



XANES によるランタノイド化合物の局所構造解析 2

朝倉博行
名古屋大学シンクロトロン光研究センター

1. 測定実施日

平成 26 年 4 月 10 日 10 時-18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1
平成 26 年 6 月 3 日 10 時-18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1
平成 26 年 8 月 27 日 14 時 30 分-18 時 30 分 (1 シフト), BL5S1
平成 26 年 9 月 4 日 10 時-14 時 (1 シフト), BL5S1
平成 26 年 10 月 9 日 10 時-18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1
平成 26 年 10 月 22 日 10 時-18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1
平成 26 年 12 月 2 日 18 時 30 分-22 時 30 分 (1 シフト), BL5S1
平成 26 年 12 月 4 日 18 時 30 分-22 時 30 分 (1 シフト), BL5S1
平成 27 年 3 月 10 日 10 時-18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1
平成 27 年 3 月 18 日 10 時-18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1

2. 概要

様々なランタノイド ($Ln = \text{Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb}$) 複合酸化物の Ln L_{1} -edge XANES スペクトルに見られるプレッジピークの面積, Ln L_{3} -edge XANES スペクトルのホワイトラインの半値幅と Ln の局所構造に相関を見いだした。すなわち, XANES スペクトルを用いたランタノイド元素の局所構造解析が可能であることが示唆された。

3. 背景と研究目的

物質に X 線を照射しながら, X 線のエネルギーを掃引すると, 特定のエネルギーにおいてある原子の内殻電子の励起に伴う吸収スペクトルが観測される。特に X 線吸収スペクトルにおいて, 吸収量が大きく変化する領域を吸収端, この吸収領域に見られる微細構造を X 線吸収端微細構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) と呼び, 対応する原子の価数などの化学状態や局所的な対称性などの構造情報を含むことが知られている。周期表上のほとんどの元素について, XANES スペクトルの特徴に関する報告例があり, いわゆる 3d 遷移金属元素や貴金属元素を含む未知物質の価数や局所構

造解析手法として広く利用されている。一方で、ランタノイド元素の XANES スペクトルについては、一般的に、化合物の種類にかかわらずスペクトルの形状変化が少ないこと、また、3d 遷移金属元素や貴金属に比べて実用材料に利用されることが少ないため、あまり研究されてこなかった。報告者は、La[1,2] や Pr, Nd, Sm[3]などを含む複合酸化物の Ln L₁ および L₃-edge XANES スペクトルに見られる特徴的な形状と局所構造に関する検討を行った結果、これらの特徴的な形状と局所構造に相関が見られ、XANES スペクトルからも局所構造に関する情報を引き出すことが可能なことを見いだした。本課題においては、中周期以降のランタノイド元素 (Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) について、XANES スペクトルと局所構造について同様の関係が見られるか検討を行った。[4]

4. 実験内容

Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb を含む様々な複合酸化物を固相法にて調製し、X 線回折パターン測定より、目的の複合酸化物が合成できていることを確認した。これらの化合物について、透過法を用いて L₁, L₃-edge XANES スペクトル測定を行った。

5. 結果および考察

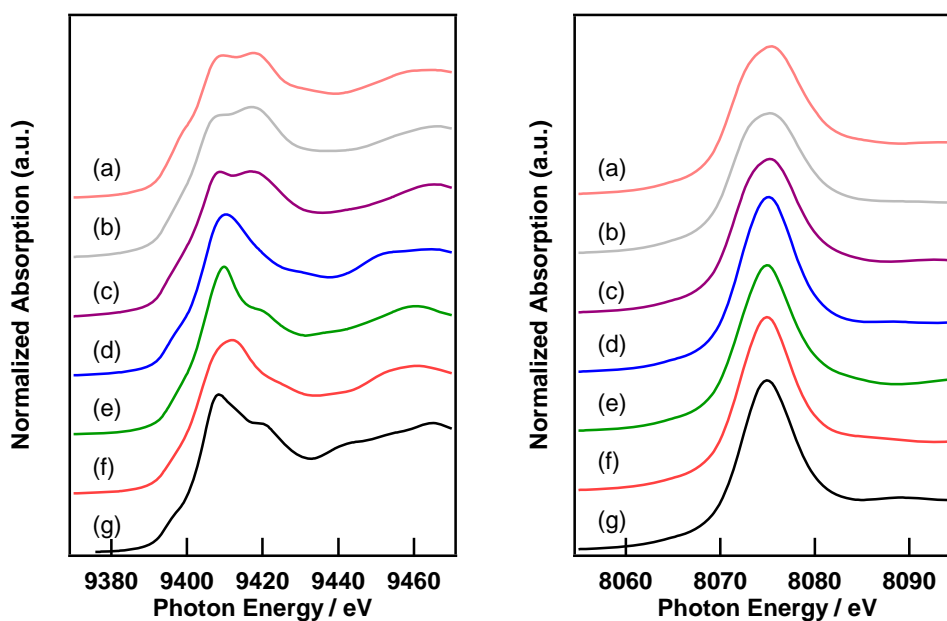


Figure 1. Ho L₁ (left) and L₃-edge (right) XANES spectra of Ho complex oxides: (a) SrHo₂O₄, (b) Ho₂Cu₂O₅, (c) Ho₂O₃, (d) HoNbO₄, (e) Ho₃Al₅O₁₂, (f)

HoMn₂O₅, and (g) HoVO₄.

例として, Figure 1 に Ho を含む複合酸化物の Ho L₁ および L₃-edge XANES スペクトルを示す. L₁-edge, L₃-edge 共にスペクトルの構造はよく似ているが, L₁-edge XANES スペクトルの 9395 eV 付近に見られるショルダーピーク、および L₃-edge XANES スペクトルの主ピーク (ホワイトライン) の幅に着目すると, Ho の局所構造として, 歪んだ 6 配位の HoO₆ 構造をとる SrHo₂O₄, Ho₂Cu₂O₅, Ho₂O₃ は, 比較的大きなショルダーピークあるいは幅の広いホワイトラインを示すのに対して, 8 配位の HoO₈ 構造をとる HoNbO₄, Ho₃Al₅O₁₂, HoMn₂O₅, HoVO₄ は小さなショルダーピークと比較的幅の狭いホワイトラインを示すことがわかった. ショルダーピークの面積及びホワイトラインの半値幅をカーブフィッティングにより定量し, 局所構造の歪みの指標として, 着目する原子 j (今回の場合 Ho) とその隣接酸素原子 i および k がなす角 θ_{ijk} について, 以下の式 (n は独立な角の数) で定義される Bond Angle Analysis (BAA) パラメータ[1]との相関関係を Figure 2 にまとめた.

$$BAA = \frac{1}{n} \sum |\cos(\theta_{ijk})|$$

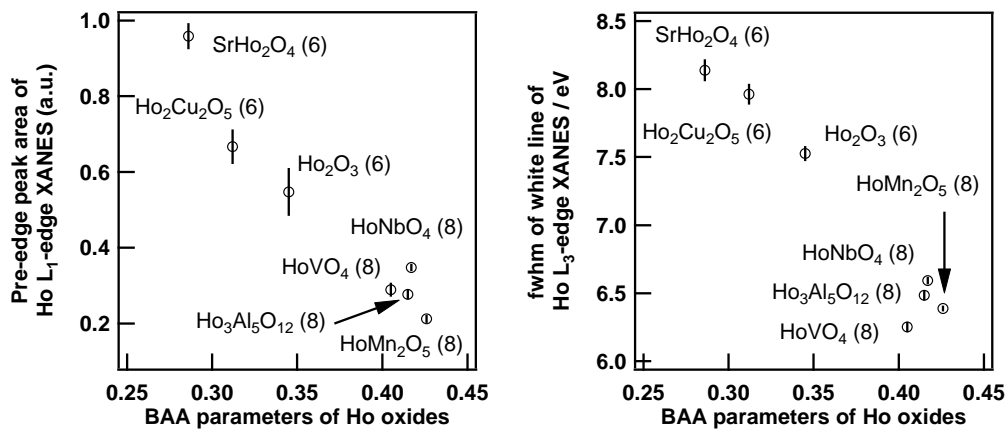


Figure 2. Dependence of pre-edge peak area of Ho L₁-edge or the fwhm of Ho L₃-edge XANES spectra on the BAA parameters of SrHo₂O₄, Ho₂Cu₂O₅, Ho₂O₃, HoNbO₄, Ho₃Al₅O₁₂, HoMn₂O₅, and HoVO₄.

Figure 2 より L₁ および L₃-edge XANES スペクトルの特徴が, 局所的な対称性の指標として定義した BAA パラメータとよい相関を示すことがわかる.

すなわち，ランタノイド元素においても 3d 遷移金属元素などと同様に XANES スペクトルを用いた局所構造解析が可能であると考えられる．また，例えば Ti を含む様々な複合酸化物の Ti K-edge XANES スペクトルに見られるプレッジピーク（Ho L₁-edge XANES スペクトルに見られるショルダーピークに相当）は Ti の配位数が 4 配位，5 配位，6 配位と変化するにつれて系統的に変化し，配位数の指標となることが知られているが，Ho の場合は，同じ 6 配位構造でも局所構造の歪みの程度によりスペクトルの特徴量が大きく変化し，同じ 6 配位構造の SrHo₂O₄ と Ho₂O₃ の局所構造の違いを BAA パラメータがよく反映しているものと考えられる．

6. 今後の課題

様々なランタノイド元素の XANES スペクトルの形状とランタノイド元素の局所構造について検討した．その結果，構造既知の化合物において XANES スペクトルが示す特徴が局所構造のよい指標となることを見いだした．一方，本手法を EXAFS 解析に必要なモデル構造を構築することが困難な非晶質材料の構造解析に適用することを考えると，例えばランタノイド元素を含む蛍光体ガラスでは，ランタノイド元素の局所構造に分布が存在すると考えられ，その解釈は容易ではない．今後は，構造既知化合物について様々な比率の混合物の XANES スペクトルを測定し，その区別可能性及び実用材料への適用可能性について検討していきたい．

7. 参考文献

- (1) Hiroyuki Asakura, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, and Tsunehiro Tanaka, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 6048–6053.
- (2) Hiroyuki Asakura, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, and Tsunehiro Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **2015**, *142*, 164507.
- (3) Hiroyuki Asakura, Tetsuya Shishido, Shingo Fuchi, Kentaro Teramura, and Tsunehiro Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 20881–20888.
- (4) Hiroyuki Asakura, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, and Tsunehiro Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 8070–8077.