする。これは4p σ 軌道は結合領域にあり、配位子の σ 軌道と反結合的に相互作用しており、塩素イオンより強い結晶場を与える酸素イオンの影響で4p σ 軌道がより不安定化されたためである。始状態効果として価数よりも配位子場の効果の方が、XANESを理解する上で重要な因子になることがわかった。

最近接配位圏の外の配位環境は酸化物系と塩化物系で大きく異なる。しかし、スペクトル的には配位子場の効果によるシフト以外に大きな違いは見られない。このことは長距離配位圏の影響は吸収端極く近傍のXANESに対しては大きく寄与しないことを意味している。すなわち、 $[\text{CuO}_x]$

や $[\text{CuCl}_x]$ ($x=2,4$)のような小さなクラスターモデルで $1s-4p\pi$ や $1s-4p\sigma$ 励起のような束縛・準束縛状態への遷移を考えれば、XANESをかなり理解することができることになる。

以上のような基礎的な研究の上に立って、最近、我々は酸化物超伝導体の銅周辺の電子構造の解明にXANESを応用しており、ユニークな成果も得られている。^{4, 5)}紙面の都合で、それらの紹介ができないのは残念であるが、近いうちどこかで紹介する機会を持ちたいと考えている。

最後になったが、本研究^{1, 4)}の共同研究者である東京大学理学部化学教室の近藤寛君、黒田晴雄先生、ならびに、試料作成に協力して下さった黒田研究室の諸君に感謝する。また、XANESの測定にいつもお世話になっている高エネルギー物理学研究所放射光実験施設に感謝する。

参考文献

- 1) W.H.E.Schwarz, L.Mensching, K.H.Hallmeier, and R.Szargan, Chem. Phys.82, 57 (1983)
- 2) S.Larsson, Chem.Phys.Lett.40, 362 (1976)
- 3) G.van der Laan, C.Westra, C.Haas and G.A.Sawatzky, Phys. Rev.B 23, 4369 (1981)
- 4) N.Kosugi, Y.Tokura, H.Takagi and S.Uchida, Phys.Rev.B (1990) in press
- 5) N.Kosugi, H.Kondoh, H.Tajima, and H.Kuroda, Chem.Phys.135, 149 (1989)
- 6) N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura and H. Kuroda, Chem.Phys. 91, 249 (1984) : T.Yokoyama, N.Kosugi and H.Kuroda, Chem.Phys.103, 101 (1986)
- 7) N.Kosugi, in Core-level Spectroscopy in Condensed Systems, Springer Series in Solid-State Sciences Vol.81, edited by J.Kanamori and A.Kotani (Springer, Berlin, 1988)
- 8) T.A.Smith, J.E.Penner-Hahn, M.A.Berding, S.Doniach and K.O.Hodgson, J.Am.Chem.Soc. 107, 5945 (1985)
- 9) F.W.Lytle, R.B.Gregor, and A.J.Panson, Phys. Rev.B37 (1988) 1550
- 10) G.Onori, A.Santucci, A.Scafati, M.Belli, S.Della Longa, A.Bianconi and L.Palladino, Chem. Phys.Lett.149, 289 (1988)
- 11) N.Kosugi, S.Bodeur and A.P.Hitchcock, J. Electron Spectry. (1989) in press
- 12) J.M.Tranquada, S.M.Heald, A.R.Moodenbaugh, G.Liang, and M.Croft, Nature 337, 720 (1989)
- 13) R.A.Bair and W.A.Goddard III, Phys.Rev.B 22, 2767 (1980)
- 14) N.Kosugi, H.Kondoh and H.Kuroda, J.Chem. Phys. to be published

