

軟 X 線領域 L 殻 XANES による機能性物質の キャラクタリゼーション

有谷 博文[†]・田中 庸裕*

北海道大学触媒化学研究センター ☎ 060-0811 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

*京都大学大学院工学研究科 ☎ 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

(1997 年 6 月 28 日受理)

Characterization of High Performance Materials by L-edge XANES in Soft X-ray Region

Hirofumi ARITANI and Tsunehiro TANAKA

Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 060-0811

*Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

(Received June 28, 1997)

The studies on L-edge XANES spectra of Mo, Ni and Cu species are reviewed. In case of Mo L₃-edge XANES, a white line of the spectrum is assigned to the electron transition mainly from Mo 2*p* to Mo 4*d*. Therefore, the split of white line is interpreted to be the split of vacant *d* orbitals of hexavalent molybdenum ions. This simple interpretation of XANES spectrum allows to characterize the molybdate species on MgO, Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂. On the other hand, the works on 3*d* transition metals such as Ni and Cu are not abundant and the interpretation of the spectra is not simple. The reason is that the absorption phenomenon includes the interaction between core electrons and partially filled 3*d* orbitals, which arises many kinds of transitions other than the simple 2*p*-3*d* transition. However, the spectra of some Ni and Cu complexes are simulated by theoretical calculations. In case of Cu oxide complexes, *d*-holes are discussed relating to the superconductivity.

1. はじめに

担持触媒などの機能性表面上に存在する表面種の電子状態、構造についての X 線吸収スペクトルを用いたキャラクタリゼーションの研究は、年々その数が増加している。世界各地でのシンクロトロン放射光の施設が充実したことが一つの原因であるが今一つはスペクトルそれ自身が X 線を吸収する原子の近傍の情報をもたらす、かつ、その情報が定量的であるということであろう。X 線吸収スペクトルのうち EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) は得られる情報が近傍原子の種類、距離、配位数と 1 次元の動径分布関数に相当するものであるから専門家でなくともその解釈は容易であり、したがって多くの研究例が見いだされる^{1, 2)}。一方 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) の解釈は各論的になりやすく得られる情報が明確でないため³⁾、研究の数も EXAFS のそれに比べると多くない^{4), 5)}。

一般に XANES と呼ばれる領域は鋭い X 線吸収の立

ち上がり (吸収端, absorption edge) 前約 10 eV から吸収端後約 50 eV の領域をいう。L 殻吸収端 XANES の中で L₁ 殻吸収端 XANES は 2*s* 電子の励起による吸収であり、1*s* 電子の励起による K 殻吸収端 XANES と同じように考えられる。これに対し、L₂, L₃ 殻吸収端 XANES はそれぞれ 2*p*_{1/2}, 2*p*_{3/2} 電子の励起である。したがって、L₂, L₃ 殻吸収端 XANES は *d* 軌道に空きがある時には吸収端付近に white line と呼ばれる大きく鋭い吸収をもつ。この吸収が white line と呼ばれるのは、初期の頃、X 線吸収スペクトルは写真フィルムを用いて測定され、この部分の吸収はあまり黒化せず白い線となって現れたことに由来している。white line が非常に大きな吸収を示すことについては、はっきりとはわかっていないが、一般にこの吸収は内殻から高密度状態にある空準位への、atomic like な電子双極子遷移によるためといわれている⁶⁾。L₂, L₃ 殻吸収端 XANES において white line はそれぞれ 2*p*_{1/2}→*d*_{3/2} への遷移と 2*p*_{3/2}→*d*_{3/2}, *d*_{5/2} への遷移に帰属することができる。したがって 5*d* 軌道に空きのない Au の L₃ 殻吸収端 XANES には white line は現れず、*d* 軌道の空きが大きいものは white line は大きく現

[†] 現所属 京都工芸繊維大学工学部 ☎ 606-8558 京都府京都市松ヶ崎御所海道町

れる。Ptのように5*d*軌道がスピン角運動量の影響を受け $d_{5/2}$ と $d_{3/2}$ に分裂する場合は L_2 と L_3 でスペクトルの形が異なるが、*d*軌道の電子状態を反映していることに変わりはない。これらのL殻吸収が5 keVから20 keVあたりに現れる、希土類、貴金属のwhite lineとその周辺の吸収はその解釈も含め興味深いものであるが⁹⁾、紙数の都合もあり、ここでは、一般に軟X線と呼ばれている比較的低エネルギー（概ね5 keV程度まで）にL殻吸収をもつ3*d*、4*d*系列の金属種のXANESについて記すことにする。

2. 軟X線を用いたL殻XANES

軟X線領域の光はほとんどの原子に対して質量吸収係数が大きいことから空気中の透過を避ける必要があるため、実験は主に真空中で行われる。また同じ理由で透過法による測定も難しく、多くは特性X線強度を測定する蛍光法あるいはオージェ電子を中心とした放出電子を検出する電子収量法といった方法が用いられる。電子収量法に関しては、放出される電子の脱出深度の範囲での構造の情報が得られることから、表面近傍の構造解析に便利と言える。現在日本では、物質構造科学研究所放射光研究施設(KEK-PF)のBL-4CやBL-11B、分子科学研究所極端紫外光実験施設のBL-7Aなどの実験ステーションを中心に測定が行われており、主に表面構造に関する研究に広く用いられている⁹⁾。

XANESで観測される鋭いピークをもった吸収（いわゆる“white line”）は、上記のように内殻から高密度状態にある空準位へのatomic likeな電子双極子遷移によるものと帰属される。 L_1 ～ L_3 の三つの吸収端のうち、最も低エネルギー側に位置する L_3 吸収は、 $2p_{3/2}$ から主として最外殻の*d*軌道への電子遷移に帰属できる⁸⁾。これは選択律から $\Delta l = \pm 1$ （*l*は方位量子数）が許容となるため、 $2p$ 軌道からの場合は空軌道を含み外殻の*s*および*d*軌道への遷移が許容となるが、後で述べるモリブデン(Mo^{6+})を例にとると5*s*への遷移確率は4*d*の50分の1と非常に小さく⁹⁾、ほぼ無視できるためである。したがって、 L_3 吸収端スペクトルは配位子場を含んだ*d*軌道の情報を直接反映したものと考えることができる。なお、 L_2 殻では L_3 殻とほぼ同様に考えられそうであるが、上記で述べたような $2p_{1/2}$ から $nd_{3/2}$ が禁制となる違いのほか、強度比異常など¹⁰⁾いくつかの影響を受けるため、単純に比べることは危険である。また L_1 殻は2*s*電子からの励起となるためK殻と同様の情報が得られるが、強度が非常に弱いため軟X線領域では一般に解析には用いられない。さて、軟X線を用いたL殻吸収端付近のスペクトルは高エネルギーの場合と異なり

EXAFSなどの多重散乱に基づく振動波形はほとんど観測されない。よって、L殻XANESの情報を抽出することにより、K殻吸収端で観測されるいわゆるpre-edge peak（1*s*→4*d*遷移）に比べ高分解能かつ明確な最外殻の*d*軌道情報を得ることが可能である。硬X線のXANESでしばしば行われるようなdeconvolution¹¹⁾を行わなくても、原子価や周辺構造の対称性などある程度評価することができる。

等価な6つの酸素と結合した O_h 構造の3*d*金属酸化物を考えた場合、金属側の3*d*軌道は配位子の2*p*軌道と相互作用し t_{2g} および e_g に分裂する。この分子軌道において、rutile型 TiO_2 などに代表される d^0 金属イオン(Ti^{4+})では低準位の結合性軌道に全て電子が埋まり、反結合性の $t_{2g}(\pi^*) \cdot e_g(\sigma^*)$ が空の軌道となる。したがって L_3 -XANESのwhite lineは $2p_{3/2}$ からこれらの非占有軌道への電子遷移と帰属することができる。一方、金属イオンが*d*電子を含む場合、例えばNiO(Ni^{2+} , d^8)では、反結合性3*d*軌道に電子が入り込むためスペクトルは複雑になる。結果として L_3 -XANESは $2p_{3/2}$ から3*d*の $e_g(\sigma^*)$ および4*s*由来の $a_{1g}(\sigma^*)$ への遷移がスペクトルに反映される¹²⁾。

3. モリブデンL殻XANES

一般にモリブデン酸化物は、Mo-Mo間の相互作用のために軸対称かつ等価な八面体局所構造をとらない。例えば、モリブデンの最も安定な単独酸化物である MoO_3 は、Moと6個の酸素との結合による MoO_6 ユニットが二稜二頂点を共有した層状構造を有し、その中のモリブデンは6個の酸素との間に歪んだ八面体構造をとっている。また、ポリモリブデン酸イオンではこの八面体の歪みがさらに顕著となる。そのため⁹⁹Mo-NMRでは線幅の広がりにより構造がほとんど観測できなくなる。したがって、これらのモリブデン周辺の局所構造解析はラマン分光法やXANESなどある程度限られた手段で試みられている。その中で、L殻XANESは最近登場した新たな手法として注目される。これは対称性からのずれが直接4*d*軌道の分裂に反映されるためで、比較的高い分解能を有するL殻XANESの特徴が生かせることによる。

さて、L殻XANESのモリブデンへの応用は、1986年に出されたBartのXANESに関する総説¹³⁾にもまだ触れていない。本格的な応用は、Hedmanら¹⁴⁾の研究を機に広まったと思われる。彼らは従来のK殻XAFSによる酸素系の構造解析にL殻XANESを加えたものであるが、その始めとしてニトロゲナーゼ機能を有するFeMo補因子(cofactor)の局所構造解析にMo-L殻XANESを用いた。その結果、Moは MoS_3O_3 のように酸

素・硫黄の両方と結合しており、この構造は酸化還元状態によらず安定な構造を有することを見いだした¹³⁾。この単位構造の詳細については後の研究で修正が加えられているが¹⁴⁾、Mo L 殻 XANES の有用性について一石を投じたものとして特記される。その後、George らの研究¹⁵⁾で、様々な価数を有するモリブデンを含む固体および酵素の局所構造と L 殻 XANES スペクトルとの関連性が報告されている。彼らの研究では配位子と吸収端エネルギーの関係のほか、明確な結論を得ていないものの、スペクトルの二次微分を用いて $4d$ 軌道の分裂を見積もり、Mo 周辺の幾何学的構造について論じている。同様な研究はほぼ同時期に Evans ら¹⁶⁾によっても報告された。

Bare ら¹⁷⁾は MoO_3/MgO の研究において、 Mo^{6+} の構造解析に L 殻 XANES を系統的に応用した。まず四面体・八面体構造を有する構造既知試料の XANES スペクトルの二次微分より white line の分裂エネルギーを算出し、その値が d バンドのエネルギー差と対応することを示した上で、これを担持モリブデンの構造の検討に応用した。その結果、873 K 脱水処理後の Mo の構造は担持量 15 wt% 以下で八面体構造、これより高濃度で四面体が混在することを明らかにした。さらに低担持量の場合の

八面体構造は水吸着により可逆的に四面体構造となることを示している。この一連の研究^{17), 18)}は、従来の MgO への Mo の混入による MgMoO_4 相生成をさらに発展させ、水脱離による表面モリブデンの構造変化について新たな知見を与えた。それとともに、 L_3 -XANES を用いた構造決定の手法を明確化したことが注目される。

スペクトルの解釈の実際的な例として、Fig. 1 に 6 価のモリブデンを有する種々の試料の L_3 殻 XANES スペクトルを示した。MoO₃ と $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ は歪んだ O_h の、ポリ酸である AHM と PMA はさらに歪みの大きい (C_{2v} に比較的近い) O_h の MoO_6 ユニットを、 Na_2MoO_4 と MgMoO_4 は T_d の MoO_4 ユニットを有している。いずれの場合でも XANES では white line が大なり小なり分裂していることがわかる。四面体 T_d 構造では $4d$ は e および t_2 の分裂が反映されるため、 t_2 に帰属される高エネルギー側の white line の強度が相対的に大となる。逆に八面体の O_h 構造では $4d$ の分裂は t_{2g} および e_g となるため強度の相対比は T_d の場合の逆となる。さらにこの分裂した white line のエネルギー差を見積るためスペクトルの二次微分をとりその極小値を求めた。結果を Table 1 に示す。 T_d の場合で 2.2~2.4 eV、 O_h の場合 2.9~3.4 eV となっており、これらは先述の Bare らの研究などと

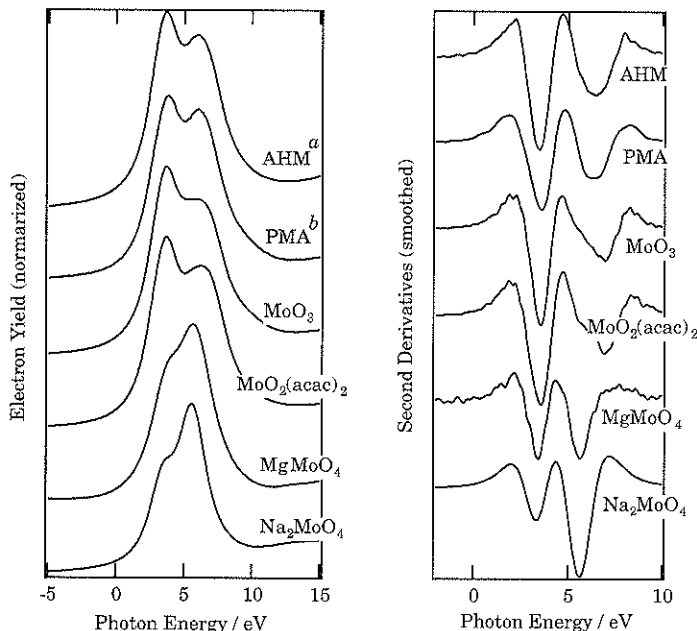


Fig. 1 Mo L_3 -edge XANES spectra of various hexavalent molybdenum compounds. The left hand side spectra are the second derivative ones. Energy offset is taken to be 2520.6 eV. AHM^a stands for ammonium heptamolybdate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. PMA^b stands for phosphomolybdic acid; $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

も概ね一致している。一方、同じ O_h でも対称性からの歪みの大きい AHM や PMA では歪みの小さい MoO_3 や $MoO_2(acac)_2$ と比べ、エネルギー差が小さいこともわかる。

Fig. 2 に 6 配位モリブデンイオンの $4d$ 軌道の分裂の様子を示す。無機化学の復習になるが、結晶場により擾動を受けた金属イオン d 軌道の分裂の様子を、各軌道の準位のエネルギー差を比例して表したものである。 Mo^{6+} の周りに 6 個の負の点電荷を置いた Hamiltonian を解いた。種々の八面体構造における $Mo-O_6$ 分子軌道での $4d$ の分裂も、これを反映したものと考えられる。ここでは、理想的八面体 O_h からのずれと t_{2g} ($d_{xy} \cdot d_{xz} \cdot$

Table 1 Peak positions and energy gap obtained from the second derivative spectra.

sample	local structure	peak energy ^a / eV		energy gap of splitting/eV
Na_2MoO_4	T_d	3.5	5.7	2.4
$MgMoO_4$	T_d	3.6	5.8	2.2
AHM	$O_h(\text{nearly } C_{2v})$	3.5	6.4	2.9
PMA	$O_h(\text{nearly } C_{2v})$	3.6	6.4	2.8
MoO_3	$O_h(\text{distorted})$	3.6	7.0	3.4
$MoO_2(acac)_2$	$O_h(\text{distorted})$	3.6	6.9	3.3
MoO_2	O_h	1.4	3.8	2.4
MoS_2	D_{3h}	1.7		—
$Mo(\text{metal})$		0.0		—

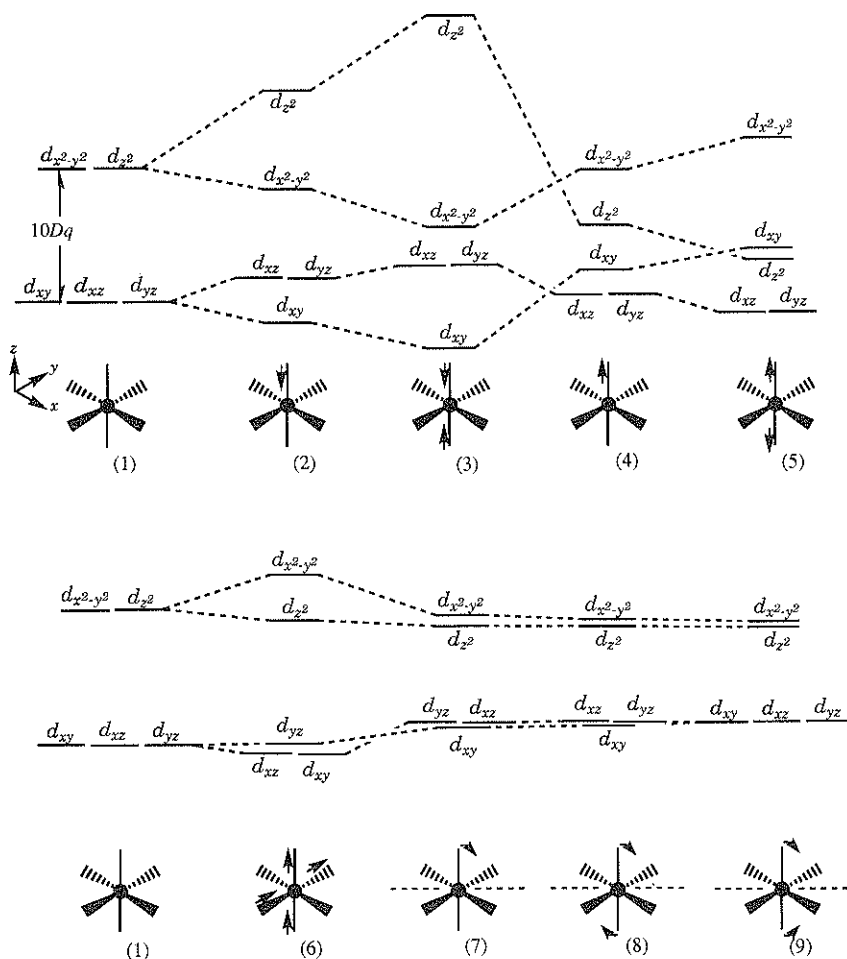


Fig. 2 Crystal field splitting of d orbitals of metal cation (d^0) in six-fold coordination. (2)~(6): the distance(s) between negative charge(s) and the central cation are changed by 15% toward the direction marked by arrow(s). (7)~(9): the Z -axis is rotated by 15° . The orbitals are the mixture of several d orbitals and the nomenclature express the main composition.

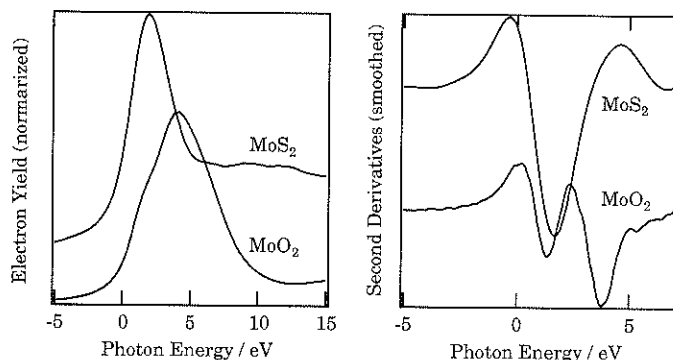


Fig. 3 Mo L_3 -edge XANES spectra (right) and the second derivative spectra (left) of MoO_2 and MoS_2 .

d_{yz} および e_g ($d_{x^2-y^2} \cdot d_{z^2}$) 内での軌道の分裂との関係に着目していただきたい。Z 軸上の結合の距離が変化することにより、 e_g 側の d_{z^2} 成分、および t_{2g} 側の $d_{xy} \cdot d_{yz}$ 成分がそれぞれ他と分裂し、Fig. 2 (2) ~ (5) のように準位の広がりを示す。しかし中心金属だけが YZ 方向に動いた (6) の場合、結合距離の違いに対して $t_{2g} \cdot e_g$ 各軌道内の分裂は相対的に小さい。さらに、Z 軸の結合を XY 方向に回転させた (6) ~ (9) の場合を見ると、 t_{2g} および e_g 各軌道内での分裂は非常に小さいものとなる。それに加え、 O_h の場合と比べ t_{2g} と e_g の間のエネルギー差を縮小していることがわかる。これらの特徴をもとに、 MoO_3 と AHM のスペクトルの比較について考えると以下のことが推察される。 MoO_3 では、 Mo-O_h 局所構造上において Fig. 2 における (6) と (9) の影響を大きく受けている。一方 AHM では Mo-O_h の局所構造が各 Mo 原子によって異なるが、 MoO_3 と同様にほとんど (6) と (9) の影響で近似することができる。しかしその影響の寄与の大きさは、 MoO_3 で (6) > (9) であるのに対して、歪みのはるかに大きい AHM では明らかに (6) < (9) と言える。そこで両試料の XANES を比べると、 t_{2g} と e_g の間のエネルギー差が AHM では MoO_3 よりも小さいのに加え、特に高エネルギー側 (すなわち e_g) の white line の線幅の狭まりが同時に起こっている。この結果は先の d の結晶場分裂から Fig. 2 (6) による影響が MoO_3 > AHM であるために e_g の広がりをそのまま反映したものと解釈することができる。

次に、4 価の Mo の XANES の例を Fig. 3 に示した。まず、4 価の Mo イオンでは 6 価の場合と比べ、 $2p$ 電子の結合エネルギーの低下が起こるために吸収端位置は低エネルギー側にシフトする。これは XPS や XANES 等に見られる化学シフトである⁹⁾。 MoO_2 (rutile 構造) は僅かな歪みをもつが概ね等価な 6 つの酸素と結合した

O_h 構造を有するため、 $t_{2g} \cdot e_g$ の分裂が起こる。さらに 6 価の場合に対して低準位側の t_{2g} に 2 電子が入り込むために、遷移確率の減少すなわち低エネルギー側の white line の強度低下が観測される。実際、 MoO_2 のスペクトルでは低エネルギー側はほとんど shoulder peak のようになっている。しかしスペクトルの二次微分では明らかに 2 つのピークが認められ、そのエネルギー差は 6 価のそれよりも小さい値となる。一方、 MoS_2 はプリズム型構造を有し、Mo から見た局所構造は大きく歪んだ MoS_6 八面体となる¹⁹⁾。この $4d$ の分裂は MoO_2 とは大きく異なっており、Mo と 6 つの S との間では分裂した t_{2g} と e_g が互いに重なり合って準位が近接し、一つのまとまった軌道のように示される。加えて 2 電子が最も低い準位の d_{z^2} (e_g) 軌道に入り込んだ状態となる²¹⁾。 MoS_2 では金属のように d バンドを形成しているものと考えられる。このような原因から MoS_2 の XANES では Fig. 3 のように 1 本の white line となる。 MoO_2 と MoS_2 の間で吸収端のエネルギーに若干の差が見られる (Table 1) のは、このような $4d$ の結晶場分裂の有無に起因すると考えられる。実際には Mo^{4+} の XANES の解釈にはこれらのほか多くの効果を考慮しなくてはならないが、概ね以上のようことが説明できる。

これらの構造既知試料の XANES をふまえ、Aritani ら²⁰⁾は全電子収量法による L_3 殻 XANES を $\text{Mo}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 複合酸化物の表面近傍モリブデンの構造解析に応用した。その結果、酸化状態の複合酸化物では大半が MgMoO_4 に基づく四面体構造が占めるが、 $x=0.6$ 以上の Mo 高濃度のときにポリ酸による八面体構造の生成を認めた。この高濃度試料は還元状態でオレフィンのメタセシス活性を発現することが明らかとされている²²⁾。この還元状態では、四面体構造に混ざって MoO_2 還元相が生成していることが L_3 -XANES から示唆された。K 殻

XAFS では大部分のモリブデンは MoO_3 還元相であるという結論が出されている²³⁾が、L 殻 XANES が表面に比較的敏感であることを考えると、表面近傍では MoO_3 の存在比がバルクに比べ低いことが示唆された。結論として、露出する MoO_3 微粒子がメタセシス活性種であることを見だしている^{20, 23)}。

担持モリブデン系の構造解析が最近、Hu ら²⁴⁾によって報告された。 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 などの各担体に担持した低濃度または高濃度のモリブデンを L_3 殻 XANES と Raman から構造を追跡したもので、これは担持モリブデン系触媒に広く応用できる方法と考えられる。彼らはまず、担体の PZC (point of zero charge) の大きい Al_2O_3 や TiO_2 、 ZrO_2 担体ではモリブデン低担持で MoO_4^{2-} 四面体が生成するが、PZC の低い場合および高担持ではどの担体でも $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ や $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ などのポリ酸に基づく八面体構造を生成することを確認している。これらの結果は、紫外可視分光²⁵⁾や K 殻 XAFS²⁶⁾などでこれまでに報告されているものを支持するが、彼らはさらに各試料の加熱脱水処理後の構造を調べた。その結果、低担持試料ではほとんどの担体の場合で脱水により T_d 構造が生成することがわかり、さらに高担持でも Al_2O_3 や ZrO_2 担体では同様に T_d の混在が脱水後に生じることを示唆している。これらの結果は先の Bare らの研究をさらに進めたもので、担持モリブデンの局所構造が測定条件によって容易に変化し得ることを示したものである。同時に、 L_3 殻 XANES と他の分光法との組み合わせによる構造解析の代用的な例として考えることができる。

以上のように、L 殻 XANES による構造解析にはまだ始まったばかりでモリブデン以外の遷移金属を扱ったものは現在報告されていない。しかしながら、配位環境の情報を直接的に与える新規な手法として、今後の応用の広がり期待される。

4. ニッケル、銅 L 殻 XANES

Ni の L 殻 XANES も現在まで応用例がそう多いとは言えず、例えば触媒系などで構造解析に応用し決定的な結論を導いた研究例はない。Ni など最外殻の d 軌道に電子を含む遷移金属ではスペクトルの解釈が d^0 金属イオンの場合ほど容易でないことから、XANES の解釈についての検討、特に、理論計算を使ってシミュレーションすることを目的とした研究が行われているだけと言っても過言ではない。その中で、スピン軌道相互作用などを考慮に含めた“ligand field multiplet model”と呼ばれるモデル計算は多くの系でスペクトルにより再現性を示すことが報告されている²⁷⁾。一方で、共鳴発光分光や共鳴光電子分光、XMCD などによって得た XANES デー

タを解釈するための理論的研究は現在進められている段階にある。このような研究の中で、Ti 以降の 3d 遷移金属イオンについて、種々の原子価での T_d および O_h における $\text{L}_{2,3}$ 殻 XANES のシミュレーションを *ab initio* 計算により行った van der Laan と Kirkman の研究²⁸⁾は、今後のスペクトルの解釈への応用に使えるものとして注目される。

NiO は Li^+ イオンの固溶により格子欠陥が生じやすいため導電性が増加し、その増加率は Li の濃度と比例する²⁹⁾ことが古くから知られている。同時に、いわゆる原子価制御による Ni^{3+} の生成を引き起こす。これらの現象を利用し、L 殻 XANES のシミュレーションが Sawatzky らのグループから報告され、hole character とそれに伴う Ni 配位環境の変化と XANES の帰属について言及されている³⁰⁾。さらに Ni (II) oxalate と K_2Ni (II) dithio-oxalate を使った高スピン・低スピン錯体のスペクトルの違いを、10 D_q を変化させシミュレーションした例も報告されている³¹⁾。一方で、Ni の L 殻 XANES による評価について、局所構造の対称性には敏感であるが電子構造には比較的鈍感であるとも言われている³²⁾。

このように Ni の L 殻 XANES の解釈、特に、Ni イオンの原子価の判断、については未だ混沌としており、実際の物質の同定のための研究は先送りといった段階である。

一方、銅の L 殻 XANES に関しては高温酸化物超伝導体と関わってくるため、比較的多くの研究例がある。 $\text{Bi}_2\text{-Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は超伝導体であることが知られているが、これらの物質が超伝導性を示すのは Cu の 3d 軌道又は O の 2p 軌道に空きがあることに起因するものと考えられている。これら銅酸化物系超伝導物質の $\text{CuL}_{2,3}$ L_3 殻吸収端 XANES と O の K 殻吸収端 XANES を解析した結果、Cu の 3d 軌道よりも O の 2p 軌道の方が空準位密度が大きいということが明らかとなっている^{33, 34)}。さらに $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ では Cu の周りに 4 つの酸素原子が配位した平面四角形の構造をしていることから、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_8$ の単結晶について偏光 X 線を用いた $\text{CuL}_{3,2}$ 殻吸収端 XANES を測定し、3d 軌道の空きについて詳しく解析されている。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の Cu L_3 殻吸収端 XANES には偏光依存性があらわれ、3 $d_{x^2-y^2}$ と 3 d_{z^2} への電子遷移により white line が見られた。white line の面積から Cu の 3d 軌道の空きは主に 3 $d_{x^2-y^2}$ にあるが 3 d_{z^2} にも約 5% の空きがあると結論された^{35, 36)}。Nakai らはこの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ と半導体物質である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_8$ の Cu L_3 殻吸収端 XANES を比較し、3 d_{z^2} の空準位から寄与する white line は超伝導体物質の方がはるかに小さいことを示し、この吸収が超伝導性と関係していることを報告している³⁷⁾。

5. お わ り に

軟 X 線の L 殻 XANES に関する研究をいくつか紹介したが、可能性を秘めているにもかかわらずその研究例は多くない。L 殻 XANES そのものの研究も重要であるとともにもっと多種多数のスペクトルを測定し、データの蓄積とその応用が広がることを期待するものである。

謝 辞

本稿を書くにあたり山崎民雄氏(京大院工, 現在 NEC)に結晶場の計算を依頼した。初井宇記氏(分子研)には Ni L 殻 XANES についての助言をいただいた。

文 献

- 1) J.C.J. Bart: *Adv. Catal.* **35**, 1 (1987).
- 2) J. Evans: "Catalysis Specialist Periodical Report", ed. by G.C. Bond and G. Webb (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989) Vol. 8, p. 1.
- 3) "X-Ray Absorption", ed. by D.C. Coningsberger and R. Prins (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- 4) J.C.J. Bart: *Adv. Catal.* **34**, 203 (1986).
- 5) "X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces", ed. by Y. Iwasawa (World Scientific, Singapore, 1996).
- 6) Y. Cauchois and N.F. Mott: *Philos. Mag.* **40**, 1260 (1949); S.W. Gupta and B.D. Padalia: *J. Phys. F* **1**, L 16 (1971).
- 7) 宇田川康夫編: "X 線吸収微細構造" (学会出版センター, 1993); 島田広道: *触媒* **36**, 348 (1994).
- 8) M. Brown, R.E. Pierls and E.A. Stern: *Phys. Rev. B* **15**, 738 (1977).
- 9) B.K. Teo and P.A. Lee: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979).
- 10) F.M.F. de Groot: *Physica B* **208/209**, 15 (1995).
- 11) 田中庸裕: *触媒* **36**, 41 (1994).
- 12) J. Elp, B.G. Searle, G.A. Sawatzky and M. Sacchi: *Solid State Commun.* **80**, 67 (1991).
- 13) B. Hedman, P. Frank, S.F. Gheller, A.L. Roe, W.E. Newton and K.O. Hodgson: *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3798 (1988).
- 14) H.I. Liu, A. Filipponi, N. Gavini, B.K. Burgess, B. Hedman, A. D. Cicco, C.R. Natoli and K.O. Hodgson: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2418 (1994).
- 15) G.N. George, W.E. Cleland Jr., J.H. Enemark, B.E. Smith, C.A. Kipke, S.A. Roberts and S.P. Cramer: *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2541 (1990).
- 16) J. Evans and F.W. Mosselmans: *J. Phys. Chem.* **95**, 9673 (1991).
- 17) S.R. Bare, G.E. Mitchell, J.J. Maj, G.E. Vrieland and J.L. Gland: *J. Phys. Chem.* **97**, 6048 (1993).
- 18) S.-C. Chang, M.A. Leugers and S.R. Bare: *J. Phys. Chem.* **96**, 10358 (1992).
- 19) A.B. Anderson, Y. Kim, D.W. Ewing, R.K. Grasselli and M. Tenhover: *Surf. Sci.* **134**, 237 (1983).
- 20) H. Aritani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, K. Eda, N. Sotani, M. Kudo and S. Hasegawa: *J. Phys. Chem.* **100**, 19495 (1996).
- 21) J. Gopalakrishnan and A. Manthiram: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 668 (1981); J.B. Goodenough: "4th Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum" (Climax Molybdenum Co., London, 1982); T. Hughbanks and R. Hoffmann: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1150 (1983).
- 22) S. Hasegawa, T. Tanaka, M. Kudo, H. Mamada, H. Hattori and S. Yoshida: *Catal. Lett.* **12**, 255 (1992).
- 23) H. Aritani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, M. Kudo and S. Hasegawa: *J. Phys. Chem.* **100**, 5440 (1996).
- 24) H. Hu, I.E. Wachs and S.R. Bare: *J. Phys. Chem.* **99**, 10897 (1995).
- 25) M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin and D. Masure: *J. Catal.* **119**, 400 (1989).
- 26) H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, N. Kosugi and H. Kuroda: *J. Catal.* **138**, 746 (1992).
- 27) F.M.F. de Groot: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994).
- 28) G. van der Laan and I.W. Kirkman: *J. Phys. Condens. Matter.* **4**, 4189 (1992).
- 29) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman and F.C. Romeyn: *Chem. Weckblad* **44**, 705 (1948); 河口武夫: "半導体の化学" (丸善, 1974).
- 30) P. Kuipper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky and H. Verweij: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 221 (1989); J. van Elp, B.G. Searle, G.A. Sawatzky and M. Sacchi: *Solid State Commun.* **80**, 67 (1991).
- 31) G. van der Laan, B.T. Thole and G.A. Sawatzky: *Phys. Rev. B* **37**, 6587 (1988).
- 32) 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); M.J. Ashcroft, D. Collison, C.D. Garner, J.F.W. Mosselmans, E. Pidcock and N.A. Young: *Physica B* **208/209**, 725 (1995).
- 33) C.F.J. Fipse, G. van der Laan, A.L. Johnson and K. Kadowaki: *Phys. Rev. B* **42**, 1997 (1990).
- 34) D.D. Sarma, O. Strebel, C. Simmons, U. Neukin, G. Kaindl, R. Hoppe and H.P. Müller: *Phys. Rev. B* **37**, 9784 (1988).
- 35) A. Bianconi, P. Castrucci, A. Fabrizi, M. Pompa, A.M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida and G. Caletani: "Earlier and Recent Aspects of Superconductivity", ed. by K.A. Müller and J.G. Bednorz (Springer, Berlin, 1989) p. 407.
- 36) M. Abbate, M. Sacchi, J.J. Wunk, L.W.M. Schreurs, Y.S. Wang, R. Lof and J.C. Fuggle: *Phys. Rev. B* **42**, 7914 (1990).
- 37) S. Nakai, K. Matsuda, A. Kamata, K. Noguchi, H. Ishii, I. Shiozaki and H. Arai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Supple. 32-2, 602 (1993).