

XANES スペクトルの解釈と応用例

岡島 敏浩

九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルは X 線の吸収端近傍に現れる微細な構造を持つ X 線吸収スペクトルである。基本的に電子軌道間の遷移に対応し、K 吸収端の場合では、1s 軌道にある電子が X 線のエネルギーをもらうことで、フェルミ準位近傍に存在している空軌道へ遷移する。この時、角運動量の選択側により遷移する先は p 軌道に限定されことになる。Mn, Fe, Co などの第一遷移金属であれば 4p 軌道に対応しており、この 4p 軌道の部分状態密度が第 0 近似として求められることになる。フェルミ準位近傍の電子軌道は局所構造の対称性に敏感であり、同じ価数の元素であっても対称性によってスペクトルの形状が大きく異なる。このスペクトル形状の違いから、目的元素の局所的な立体構造を推定することが可能である。このような解析は、従来より既知構造の標準試料から得られたスペクトルを指紋認証的に用いた解析を行ってきたが、知りたい局所構造を反映した標準試料が存在しないような系の前では無力である。一方で近年、実験研究者でも Wien2k や CASTEP などの第一原理計算のコードを用いることができるようになり、様々な構造モデルに対して XANES スペクトルを計算できるようになった。

ポスターでは、標準試料を用いた指紋認証的な解析の有用性や限界、そして XANES スペクトルの解釈を第一原理計算を用いて行った幾つかの例について紹介する。

XANESスペクトルの解釈と応用例

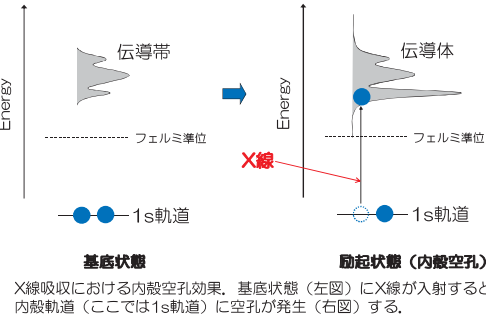
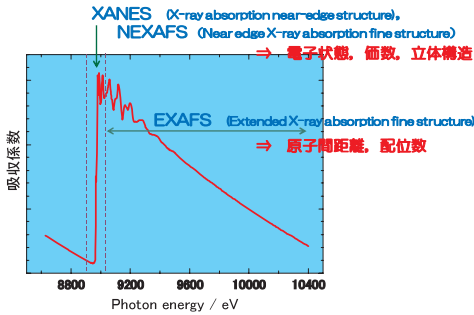
岡島 敏浩 (okaiima@saga-ls.jp)

九州シンクロトン光研究センター ビームライングループ

はじめに

- XANESスペクトルはX線の吸収端近傍に現れる微細な構造を持つX線吸収スペクトルである。基本的に電子軌道間の電子遷移に対応し、K吸収端の場合では、1s軌道にある電子がX線のエネルギーをもらうことで、フェルミ準位近傍に存在する空軌道へ遷移する。この時、電子遷移に関する選択則により遷移する先はp軌道に限定される。Mn, Fe, Coなどの第一遷移金属であればこの空準位は4p軌道に対応しており、この4p軌道の部分状態密度が第0近似として求められる。
- フェルミ準位近傍の電子軌道は局所構造の対称性に敏感であり、同じ価数の元素であっても電子軌道の対称性によってスペクトルの形状が大きく異なる。このスペクトル形状の違いから、目的元素の局所的な立体構造を推定することが可能である。このような解析は、従来より既知構造の標準試料から得られたスペクトルを指紋認証的に用いた解析を行っているが、知りたい局所構造を反映した標準試料が存在しないような系では無力である。一方近年、実験研究者でもWien2kやCASTEPなどの第一原理計算のコードを用いることができるようになり、様々な構造モデルに対してXANESスペクトルを計算できるようになった。
- 本報告では、標準試料を用いた指紋認証的な解析の有用性や限界、そしてXANESスペクトルの解釈を第一原理計算を用いて行った幾つかの例について紹介する。

X線吸収スペクトルとXANESスペクトル



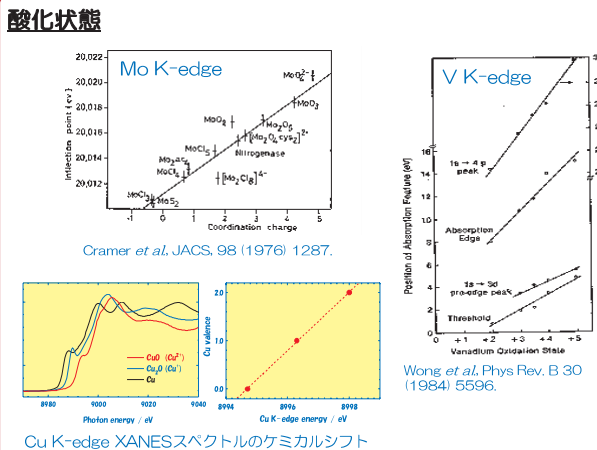
XANESスペクトルの特徴

—(電気双極子遷移)—

- X線吸収強度 $I \propto \mu^2$, $\mu = \langle \Psi_f | \mathbf{er} \cdot \mathbf{E} | \Psi_i \rangle$
- 電子遷移に関する選択則 (始状態が1s軌道の場合)
 - $s \rightarrow p$: 許容
 - $s \rightarrow s, s \rightarrow d$: 禁制
- 空準位の電子構造を反映 (第0近似として)
 - ただし、
 - ・内殻空孔効果が無視できる場合
 - ・電子遷移の選択則を満たす軌道のみ

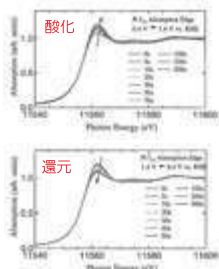
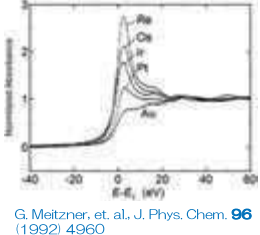
X線吸収における内殻空孔効果。基底状態 (左図) にX線が入射すると内殻軌道 (ここでは1s軌道) に空孔が発生 (右図) する。

XANESスペクトルの解析と解釈



酸化・還元状態

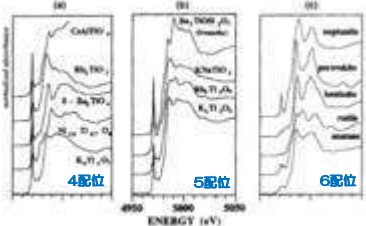
L_3 absorption edges for 5d metals: (transition $2p_{3/2} \rightarrow 5d$)



Intensity is proportional to the number of free $5d$ states and also depends on valence state.

配位数によるプレッジピークの強度変化

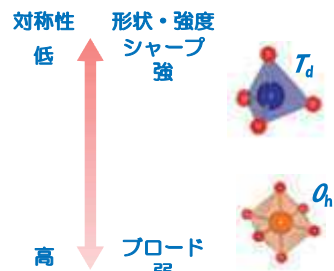
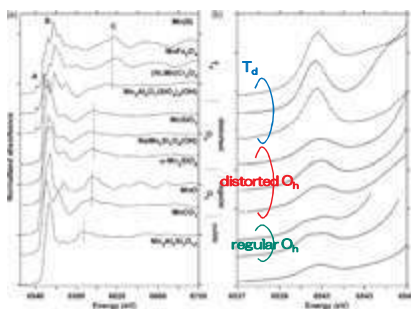
強 ← → 弱



Ti K-edge XANES spectra for selected Ti-model compounds containing 4-coordinated (a), 5-coordinated (b), and 6-coordinated Ti (c).

F. Farges, et al., Geochim. Cosmochim. Acta., 60, 3023, (1996).

Mn²⁺化合物のXANESスペクトル (対称性とプリッジの形状の変化)

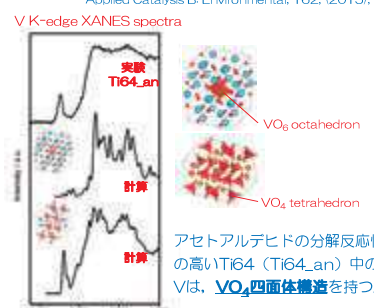
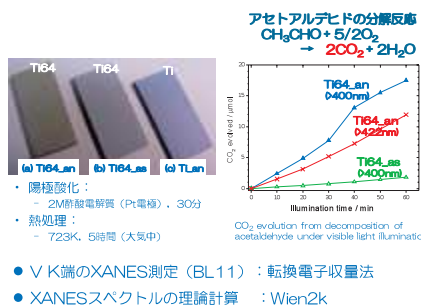


F. Farges, Phys. Rev. B 71, 155109, (2005).

Mn K edge normalized XANES spectra for the Mn(II)-bearing model compounds investigated in this study containing Mn(II) in tetrahedral, octahedral (centrosymmetric and distorted), and cubic sites: (a) main XANES spectra; (b) detail of the pre-edge region.

Local structure of vanadium in Ti-6Al-4V alloy anodized in acetic acid aqueous solution and its contribution to visible light response in photocatalysis

Applied Catalysis B: Environmental, 162, (2015), 180.

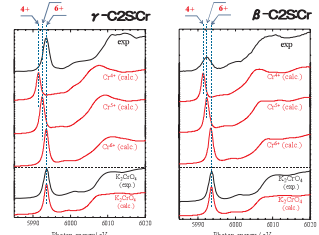
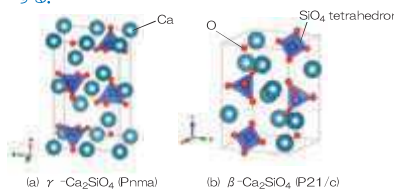


- 陽極酸化: 2M酢酸電解質 (Pt電極), 30分
- 熱処理: 723K, 5時間 (大気中)
- V K端のXANES測定 (BL11): 回転電子収量法
- XANESスペクトルの理論計算: Wien2k

Formation and Local Structure Analysis of High-Valence Chromium Ion in Dicalcium Silicate

J. Am. Ceram. Soc., 99 3151-3158 (2016).

□ γ -及び β -ゲイ酸ニカルシウム(Ca_2SiO_4 , C2S) 中に含まれるCr-イオンの局所構造及び価数を明らかにする。



Cr K-edge XANES spectra of Cr doped γ - and β - Ca_2SiO_4 and the results of calculations for difference valence state

Cr-イオンの局所構造:
 γ -C2S中: 6面の CrO_4 四面体構造
 β -C2S中: 平均価数5面の乱れた CrO_4 四面体構造

- Cr K端のXANES測定 (BL11): 部分蛍光収量法
- XANESスペクトルの理論計算: CASTEP (構造モデルの選択によりCrの価数を4+から6+の間で変化させた)