

報 文

X線吸収スペクトルにおける見かけ上の 化学シフトを利用した半経験的価数評価

山本 孝^{®1}, 行本 晃¹

様々な3d遷移元素V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu化合物のK吸収端, 希土類元素Ce, Pr, Eu, Tb化合物及び5d, 5pブロック元素Pt, Pb, Bi化合物のL1, 3吸収端X線吸収スペクトルを測定し, 見かけ上の化学シフトについて包括的な検討を行った. 酸化数に対する見かけ上の吸収端エネルギーに関する元素間, 吸収端ごとのシフト量及びその線形性に関する傾向を評価するとともに, XANESの化学シフトを半経験的な価数評価に利用する際の留意点について言及した. 希土類元素ではいずれもL1吸収端のシフトがL3吸収端のものより大きく, 二価三価の酸化数を取り得る元素のシフト値は三価四価を取り得る元素より大きかった. 3d遷移金属及び5d, 5pブロック元素では同一グループ内でシフト量に大きなばらつきはみられなかった.

1 緒 言

X線吸収スペクトルの吸収端近傍の微細構造(XANES: X-ray absorption near-edge structure)は酸化状態及び配位環境に敏感であり, 様々な材料に対する強力な評価手法として利用される他, 量子科学的な検討など幅広く研究されてきた^{1)~8)}. 未知試料中の対象元素に対してX線スペクトルの吸収端シフトを価数評価目的に用いる例は多く, 3d遷移元素では電池, 触媒, センサー, 半導体, 磁性材料などの機能性材料, 酵素, 廃棄物, 環境及び生体試料などが対象として挙げられる. 金及び白金族元素のL3吸収端では, 吸収端に重なって出現する $2p_{3/2}$ 電子の5d軌道への遷移に対応する特徴的なホワイトラインの強度が酸化状態の評価に利用されており, ナノ粒子全般, 固体触媒, 近年では燃料電池触媒材料の評価及び反応ダイナミクスに関する研究例が多い. 金及び白金族元素のL3吸収端では価数に応じてホワイトライン強度が著しく変化することを利用した解析が主であるため, その吸収端シフトはほとんど言及されていない. それに対して白金と同一周期である希土類元素のL3吸収端XANESでは価数に応じた吸収端エネルギーの変化が大きい. 最もよく知られている例として, ユロピウム化合物ではL3吸収端において二価, 三価間で7 eV程度異なる位置に強いホワイトラインを伴ったスペクトルとして観察される⁹⁾¹⁰⁾ことが挙げられる. この見かけ上のシフト量は価数あたり数eV以下であるとされる3d遷移金属のK吸収端の場合より際だって大きい. これまでEu化合

物では温度, 圧力, 磁場, 化学組成など様々な外因により二価, 三価間で価数揺動現象が起こる様々な強相関系材料が合成されている. これら材料の価数存在状態を定量的に評価するために, L3吸収端XANESスペクトル中に観察される二本のホワイトラインを波形分離する手法¹⁰⁾が利用されている. この希土類元素L3吸収端XANESスペクトルの酸化状態の定量分析を目的とした波形分離は, 価数揺動現象が報告されているEu, Ce, Yb, Tmを含む材料の他, 蛍光体, 触媒など機能性材料の評価手法として広く行われている.

著者らは価数変化に伴うスペクトル変化が3d遷移金属のK吸収端, 希土類元素及び白金族元素のL3吸収端でそれぞれ大きく異なること, 特に希土類化合物L3吸収端の大きな化学シフトに関心を持った. XANESを未知試料の酸化状態評価に利用する際には, 価数の異なる化合物のスペクトルを測定, 吸収端位置を比較し, 議論されることが多い. しかしながら見積もった平均原子価に対する確度及び精度への関心及び認識が十分ではない場合も散見される. X線スペクトルの吸収端近傍には連続状態への遷移に重畳した様々な非占有軌道への遷移, 内殻空孔の遮蔽効果などの複雑な現象が起こっており, 標準物質, 未知試料を問わず, 真の吸収端エネルギーを見積もることは容易ではない. 価数変化による化学シフトはX線吸収スペクトルでのみ見られるわけではなく, X線光電子スペクトルや高分解能蛍光X線スペクトルなどでも観測されている. また同一の酸化数である物質間において程度は個々異なるものの, 電子状態の相違に対応した化学シフトが存在することが知られている.

本研究では未知試料の酸化状態を評価法として吸収端の

[®] E-mail: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

¹ 徳島大学大学院総合科学教育部地域科学専攻: 770-8502 徳島県徳島市南常三島町 1-1

シフトを簡便かつ半経験的な手法として活用するために、見かけ上の吸収端エネルギーが酸化数により変化するシフト量は元素間で類似しているのか、希土類元素の特異的に大きなL3吸収端シフトは他の吸収端でも観察されるのか、同じ酸化数である化合物間の偏差など、XANESにおける化学シフトの傾向を鳥瞰することを目的とした。EXAFS解析では仮の吸収端エネルギーとして一次微分スペクトルのピークを利用することが多い。しかし線幅の狭いピークが吸収端に重畳する場合など、類似したスペクトルでも形状の僅かの違いにより微分スペクトルのピーク位置が数eV異なることも起こりうる。またXANESスペクトルを非占有軌道と連続帯へ遷移に対応する関数による重畳波形分離により吸収端エネルギーを見積もる場合には、フィット条件の相違により一意に決定されない可能性がある。そこで本研究では第4及び6周期元素化合物について硬X線領域の様々な吸収端でのXANESスペクトルの測定を行い、任意性が少ないと考えられる半分の吸収量となる値を見かけ上の吸収端エネルギーとして比較検討を行った。

2 実 験

Ce₂Zr₂O₈は共沈法, EuAlO₃, CeAlO₃, CoAl₂O₄, CoCr₂O₄, LaCoO₃, NiAl₂O₄, NiCr₂O₄, LaNiO₃は錯体重合法, EuVO₄, LiCoO₂, LiNiO₂, BaPrO₃, Ba₂PrSnO₆, BaTbO₃, BaBiO₃は固相法で合成し, XRDにて目的の化合物が得られていることを確認した。その他の粉体または金属箔は市販試料を測定に供した。

X線吸収スペクトル測定は実験室型XAFS装置R-XAS Looper (リガク)¹¹⁾を用い, 室温下, 透過法にて行った。X線発生部のターゲット及びフィラメントは吸収端エネルギーに応じてW-WまたはMo-LaB₆を用いた。分光結晶としてV, Cr, Mn K吸収端及びCe, Pr, Eu L吸収端の測定にはGe(220), Co, Ni K吸収端及びTb L吸収端にはSi(400), Cu K吸収端にはGe(440), Pt, Pb及びBi L吸収端測定にはSi(620)を用いた。発散スリット, 受光スリットはそれぞれ4, 0.05 mmとした。XANESスペクトルの抽出はTanakaらの手法¹²⁾にて, Igor Proにて作成したプログラムで行った。見かけ上の吸収端エネルギーは, 規格化したXANESスペクトルの吸収量が0.5となるエネルギー値を用いた。エネルギー絶対値の補正は行っていない。

3 結 果

3・1 3d 遷移金属元素

価数の異なる種々の3d遷移金属化合物のK吸収端XANESスペクトルをFig. 1に示す。本実験室系装置にて得られたスペクトルの微細構造は放射光施設で測定されたスペクトルと遜色は無かった。スペクトルの吸収が半分となる見かけ上の吸収端エネルギーを酸化数の関数として

Fig. 2にまとめた。図中には価数に対する吸収端エネルギーの傾きを併せて記した。クロムの六価化合物など四面体配位である化合物には1s軌道からd-p混成軌道中のp成分への電気双極子遷移に対応する特徴的なプリエッジピーク¹³⁾¹⁴⁾が観察されるが, 吸収端エネルギーの見積には利用していない。CuSはおおよそCu₂⁺Cu²⁺S²⁻(S₂)²⁻の化学式で表される¹⁵⁾ことから, 平均酸化数は1.33とした。形式電荷に対する見かけ上の吸収端エネルギーは良好な相関を示し, その傾きはおおよそ2 eV/原子価であった。一方, ニッケル及び銅二価化合物では同一の形式電荷でも4 eV程度の偏差を有していた。また異なる酸化数でも吸収端エネルギーが変わらない化合物の組み合わせが存在するなど, 未知試料に関しては単純に吸収端位置のシフトのみで価数評価を行うことは困難であることが再確認された。

3・2 希土類元素

希土類化合物は一般的には三価が安定な酸化状態であるが, 二価三価をとりうる元素群(Aグループ), 三価四価をとりうる元素群(Bグループ)が存在する。本研究ではAグループではユウロピウム, Bグループはセリウム, プラセオジウム及びテルビウム化合物のL1及びL3吸収端XANES測定を行った(Fig. 3)。希土類化合物の電子配置は4fⁿ5d⁰であり, 三価化合物のL3吸収端XANESスペクトルでは既往の多数の報告と同様, 一本のホワイトラインが吸収端に重畳して観察された。二価ユウロピウム化合物のスペクトルはホワイトライン強度がやや小さいものの, 三価化合物と比較して7 eVほど低エネルギー側に全体がシフトしたスペクトル形状であった。またEuF₂には6980 eV付近に小さいピークが確認された。主たる6975 eVのホワイトラインに対するこのピークの相対強度はこれまでの報告¹⁰⁾よりも大きいため, 三価種が共存している可能性がある。セリウム四価化合物のL3吸収端XANESではこれまで多くの報告があるとおりのホワイトラインがダブルレットとなる特徴的なスペクトル形状を示した。詳しく見るとBianconiら¹⁶⁾による指摘と同様, 酸化物系化合物のみダブルレットピークの低エネルギー側に肩がある形状を示している。プラセオジウム, テルビウムの四価化合物であるBa₂PrSnO₆¹⁷⁾, BaPrO₃¹⁸⁾, BaTbO₃¹⁹⁾のスペクトル形状は文献^{17)~19)}と同等であり, 三価化合物に共通して観察される一本の鋭いホワイトラインをもつ特徴的な形状とは異なっていた。

L1吸収端XANESで起こる内殻吸収は2s電子の遷移に対応している。本研究で測定されたL1吸収端XANESスペクトルでは, すべての元素について価数に応じた明瞭な化学シフトが観察された。そこで希土類元素L吸収端について見かけ上の吸収端エネルギーを形式電荷の関数としてFig. 4にまとめた。取り得る形式電荷の点数が少ないもの

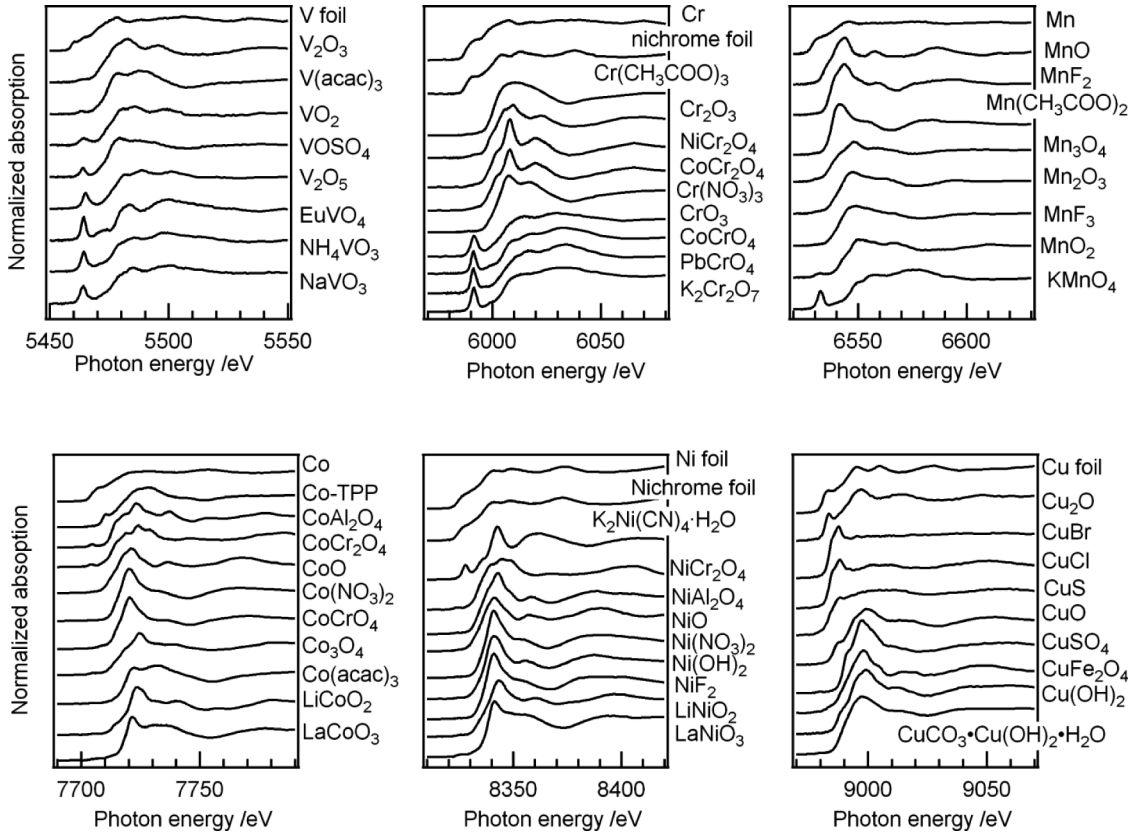


Fig. 1 K-edge XANES spectra of 3d transition metal compounds
Co-TPP: cobalt(II)-meso-tetraphenylporphyrin.

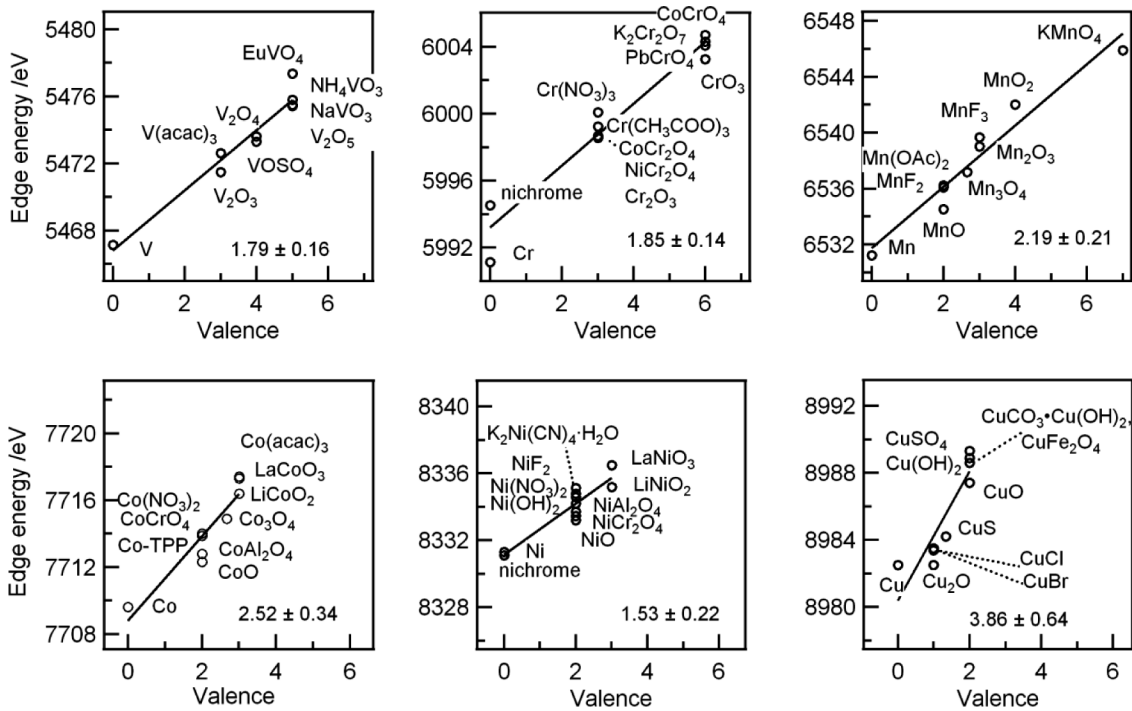


Fig. 2 Apparent absorption edge energies of 3d transition metal compounds at K-edges as a function of oxidation number

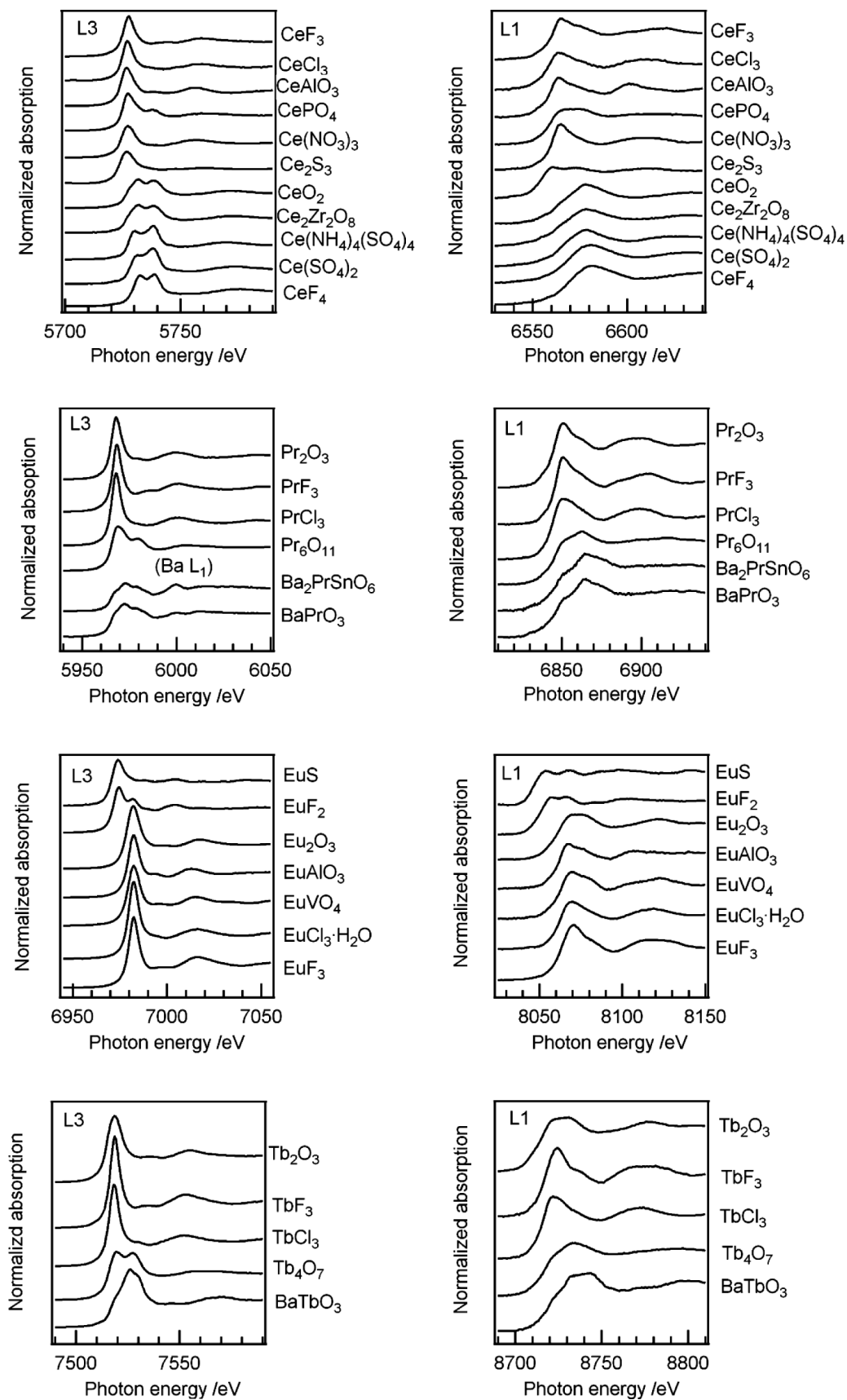


Fig. 3 L3 and L1-edge XANES spectra of lanthanoid compounds

の, 全体的な傾向として 3d 遷移金属元素よりシフト量が大きく, また同一元素内では L1 吸収端のシフトが L3 吸収端より大きい傾向を示すことは明らかである. プラセオジムのシフト量のみ, 測定した他希土類元素の半分以下であった.

3.3 5d, 5p 元素

希土類元素と同じ第六周期の中で, 取り得る酸化数により d 電子数が変化する元素群, 一定の元素群の代表として白金, 鉛及びビスマスを選び, L 吸収端 XANES 測定を行った. 白金化合物の L3, L1 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 5 に示す. 白金元素の 5d 電子数は 0 価と +4 価でそれぞれ 9, 4 である. L3 吸収端 XANES スペクトルでは周知の通り, 白金化合物の酸化数が増加すると 5d 軌道充填度の減少に対応してホワイトラインが高くなる傾向を示した. しかしその強度は形式電荷が二価である化合物間でもばらつきが大きく, 同一の価数でも一様ではないことは明らかである. 価数ごとの見かけ上の吸収端シフトは L3, L2 吸収端ともにほとんど確認されなかった. 一方 Pt L1 吸収

端 XANES スペクトルでは価数に応じた吸収端シフトが観察されたが, 内殻レベルの自然幅が大きい (L1 吸収端: 9.49 eV, L3 吸収端: 5.31 eV)²⁰⁾ 事も一因として, スペクトルを重ねて確認しないとそのシフトは分かりづらかった.

鉛及びビスマス化合物の L 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 6 に示す. これら二元素は 5d¹⁰ であり, L3 吸収端でもホワイトラインは観察されない. 鉛及びビスマス化合物の価数に応じた吸収端シフトは L3 吸収端 XANES ではスペクトルを重ねることで目視可能であった. しかし L1 吸収端 XANES ではスペクトル形状及び吸収端の変化の判別は困難であった.

希土類元素を除く第六周期元素の吸収端エネルギーについて, 酸化数を関数として Fig. 7 にまとめた. BaBiO₃ は三価と五価のビスマス種が 1:1 で存在する化合物であり²¹⁾, 平均原子価は四価として扱っている. 希土類化合物のスペクトルでも確認されていた L1 吸収端の価数あたりのシフト量が L3 吸収端より大きい傾向は, 白金化合物のスペクトル間でも同じであったが鉛及びビスマス化合物では逆であった. ビスマス化合物の L1 吸収端では金属ビスマスと Bi₂O₃ の間で想定される化学シフトは観察されず, 従来の研究²²⁾²³⁾を再現する結果を得た. また L3 吸収端のシフトは L1 より大きかったものの, いずれのシフト値も 0~1.3 eV/ 価数であり, 希土類元素に対応するシフト量の数分の一と小さかった. 類似した結果として最近, Tougeri ら²⁴⁾ はレニウム化合物 XANES スペクトルの実験及び計算科学的検討を行い, L1 吸収端のシフト量の方が L3 吸収端より大きい結果を報告している.

4 考 察

本研究で求めた各元素の酸化数あたりの見かけ上の吸収端エネルギーシフト量を Fig. 8 にまとめた. Fig. 2 及び 4 にて示したとおり形式電荷と見かけ上の吸収端エネルギーの間でも比較的よい相関が得られていることから, 仮の吸収端位置でおおよその価数評価は可能である. 今回測定した各元素の吸収端について見いだされた傾向は, (1) 3d 遷移

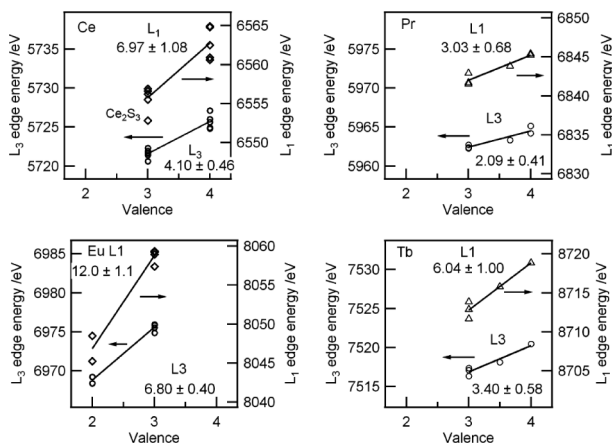


Fig. 4 Apparent absorption edge energies of lanthanoid compounds at L3 and L1-edges as a function of oxidation numbers

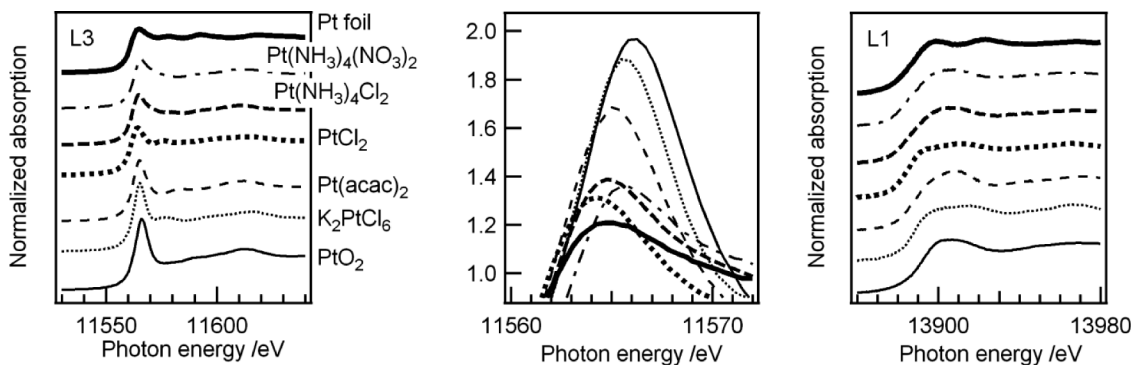


Fig. 5 L3 and L1-edge XANES spectra of platinum compounds

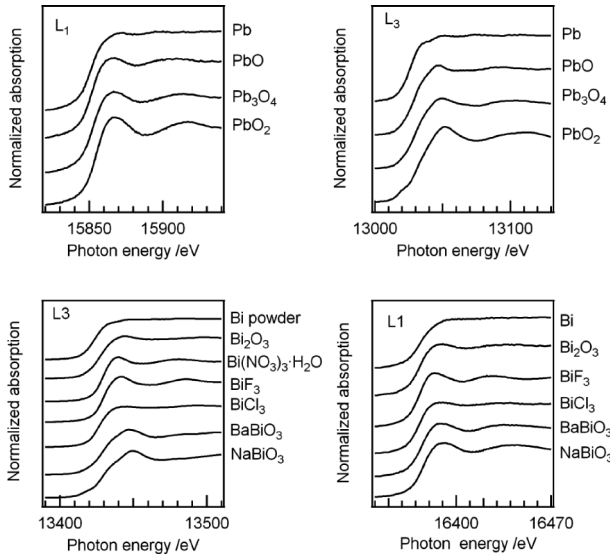


Fig. 6 L3 and L1-edge XANES spectra of lead and bismuth compounds

金属元素の価数あたりのシフト値は 2 eV 程度; (2) 希土類化合物の L1, 3 吸収端シフト量は 3d 遷移金属のものよりおよそ 2~4 倍大きい; (3) 希土類元素では L1 吸収端のシフト値の方が L3 吸収端の値より約 1.5 倍大きい; (4) 第 6 周期元素 L 吸収端のシフト値は小さい, 以上 4 点が挙げられる。

今回測定した 3d 遷移金属元素のなかで V, Cr, Mn, Ni については最近接原子が酸素である化合物のみを選んで吸収端エネルギーを平均結合距離で整理すると, 既報²⁵⁾と同様に高い相関性が得られた。未知試料の物性解釈に対する X 線吸収分光法の有効性は, EXAFS 解析を行い第一配位圏の結合距離を求めて価数評価に併用すると向上するであろう。平面錯体である $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ では Kosugi ら²⁶⁾, Hatsui ら²⁷⁾に詳細に検討されている通り, p 対称性を持つ空軌道への遷移と帰属される強いピークが吸収端前に観察され, 見かけ上の吸収端エネルギーは三価化合物 $LiNiO_2$ とほぼ同じであった。一方で銅化合物の XANES スペクトルでは, 金属銅の見かけ上の吸収端位置は一価化合物と類似しており, 特に酸化第一銅との差は 0.1 eV 以内であった。銅化合物の XANES スペクトルでは 8980~9000 eV の領域が特徴的である。銅化合物の局所構造が直線型, 平面型, 歪んだ八面体構造であるとき, Cu 4p 電子が関与する分子軌道は複雑であり, 1s-4p 遷移に対応する多数の明瞭なピークが吸収端と重なっていることは小杉らにより詳細に検討されている²⁸⁾²⁹⁾。先の総説³⁰⁾でも解説したが, 一価銅化合物でも特徴的なプリエッジピークは出現しないこともありうる³¹⁾³²⁾ので, XANES スペクトル単独での価数評価は容易ではない²⁸⁾³⁰⁾³³⁾。

Fig. 8 から明らかなおとおり, 希土類元素 L 吸収端 XANES で観察される価数あたりのシフト値はいずれも 3d

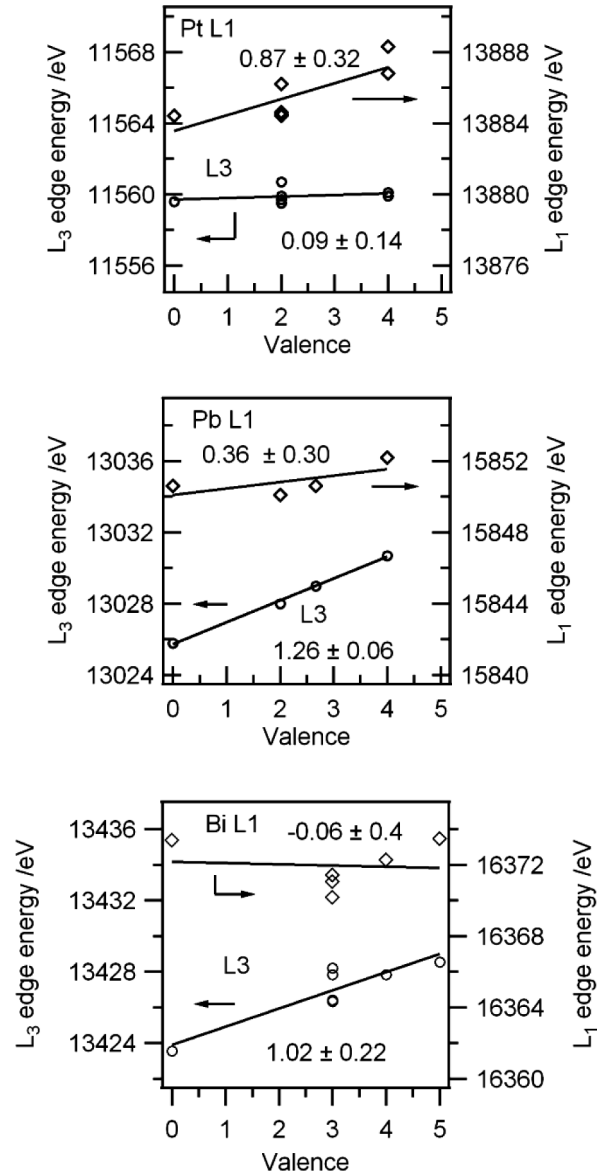


Fig. 7 Apparent absorption edge energies of platinum, lead and bismuth compounds at L3 and L1-edges as a function of oxidation numbers

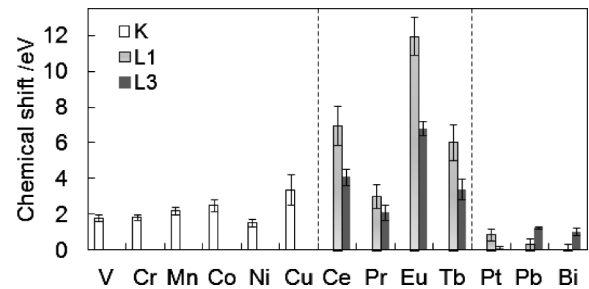


Fig. 8 Apparent chemical shifts of 3d transition metal elements at K-edges, and 5d- and 5-p block elements at L-edges

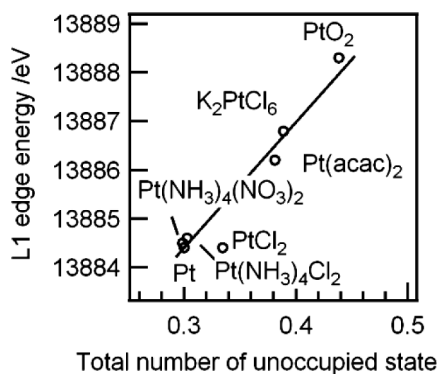


Fig. 9 Dependence of the absorption edge energy of platinum compounds at Pt L1-edge on the total number of unoccupied d-state

遷移金属のものよりも大きい。二価三価をとりうる元素群 (A グループ) はサマリウム, ユウロピウム, イッテルビウムなどが代表例である。これら元素の二価三価混合状態の L3 吸収端 XANES スペクトルでは, 7~8 eV 程度異なる位置に現れる二本のホワイトラインを波形分離することにより原子価状態が評価されている。それに対して三価四価を取り得る元素群 B グループでは, 今回測定した Ce, Pr 及び Tb の L3 吸収端でのシフト量は最大で 4 eV であり, A グループより小さかった。近年, Hayashi らは Eu L1 吸収端 XANES において二価三価で大きなシフトがあることと関連し, この吸収に対応する発光線である $L\gamma_4$ 線にも大きなシフトが存在することを見いだしている³⁴⁾³⁵⁾。吸収端によるシフト量の相違に関しては Hu ら³⁶⁾は二価三価をとりうるネオジウム及びディスプレイウム系では L3 吸収端より L1 吸収端 XANES の化学シフト値が大きいことを報告している。このように, A グループの L3 吸収端 XANES の価数あたりの化学シフトは 3d 遷移元素より 2 倍以上であること, L1 吸収端 XANES のシフト値が大きいことに加え, B グループのシフト値は A グループより小さいことは希土類元素一般的な傾向であると判断される。希土類化合物は $5d^0$ であり, いずれの L3 吸収端 XANES にも強いホワイトラインが観察される。同じく強いホワイトラインが観察されるレニウム化合物では, 金属状態と比較した酸化状態のコアレベルは L3, L1 吸収端ともに下がるのに対して終状態では L1 吸収端はほとんど下がらないこと, その結果, L1 吸収端のシフト量は L3 吸収端より大きくなるのが Tougeriti らによって提案されている²⁴⁾。希土類化合物について波形分離処理または計算科学的検討は行っていないが, L3 殻 XANES スペクトルの見かけ上の吸収端シフト量は重畳するホワイトラインに影響され, L1 より過小評価されている可能性がある。

希土類元素 L 吸収端では価数の異なる標準物質において大きな化学シフトが確認されたが, 混合状態の定量的な評

価を見かけ上の吸収端エネルギーのみで行うことは困難である。たとえばユウロピウムでは $\text{EuS}(\text{Eu}^{2+})$ と $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{Eu}^{3+})$, セリウムでは $\text{CeAlO}_3(\text{Ce}^{3+})$ と $\text{CeO}_2(\text{Ce}^{4+})$ をそれぞれモル比が 75:25, 50:50, 25:75 となるよう作成した模擬スペクトルを解析すると, 見かけ上の吸収端エネルギーは L1, L3 吸収端ともに平均原子価から予想される値よりも最大で 3 eV 低かった。したがって希土類元素で異なる酸化数をもつ化学種の定量分析を行うためには従来通り波形分離を行う¹⁰⁾, 特定のエネルギー位置での強度比較から行う, または高分解能蛍光 X 線スペクトルによる定量分析の場合と同様³⁷⁾³⁸⁾に標準スペクトルの線形結合¹⁷⁾を行う, などの手法を用いなければ確度が低いことが確認された。

Fig. 5 でも示した通り, 形式電荷が二価である白金化合物のホワイトライン高さは化合物間で大きく異なり, PtCl_2 は金属白金とほぼ同じである。Ankudinov らは PtCl クラスターの FEF8 コードによる計算を行い, Pt-Cl 結合が存在するとホワイトラインから 10 eV 程度高エネルギー側に塩素-白金の混成軌道への遷移に起因するピークが出現することを報告している³⁹⁾。また形式電荷と見かけ上の L3 吸収端エネルギーとの相関性は確認されず, 波形分離してホワイトラインピーク面積を求めるにせよ, 未知試料の価数評価については注意が必要である。そこで L3, L2 吸収端 XANES スペクトルから Mansour の方法⁴⁰⁾⁴¹⁾で空 d 電子軌道を見積もったところ, 見かけ上の L1 吸収端シフトと良い相関性を示した (Fig. 9)。したがって化学状態に関する情報が十分ではない白金試料の場合, 簡便な d 軌道の電子状態評価には L1 吸収端エネルギーが簡便且つ比較的良好な指標となりうると考えられる。

5 結 語

様々な化合物の XANES スペクトルを実験室系装置にて測定し, 見かけ上の吸収端エネルギーを見積もったところ, (1) 3d 遷移金属元素 V, Cr, Mn, Co, Ni の価数あたりのシフト量は約 2 eV 程度である, (2) 希土類化合物 Eu, Ce, Pr, Tb の L1, L3 吸収端のシフト値は 3d 遷移金属のものよりおよそ 2~4 倍大きい, (3) 希土類元素 L1 吸収端のシフト値は L3 吸収端の値より約 1.5 倍大きい, (4) 希土類元素を除く第 6 周期元素 Pt, Pb, Bi L 吸収端のシフト値は小さい, (5) 白金では酸化数と L3 吸収端ホワイトライン高さ及び吸収端エネルギーとの相関性は低い, (6) 白金 L1 吸収端シフトは既往の手法で求めた空 d 電子軌道と対応する, という結論が得られた。本研究は予備情報が限定されている状況で, 簡便且つ再現性の高い手法で価数評価を試みた際の精度及び確度に関する知見を得ることを目的としている。そのため採用した吸収端エネルギーは単に吸収量の半値値を採用しており, 波形分離や量子科学計算等を行った場合と異なり, 必ずしも真の吸収端エネルギーとは

対応していない。一般的に局所構造が類似した化合物に対応する XANES スペクトル形状及び見かけ上の吸収端エネルギーは似通ったものとなるため、本研究の簡便な評価手法は大まかな理解には十分であると思われる。またこれまで報告されている豊富な情報に基づいて種々の条件を考慮すると XANES スペクトルの吸収端位置による価数評価の精度は向上するであろう。たとえばバナジウム化合物⁴²⁾やモリブデン化合物⁴³⁾では形式電荷、共有結合性及び配位数から求められる“coordination charge”，マンガン化合物では最近接原子の結合距離²⁵⁾または実効イオン電荷に対して吸収端シフトが良い比例関係を示すことが知られている¹⁾²⁵⁾。未知試料の酸化状態評価手法として X 線吸収スペクトルを利用する場合、吸収端シフトのみに着目するのではなく、対称性や配位子が異なる化合物のスペクトルを渉猟してスペクトル形状の類似性を精査し、また EXAFS 解析や電子スペクトル測定などの手法も併用して行うことが望ましいであろう。

謝 辞

実験室系 X 線吸収分光分析装置導入に尽力いただいた管理責任者である徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部今井昭二教授、分光結晶 Si(620)を貸与いただいた(株)リガクの田口武慶氏に感謝いたします。

文 献

- 1) J. C. J. Bart : *Adv. Catal.*, **34**, 203 (1986).
- 2) D. C. Koningsberger, R. Prins : “*X-Ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*”, (1988), (Wiley-Interscience, New York).
- 3) 田中庸裕, 吉田郷弘 : “固体表面分析 I”, 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編, p. 147 (1995), (講談社サイエンティフィック).
- 4) M. Englisch, J. A. Lercher, G. L. Haller : “*X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*”, Edited by Y. Iwasawa, p. 276 (1996), (World Scientific, Singapore).
- 5) S. Yoshida, T. Tanaka : “*X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*”, Edited by Y. Iwasawa, p. 304 (1996), (World Scientific, Singapore).
- 6) J. Kawai : “*Encyclopedia of Analytical Chemistry*”, Edited by R. A. Meyers, p. 13288 (2000), (Wiley, Chichester).
- 7) F. de Groot : *Chem. Rev.*, **101**, 1779 (2001).
- 8) 太田俊明, 横山利彦 : 内殻分光, (2002), (アイピーシー).
- 9) J. Röhrler : *Physica B*, **144**, 27 (1986).
- 10) G. Wortmann : *Hyperfine Inter.*, **47**, 179 (1989).
- 11) T. Taguchi, J. Harada, A. Kiku, K. Tohji, K. Shinoda : *J. Synchrot. Radiat.*, **8**, 363 (2001).
- 12) T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, S. Yoshida : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84**, 2987 (1988).
- 13) 山本 孝 : X 線分析の進歩, **38**, 45 (2007).
- 14) T. Yamamoto : *X-Ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008).
- 15) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann : “*Advanced Inorganic Chemistry*”, 6th ed., p. 867 (1999), (Wiley, New York).
- 16) A. Bianconi, A. Marcelli, H. Dexpert, R. Karnatak, A. Kotani, T. Jo, J. Petiau : *Phys. Rev. B*, **35**, 806 (1987).
- 17) P. J. Saines, B. J. Kennedy, M. M. Elcombe, H. H. Harris, L. Y. Jang, Z. M. Zhang : *J. Solid State Chem.*, **181**, 2941 (2008).
- 18) J. Dumschat, G. Wortmann, I. Felner : *Physica B*, **208-209**, 313 (1995).
- 19) J. Dumschat, R. Lübbers, I. Felner, G. Lucazeau, G. Wortmann : *J. Phys. IV*, **7**, 1019 (1997).
- 20) M. O. Krause, J. H. Oliver : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 329 (1979).
- 21) D. E. Cox, A. W. Sleight : *Solid State Commun.*, **19**, 969 (1976).
- 22) R. Retoux, F. Studer, C. Michel, B. Raveau, A. Fontaine, E. Dartyge : *Phys. Rev. B*, **41**, 193 (1990).
- 23) 上原 康, 河瀬和雅 : X 線分析の進歩, **40**, 163 (2009).
- 24) A. Tougerti, S. Cristol, E. Berrier, V. Briois, C. La Fontaine, F. Villain, Y. Joly : *Phys. Rev. B*, **85**, 8 (2012).
- 25) G. Bunker : “*Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*”, p. 140 (2010), (Cambridge University Press, Cambridge).
- 26) N. Kosugi, T. Yokoyama, H. Kuroda : *Chem. Phys.*, **104**, 449 (1986).
- 27) T. Hatsui, Y. Takata, N. Kosugi : *J. Synchrot. Radiat.*, **6**, 376 (1999).
- 28) 小杉信博 : 放射光, **2**, 1 (1989).
- 29) N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida : *Phys. Rev. B*, **41**, 131 (1990).
- 30) 山本 孝 : ゼオライト, **26**, 19 (2009).
- 31) Y. Kuroda, R. Kumashiro, A. Itadani, M. Nagao, H. Kobayashi : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1383 (2001).
- 32) C. Prestipino, G. Berlier, F. Xamena, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, G. T. Palomino, T. Yamamoto, C. Lamberti : *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 389 (2002).
- 33) 田中庸裕 : 触媒, **35**, 41 (1994).
- 34) H. Hayashi, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Takabatake : *Anal. Chem.*, **81**, 1522 (2009).
- 35) H. Hayashi, N. Kanai, Y. Takehara, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Mitsuda : *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 1858 (2011).
- 36) Z. W. Hu, G. Kaindl, G. Meyer : *J. Alloy. Compd.*, **246**, 186 (1997).
- 37) Y. Gohshi, O. Hirano, I. Suzuki : *Adv. X-ray Chem. Anal.*, **18**, 406 (1975).
- 38) T. Yamamoto, F. Nanbu, T. Tanaka, J. Kawai : *Anal. Chem.*, **83**, 1681 (2011).
- 39) A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. J. Low, S. R. Bare : *Topic. Catal.*, **18**, 3 (2002).
- 40) M. Brown, R. E. Peierls, E. A. Stern : *Phys. Rev. B*, **15**, 738 (1977).
- 41) A. N. Mansour, J. W. Cook Jr., D. E. Sayers : *J. Phys. Chem.*, **88**, 2330 (1984).
- 42) J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. H. Maylotte : *Phys. Rev. B*, **30**, 5596 (1984).
- 43) S. P. Cramer, T. K. Eccles, F. W. Kutzler, K. O. Hodgson, L. E. Mortenson : *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1287 (1976).

Apparent Chemical Shifts at X-ray Absorption Edges of 3d-, 4f-, 5d- and 5p-elements for Empirical Chemical State Analysis

Takashi YAMAMOTO^{®1} and Akira YUKUMOTO¹

[®]E-mail : t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

¹Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima, 1-1, Minamijosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

(Received December 30, 2012; Accepted March 7, 2013)

X-ray absorption spectra of 3d transition elements at K-edge, lanthanoides and the other period 6 elements at L-edges for 105 compounds were recorded by a laboratory-type X-ray absorption spectrometer to elucidate the chemical shift comprehensively for empirical oxidation state analysis. Apparent absorption edge energies were determined at a half of the normalized XANES, and each the chemical shifts were estimated by a slope of the edge energy plotted as a function of the oxidation number. Evaluated apparent chemical shifts, linearity of the valence dependency, and the deviations were discussed based on chemical element groups, each element being within the group, and absorption edges. The apparent chemical shifts for K-edge of 3d transition elements lay within 2 ± 0.5 eV/valences except for Cu. The chemical shifts for L-edges of lanthanoid compounds were about 2-4 times larger than those for K-edges of 3d transition elements, and shifts for Pt, Pb and Bi of the same period elements at L-edges were at most 1.3 eV/valences. Chemical shifts for lanthanoid elements at L1-edge were 1.5 times larger than those for corresponding L3-edges.

Keywords: XANES; apparent chemical shift; lanthanoid; 3d transition elements; period 6 elements.