PR0015

ランタノイド L_{III} 吸収端 XANES スペクトルの半値全幅（FWHM）に認められる系統変化の理論解析

○太田充恒[1]・田中万也[2]
（[1]産総研、[2]原子力機構先端研）

L_{III} 吸収端 XANES スペクトルの半値全幅（FWHM）とランタノイド化合物の局所対称性の間に有意な相関関係が見いだされた報告をもとに（Asakura, et al., 2015. *J. Phys. Chem. C.* **119**, 8070- and references therein）、ランタノイド水溶液および鉄水酸化物・マンガン酸化物・炭酸カルシウム中のランタノイド XANES スペクトルの FWHM と、化学形態や構造情報との関係性を調べた結果、ランタノイドの化学形態分析に応用できることが明らかとなった（2017 年度年会報告）。また、原子番号の増加に伴う FWHM の系統的な変化を調べたところ、L_{III} 吸収端 XANES は 2p→5d 遷移に該当するにもかかわらず、4f 電子に関係すると考えられる明瞭な half-filled effect が認められた。本講演では、この L_{III} 吸収端 XANES スペクトルの FWHM に認められる系統変化の理論解析を行った結果について報告する。

3 つの仮定、1) 自然幅を補正した L_{III} 吸収端 XANES スペクトルの FWHM は、5d 軌道の縮退が解ける結晶場分裂効果に等しい、2) 結晶場分裂効果を点電荷モデルで近似する、3) 結晶場分裂効果と格子エネルギーの間には見かけ上の相関関係がある、を導入することで、自然幅を補正した FWHM と、フント則に従って得られる 4f 電子の基底項エネルギーの間に、次のような関係式を導くことができた（Ohta et al., 2018. *J. Phys. Chem. A.* **122**, 8152-）。

$$\Delta\Gamma(q) \approx \Delta_{\mathrm{cfs}} = Q\times\{\, a + bq + cq^2 + dq^3 + (9/13)n(S)\Delta E^1 + m(L)\Delta E^3 \,\}^2$$

ここで、$\Delta\Gamma$ は自然幅を補正した FWHM の値、Δ_{cfs} は 5d 軌道の結晶場分裂効果、$n(S)$ と $m(L)$ は全スピン量子数と全角運動量量子数、ΔE^1 と ΔE^3 はランタノイド化合物と自由イオンのラカー係数の差、q は 4f 電子の数、Q, a, c, b, d は係数を表す。この式を用いて、ランタノイド水和イオン・酸化物およびランタノイドを吸着させた鉄水酸化物・二酸化マンガンの FWHM の系統変化に対してフィティング行った結果、以下の大小関係が得られた。

ΔE^1 ($E^1{}_{\text{自由イオン}} - E^1{}_{\text{化合物}}$)： 二酸化マンガン ＜ 水和イオン＜ 酸化物 ＜ 鉄水酸化物
ΔE^3 ($E^3{}_{\text{自由イオン}} - E^3{}_{\text{化合物}}$)： 水和イオン ＜ 二酸化マンガン ＜ 酸化物 ＜ 鉄水酸化物

ラカー係数は共有結合性の強弱を表すパラメーターであるが、生成エンタルピーや分配係数に現れたテトラド効果の解析から推測される ΔE^1 と ΔE^3 の大小関係（水和イオン ＜ 二酸化マンガン ≈ 鉄水酸化物 ＜ 酸化物）と異なる結果を示した。これは、単純化しすぎた近似モデルを導入したために結晶場効果の関係式を定量的に表現できていない（半定量的な式に過ぎない）、全てのランタノイドイオンに同じ近似モデルを適応したため FWHM の系統変化を正しく捉えていない（上記 2, 3 の仮定に基づく関係式が軽希土類元素と重希土類元素で異なる可能性がある）、などの理由が考えられる。

Theoretical analysis for the series variation of the full width at half maximum (FWHM) of lanthanoid L_{III}-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra

○A. Ohta[1] , K. Tanaka[2] ([1]GSJ, AIST, [2]JAEA, ASRC)