

Ag⁺ XANES の起源と結合情報

宮本剛志¹・○朝倉清高¹・内藤俊雄²・北島義典³

北大触媒セ¹、北大院理²、物構研³

札幌市北区北21条西10丁目 mymt@cat.hokudai.ac.jp

1. はじめに

Ag 化合物は Ag⁺ イオンで存在し、還元性が高かったり、イオン伝導を持っていたり、興味深い物性を示す。その L_{2,3} edge は 3-4 keV 付近の比較的容易に測定できるところに吸収端をもっている。Ag⁺は d¹⁰であることから、双極子許容の 2p→4d の強いホワイトラインは観測されないが、吸収端のところに弱いながらもピークが出現する。このピークの帰属は、4d と 5s が混成して、4d にホールが生じたことにより、2p→4d 遷移が可能になり、起こるとされている。一方、Pt,Pd、Ir などの L₃ 吸収端のホワイトラインは、通常イオン性が大きいほど大きくなると言われている。Ag の L₃ 吸収端については、イオン性が大きくなるほど小さくなるという逆の傾向が見られる。Ag の化合物の L₃ 吸収端を系統的に研究した。

2. 実験

実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の PF BL11B で行った。サンプルは粉末サンプルを用いて、全電子収量法で測定した。

3. 結果と考察

Ag のスペクトルから、単調な光電子放出に伴って生じる部分を取り除き、ピークのみを抽出した。先に述べたとおり、イオン結合との相関は通常の L₃ edge のピーク強度の相関とは逆になっている。これは、結合の共有性と正の相関があることを意味している。そこで、共有結合の強さとしては、以下の配位子交換反応エンタルピーを選んだ。



このときに、AgF,NaF,NaX は純粋なイオン結合であると見なすと、この差は AgX 中の共有結合成分と考えることができる。交換反応エンタルピーとピーク強度の間には図 1 に示すとおりよい相関があった。すなわち、Ligand との共有結合が強くなったため s-d 混成が強くなり、d 軌道の電子欠損が大きくなったと解釈することができる。ただし、図 1 に示すようないくつかの点で、直線から外れるものがあるが、これらについては、単なる混成以外の原因たとえば、バックドネーションや多電子励起により d 軌道に電子欠損が生じたためであると考えられる。

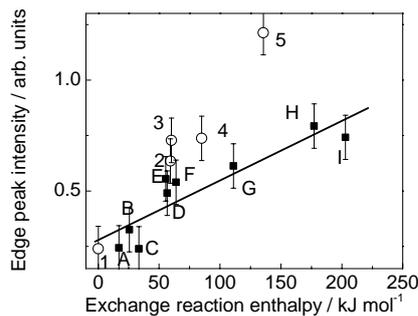


図 1 L₃ ピークの強度と交換反応エンタルピーの関連 eq (1) (A) AgClO₄; (B) AgNO₃; (C) Ag₂SO₄; (D) Ag₂CO₃; (E) AgNO₂; (F) Ag₂SO₃; (G) AgSCN; (H) Ag₂O; (I) Ag₂S; (1) AgF; (2) AgCNO; (3) Ag(CH₃COO); (4) AgCl; (5) AgCN. Correlation coefficient = 0.90.