

遷移金属錯体における遷移金属イオンの硫黄配位数制御による 電荷移動効果の検証

Hybridization effects of transition metal complexes probed by soft X-ray absorption spectroscopy

山神 光平^a, 河野 雅博^b, 山中 恵介^c, 吉成 信人^b, 今野 巧^b, 関山 明^a
Kohei Yamagami^a, Masahiro Kouno^b, Nobuto Yoshinari^a, Takumi Konno^b, Akira Sekiyama^a

^a大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b大阪大学理学研究科, ^c立命館大学 SR Center

^aGraduate School of Engineering Science, Osaka University

^bGraduate School of Science, Osaka University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: kyamagami@decima.mp.es.osaka-u.ac.jp

硫黄架橋した Ni 錯体の硫黄配位数依存性を Ni L 端 XAS を用いて調べた。その結果、試料の取り扱いによって吸収スペクトルの形状が異なることが判明し、硫黄の配位数によって混成効果の強さが変化し、電子描像が異なることをクラスターモデルによるスペクトル計算との比較で明らかになった。

We have performed the Ni L-edge XAS for sulfur-bridged Ni complexes to investigate the sulfur coordination number dependence of the hybridization effects. We reveal that Ni L-edge XAS spectra were changed with the treatment of the samples and the description of electronic states in Ni ions were determined by the degree of the hybridization strength between the Ni 3d and S 3p orbitals comparison with the spectral simulation under the cluster model.

Keywords: Ni-Rh complexes, Ni L_{2,3}-XAS, charge transfer effects

背景と研究目的

硫黄架橋した Ni-Rh 錯体 $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_n$ ($\text{apt} = 3\text{-aminopropanethiolate}$) は反応条件を変えることで結晶構造解析などから HS-Ni²⁺ ($n = 2$)、LS-Ni³⁺ ($n = 3$)、LS-Ni⁴⁺ ($n = 4$) の有する錯体の結晶化に成功している。これまで、SR Center BL-10, 11 において多結晶様試料に対し、Ni L 端、Rh L₃ 端、S K 端 XAS 測定 (課題番号 R1545, S16006) を行った。その結果、酸化還元金属中心は Ni イオンであり、S との強い電荷移動効果があることを見出した。次に固体バルクにおける Ni イオンの酸化状態を知るため、Ni K 端 XANES 測定を SR Center BL-3 で Ni³⁺ 錯体と Ni⁴⁺ 錯体に対して行った (課題番号: S16006)。その結果、XANES スペクトルの形状は変化しないが、Ni⁴⁺ 錯体は Ni³⁺ 錯体と比べて全体におよそ 600 meV 高エネルギーシフトした。しかし、Ni⁴⁺ 錯体の Ni L 端 XAS スペクトルにおいては Ni³⁺ 錯体のそれと明確な差異が見られておらず、これが試料取扱に問題があった可能性が測定後に判明した。

そこで、本課題で Ni⁴⁺ 錯体の扱いを慎重に行ったうえで本質的な Ni L 端 XAS スペクトルを得て Ni イオン電子状態の系統的な差異を明らかにする。さらに、加熱前後のニッケル三価錯体 (2) に対する Ni L 端 XAS 測定を行い、単結晶 X 線構造解析で示唆されているヤーンテラー歪みによるニッケルの d 軌道分裂の分光学的に評価を行う。一方でこれまでの取り組みで局所的な電子描像で記述できる有機配位子 D-penicillamine (D-pen) [1] を用いた Ni²⁺ 錯体 $[\text{Ni}\{\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2\}]$ の XAS スペクトルと比較することで、硫黄配位数によって軌道混成の様子が変化するかを観測する。

実験

多結晶様試料に対して Ni L_{2,3} 端 XAS 測定を SR Center BL-11 で室温に対して行った。バルク結晶試料を導電性テープ上にまぶし、スコッチテープを用いて余分な量を取り除くことで多結晶様試料を実現させている。全電子収量法 (TEY)、部分電子収量法 (PEY)、部分蛍光収量法 (PFY) の同時測定

を行い、測定場所依存性、X線照射時間依存性が見られなかったことから錯体本来のスペクトルが得られていることを確認した。PEYにおける吸収スペクトルを詳細に解析した。

結果および考察

図1にPEYにおけるNi L_{2,3}端XASスペクトルを示す。結晶を砕かずに取り扱った結果、L_{2,3}端ともに、多重項構造を反映した吸収スペクトルの獲得に成功した。また、その構造は錯体によってそれぞれ異なっているため、違いのNiイオンの電子状態は異なることを示している。[Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)_n]では明瞭に観測されているサテライト構造が[Ni{Au₂(dppe)(D-pen)₂}]では見られないことから、硫黄の配位数によってNiイオンの電子描像が変化していると考えられる。そこで、正八面体配位環境における[NiS₆]¹⁰-クラスターに対するスペクトル計算(Xtls[2]を仕様)を行った結果を図2に示す。Ni 3d軌道とS 3p軌道の混成強度を示す(*pdσ*)が[Ni{Au₂(dppe)(D-pen)₂}]では非常に小さいことから、Niイオンは局在性が強いことを示している。一方で、[Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)₂]は大きく、メインピークからおおよそ6 eVに見られるサテライト構造の裾を再現できていることから、混成が非常に強いことが判明した。

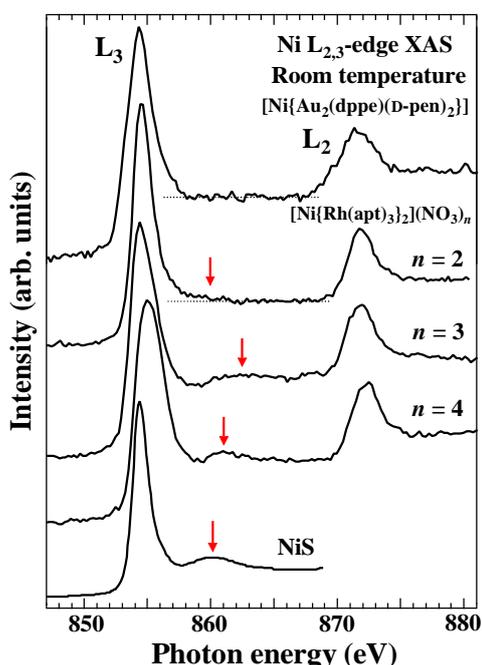


図1 PEYにおける[Ni{Rh(ap₃)₂}(NO₃)_n]と[Ni{Au₂(dppe)(D-pen)₂}]のNi L_{2,3}端XASスペクトル

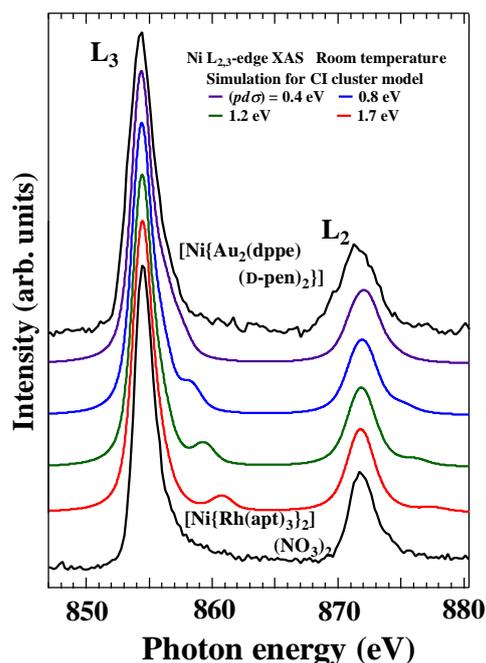


図2 [NiS₆]¹⁰-クラスターに対するスペクトル計算との比較

参考文献

- [1] K. Yamagami, *et. al.* Local 3d Electronic Structures of Co-Au Multinuclear Complexes with Medicinal Molecules Probed by Soft X-ray Absorption, arXiv:1603.04590 (2016).
 [2] A. Tanaka, T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は錯体化学会第68回討論会と2018年度日本物理学会春大会で発表予定である。
- ・本研究成果は学術論文として投稿予定である。