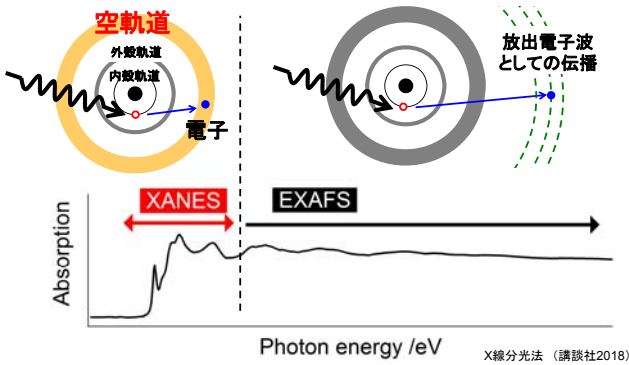
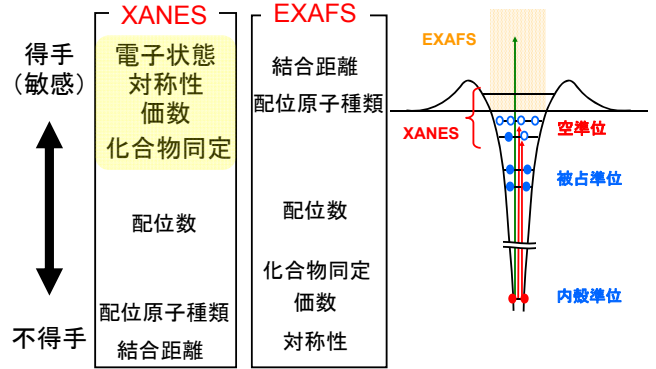


XANESの使いどころ: 酸化数とプリエッジピーク

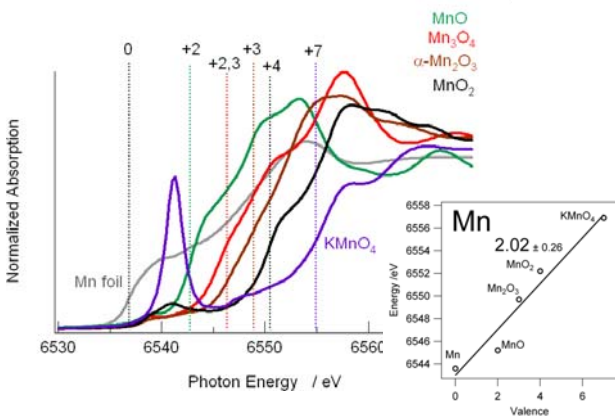
(徳島大院・社会産業理工) 山本 孝



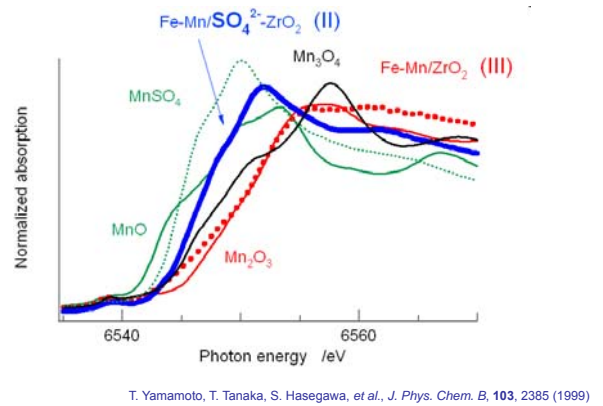
X線吸収端近傍構造 X-ray Absorption Near Edge Structure



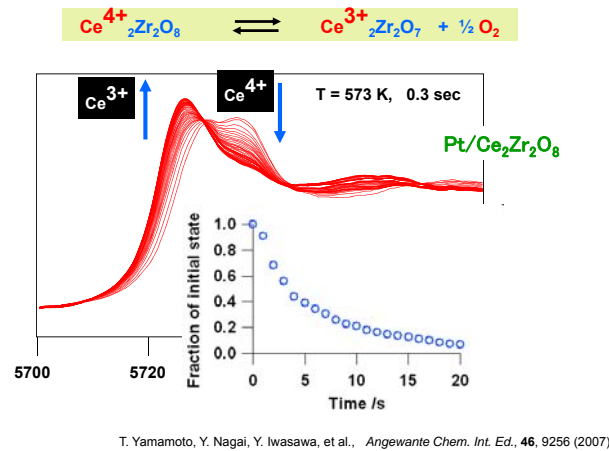
特徴1: 酸化数により吸収端がシフトする



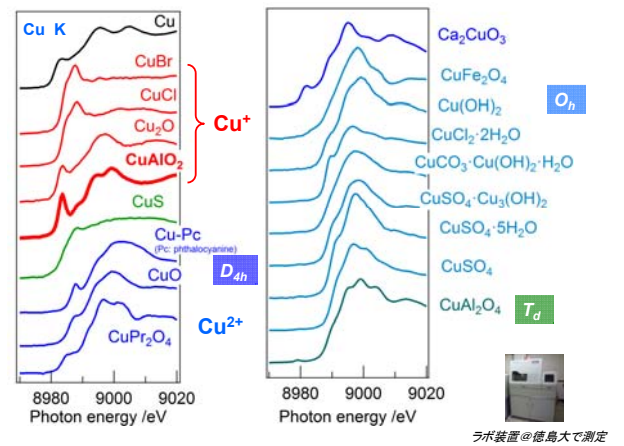
利用例1: 未知試料の酸化数推定



利用例2: 速度論的解析



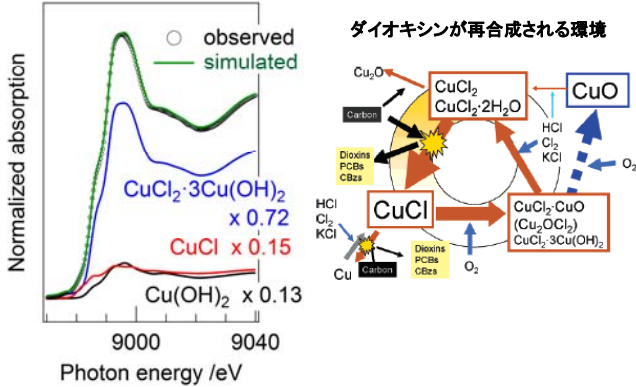
特徴2: 局所構造が異なればスペクトル形状も異なる



利用例3: 化学種定性・定量分析

7

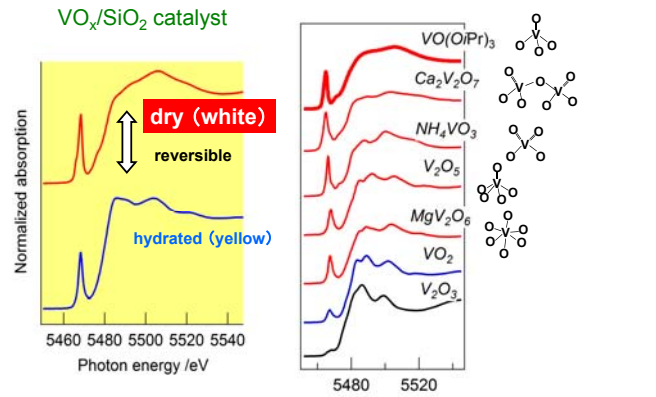
焼却飛灰中の銅化合物の変化



M. Takaoka, T. Yamamoto, T. Tanaka, et al., *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5878 (2005).

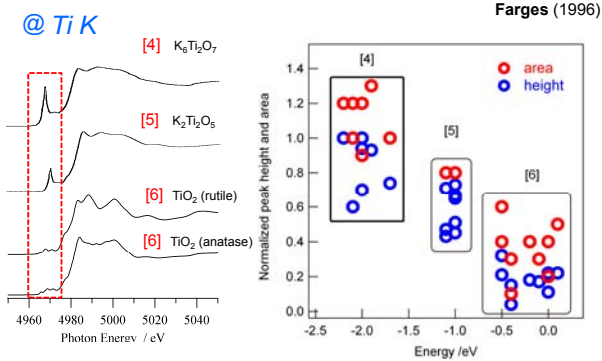
利用例4: 局所構造(対称性)推定

8



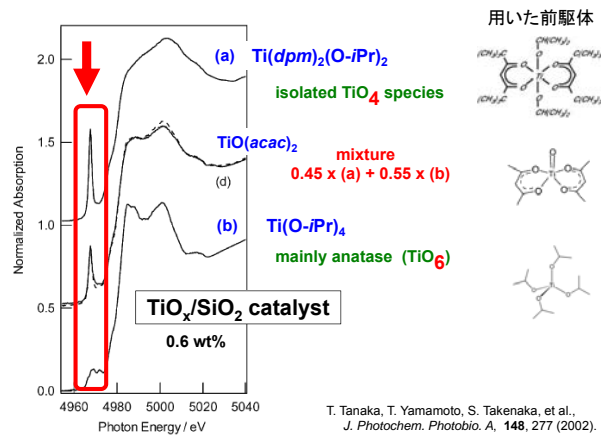
S. Yoshida, T. Tanaka, et al., *Proc. 9th Inter. Congr. Catal.*, 1473 (1988)

特徴3: プリエッジピーク強度, 位置が配位数に依存する



F. Farges et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3023, (1996)より作成

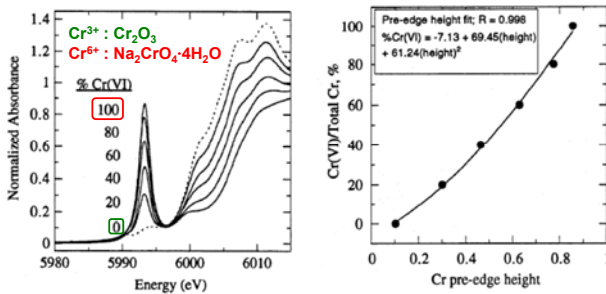
利用例5(プリエッジ): 対称性(配位数)推定, 定量



T. Tanaka, T. Yamamoto, S. Takenaka, et al., *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**, 277 (2002).

利用例6(プリエッジ): 六価クロム種の簡易定量

11



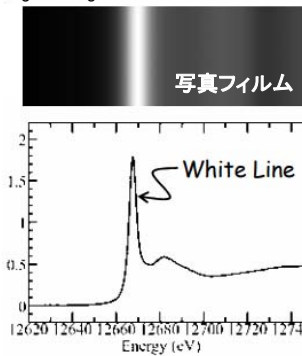
M.L. Peterson, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3399 (1997)

特徴4: 酸化数によりホワイトライン強度が変化

12

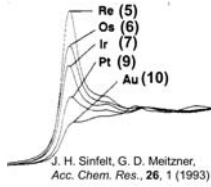
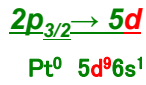
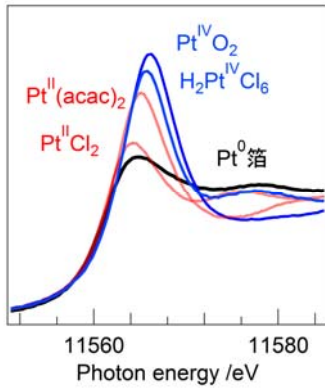
Pickering & Georg

@白金族-L3端



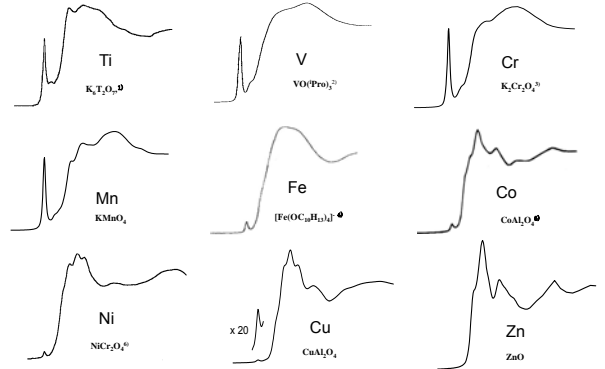
<https://www-ssrl.slac.stanford.edu/~george/pickup/exafs-12.pdf>

特徴4: 酸化数によりホワイトライン強度が変化



J. H. Sinfelt, G. D. Meitzner, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 1 (1993)

3d遷移金属 四面体配位化合物のK端 XANESプリエッジ

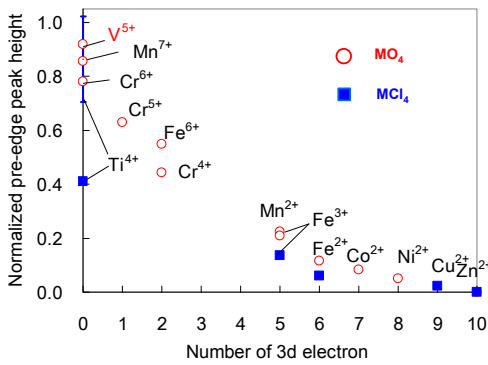


T. Yamamoto, *X-ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008)

1) Farges F, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 1996; 60: 3023, 2) Yoshida S, Tanaka T. *Metal Oxide Catalysts. In X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*, Iwasawa Y. (eds.), World Scientific: Singapore, 1996; p. 304, 3) Wang Yet al., *J. Catal.* 2003; 220: 347, 4) Roe AL, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1984; 106: 1676, 5) Rodriguez JA, et al., *J. Phys. Chem. B* 1998; 102: 1347, 6) Farges F. *Phys. Rev. B* 2005; 71: 155109.

プリエッジピーク高さ vs. d電子数

T. Yamamoto, *X-ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008)



Ti⁴⁺: Farges (1996); V⁵⁺: Tanaka (1989); Cr⁶⁺: Pantelouris (2004); Mn⁷⁺: Farges (2005); Fe³⁺: Jackson (2005); Fe⁶⁺: Tanaka (1994); Co²⁺: Rodoriguez (2001); Ni²⁺: Farges (2001); Cu²⁺: Sano (1992)

選択則(電気双極子遷移)

$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta n$: 制限無し

方位量子数 l (s: 0, p: 1, d: 2)

$s \rightarrow p$ $\Delta l = +1$ 許容

$s \rightarrow d$ $\Delta l = +2$ 禁制*

$p \rightarrow d$ $\Delta l = +1$ 許容

* 電気四重極遷移は許容. ただし遷移確率は3桁小さい

K 吸収端	1s 吸収	} 対称性に特に敏感
L1 吸収端	2s 吸収	
L2,3 吸収端	2p 吸収	

中心元素の対称性と混成軌道形成

指標表の例

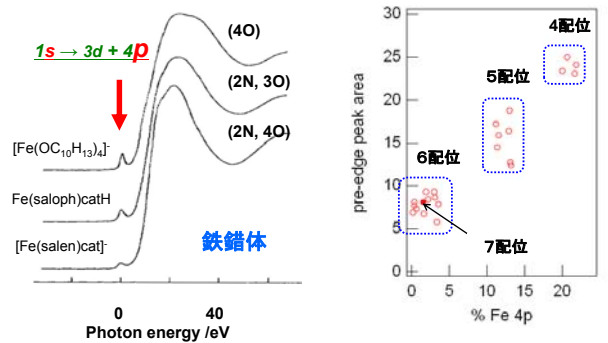
O_h		T_d	
p	d	p	d
A_{1g}	$x^2 + y^2 + z^2$	A_1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}		A_2	
E_g	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	E	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g} (R_x, R_y, R_z)$		$T_1 (R_x, R_y, R_z)$	
T_{2g}	(xz, yz, xy)	$T_2 (x, y, z)$	(xz, yz, xy)
A_{1u}			
A_{2u}			
E_u			
$T_{1u} (x, y, z)$			
T_{2u}			

↓
 p-d混成軌道は形成されない
 ↓
 K, L1端では痕跡程度のプリエッジピーク(電気四重極遷移)

↓
 p-d混成可能
 ↓
 s軌道からp成分への電気双極子遷移が許容
 ↓
 大きなプリエッジピーク

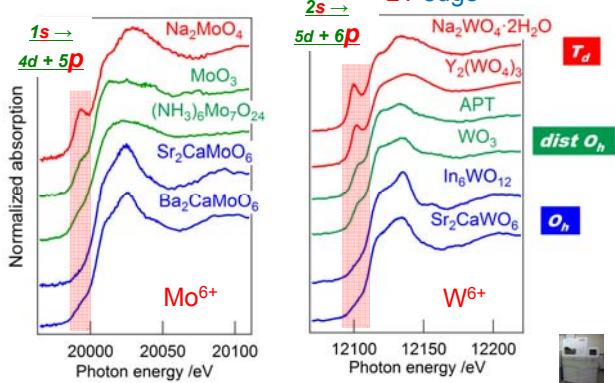
d-p混成軌道中のFe 4p軌道の割合 vs. プリエッジピーク強度

Roe (1984)



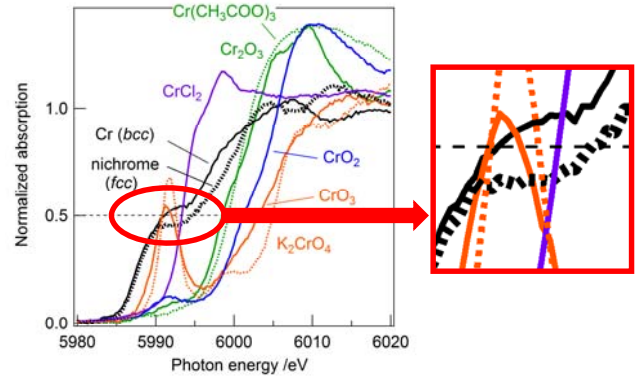
Taken from A. L. Roe, D. J. Schneider, R. J. Mayer, J. W. Pyrz, J. Widom, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1676 (1984).

第5, 6周期元素 d⁰化合物のXANES
K-edge

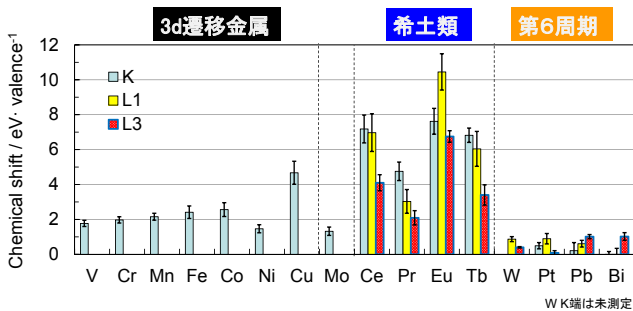


ラゲ装置@徳島大で測定

酸化数による吸収端のシフト2 (Cr-K端)



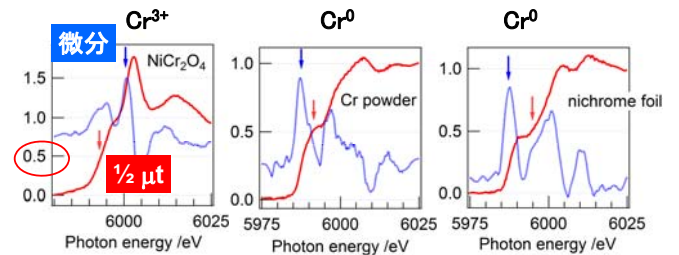
酸化数による吸収端のシフト3: まとめ1



- 見かけ上のシフト量は元素群内では類似
- 希土類元素のシフト量は他の元素群より大きい

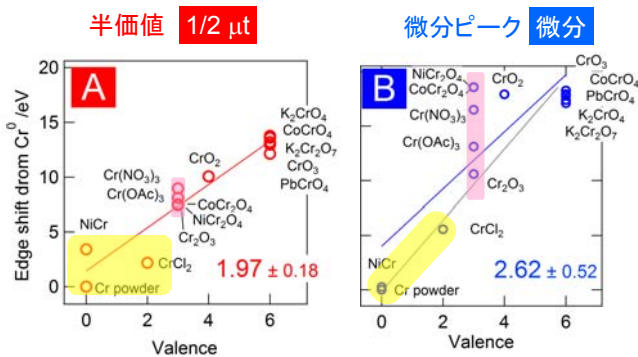
一部を 山本孝, 行本晃, 分析化学, 62, 555 (2013) にて公表.

吸収端エネルギー E₀ の見積もり @Cr K



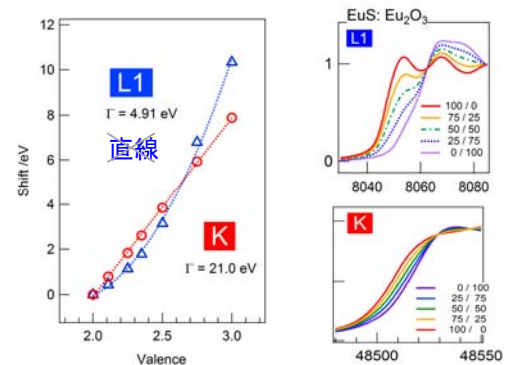
- 真の E₀ を実験的に求めることは困難
- (仮の) E₀ 決定法のガイドラインはない
- 評価法により E₀ および化合物間の序列が時に異なる

見かけ上の吸収端シフト @Cr K



- スペクトルを実際に見比べて評価することが肝要
- 対称性等の予備情報が揃わないと推定価数の確度は低い

混合試料の価数評価: 2成分系での検量線



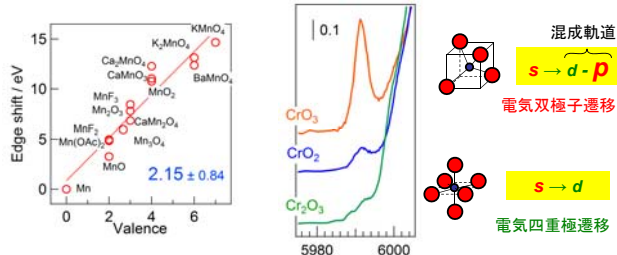
未知試料の平均酸化数を評価するときは要注意

T. Yamamoto, A. Yukumoto, J. Anal. Atom. Spectrom., 33, 585 (2018)

まとめ

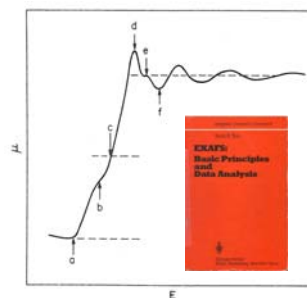
25

1. XANESスペクトルは、未知試料と既知試料を単純に比較するだけでも得られる情報は大きい
2. 大きなピークは電気双極子遷移 ($\Delta l = \pm 1$)
3. プリエッジピーク強度は対称性およびd電子数に強く依存
4. 酸化状態の推定は基本的に容易(数値化は慎重に)



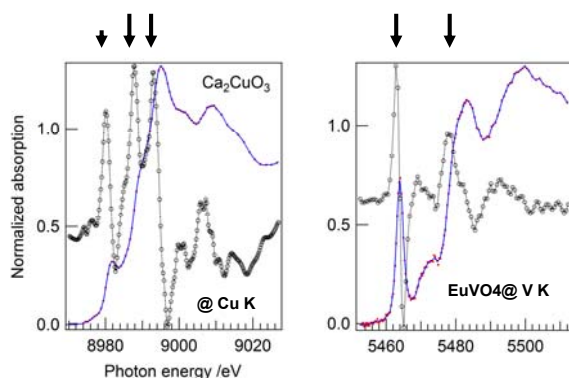
仮吸収端の見積もり

26



- 真の吸収端位置を実験的に求めることは困難
- 仮の吸収端位置決定法は統一されていない
- 絶対値は定まっていない(資料により異なる)

27



仮E0の見積もりには注意が必要

Transition Probability of Electron

28

		Cu	Kawai (2000)
K-L1	0.00000038	(1s — 2s)	$\Delta l = 0$
K-L2	0.19	(1s — 2p)	$\Delta l = \pm 1$
K-L3	0.37		
K-M1	0.00000072	(1s — 3s)	$\Delta l = 0$
K-M2	0.022	(1s — 3p)	$\Delta l = \pm 1$
K-M3	0.043		
K-M4	0.000025	(1s — 3d)	$\Delta l = \pm 2$
K-M4	0.000036		

Selection rule: $\Delta l = \pm 1$

	s	p	d	f
$l =$	0	1	2	3

J. Kawai: Absorption Techniques in X-ray Spectrometry, in "Encyclopedia of Analytical Chemistry", pp. 13288–13315 (2000), (Wiley, Chichester)