

機関番号：32670

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350039

研究課題名（和文） 「忘れられた蛍光」 $L_{\gamma 4}$ 線を用いた、ランタノイドの価数選別 XAFS分光研究課題名（英文） Valence-selective XAFS spectroscopy of lanthanides using “the forgotten emission line”, $L_{\gamma 4}$

研究代表者

林 久史 (HAYASHI HISASHI)

日本女子大学・理学部・准教授

研究者番号：60250833

研究成果の概要（和文）：高分解能測定した $L_{\gamma 4}$ 線を用いた、新しい化学状態分析法を開発した。 $L_{\gamma 4}$ 線は非常に弱い（だからこれまで利用されなかった）、我々が開発した「孔雀型分光器」によって、Eu や Ce の高精度な $L_{\gamma 4}$ スペクトルを、1 eV 以下の高分解能で得ることに成功した。観測した $L_{\gamma 4}$ スペクトルは、それぞれ Eu の価数の違いと Ce 周りの配位環境の違いに応じて、化合物ごとに大きな違いを示した。こうした性質を使い、 $L_{\gamma 4}$ の部分蛍光収量測定を通じて、 $\text{Eu}L_{\gamma 4}$ が「価数を選別した X 線吸収測定」に応用できることを証明した。また $\text{Ce}L_{\gamma 4}$ が Ce 材料における電荷移動の研究に利用できることも示した。

研究成果の概要（英文）：We have developed novel analytical methods for the characterization of chemical states of Eu and Ce materials using highly resolved $L_{\gamma 4}$ emissions. Whereas the $L_{\gamma 4}$ emissions are very weak and hitherto neglected, we accurately obtained high-resolution (< 1 eV) Eu / Ce $L_{\gamma 4}$ emission spectra by the use of a multicrystal, multidetector spectrometer. The Eu / Ce spectra exhibited substantial differences depending on the valence state of Eu ions / on the chemical environments of the Ce ions. The applicability of the $\text{Eu}L_{\gamma 4}$ to valence-selective XAFS spectroscopy was demonstrated through partial fluorescence yield (PFY) measurements. Possible applications of the $\text{Ce}L_{\gamma 4}$ to the studies of charge transfers in Ce materials were suggested.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	14,500,000	4,350,000	18,850,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：状態選別 XAFS、価数選別 XAFS、スピン選別 XAFS、化学シフト、共鳴 X 線非弾性散乱、価数揺動材料、ランタノイド材料、局所構造

1. 研究開始当初の背景

(1)背景—ランタノイドの価数選別 XAFS の必要性—ランタノイドは通常 3 価であり、2 価あるいは 4 価という異常な酸化数は、4f 電子が空になる場合 (Ce^{4+}) と半分充滿した場

合 (Eu^{2+}) のみ、安定である。複数の価数をとるランタノイド(実用上はほぼ Ce と Eu) は、まさにその性質ゆえに、機能性材料のキーエレメントとして注目されている。実際、Eu 酸化物は優れた赤色蛍光体として有名で

あるし、そのカルコゲナイドは磁性半導体として重要で、原子炉のコントロール材料としても検討されている。一方 Ce 酸化物は、自動車触媒の助触媒として商用に供されているだけでなく、ガラスの脱色剤、研磨剤、紫外線遮断物質としても用いられている。こうした応用において、「ランタノイドが複数の価数をとること」、そして「条件によってそれらの比率が変わること」は、機能発現上、重要な役割を果たしている。

ランタノイドに限らず、近年開発された機能性材料は、単結晶より非晶質が多く、しばしばナノメートルオーダーの超微粒子構造をとる。これら先端的な機能材料一般に適用可能で、しかも元素選択的な、局所構造あるいは局所的電子構造の測定法として、X線吸収微細構造(XAFS)分光は広く利用されている。しかし残念ながら通常の XAFS 法には、価数が異なるイオンが混在する場合は、イオンごとの XAFS が平均化されてしまい、情報がかかり失われてしまうという難点がある。これはランタノイドの機能性材料の研究には、かなり痛手である。この問題を克服し、例えば触媒活性がある価数の XAFS だけを選択的に測定できるようになれば、ランタノイド機能性材料の理解は飛躍的に進展するはずである。また新材料の開発とその評価においても、多大な貢献ができると期待される。

(2)本研究の着想に至った経緯—蛍光 X 線の化学効果と $L_{\gamma 4}$ 線の再発見—「価数を選別した XAFS」測定の重要性は、研究開始当初でも広く認識されており、方法論も提案されていた。その基本は、化学シフト等の蛍光 X 線の化学効果を価数選別に利用することにある。ところが、価数選別に成功した例はきわめて少なかった。これは、蛍光 X 線の化学効果が、一般にそれほど大きくないことによる。例えば、3d 遷移金属の $K\alpha$ 線の化学シフトは線幅の 1/3 程度以下しかない。K β など、外殻電子からの蛍光 X 線は、化学効果は比較的大きいが、強度が弱い。こうした事情も手伝って、蛍光 X 線の化学効果は、十分に研究されているとは言い難かった。特に、ランタノイドを含む第 5 周期以降の元素については、研究例はほとんどなかった。

本研究の申請前、我々は、共鳴 X 線非弾性散乱（吸収端近傍での蛍光 X 線）を用いた、「選択的 XAFS 分光法」を提案し、「寿命幅を超えた（寿命幅フリー）」高分解能 XAFS、「スピンを選別した XAFS」の測定に成功してきた。こうした研究展開の中で、Ga 化合物の「価数選別 XAFS」測定を手がけた。そして価電子帯から $Ga1s$ への遷移に伴う $GaK\beta_2$ 線が、 Ga^{3+} に敏感なことを見出した（林久史等、X 線分析の進歩 37, 311(2006)）。この実験を通じて、Ga のみならず第 5 周期以

降の重い元素においても、価電子近傍の外殻電子の遷移に伴う X 線蛍光バンドは、これまで報告されていないだけで、豊穡な化学効果を示すのではないかとこの着想を得た。ただし前述の通り、一般に外殻電子による蛍光線は弱いので、近くに強い線があると化学効果の観測、ひいては価数選別のプローブとしての利用は難しい。換言すると、価数選別に使うには、対象とする蛍光 X 線バンドは、大きな化学効果を示すだけでなく、エネルギー的に孤立していることが望ましい。この考えに則ってランタノイドの蛍光 X 線のエネルギーをひとつひとつ検討した結果、 $5p \rightarrow 2s$ 遷移にともなう $L_{\gamma 4}$ 線が有望という結論に達した。

$L_{\gamma 4}$ 線は特性 X 線のひとつとして、その波長とエネルギーが、X 線結晶学の有名なデータベース「International Table for X-ray crystallography」に、エネルギーが記載されている。しかし研究開始当時、この線についてわかっているのは、ほぼそれだけであった。そこで、後述の「孔雀型分光器」を用いて、2 価の EuS と 3 価の EuF_3 、 Eu_2O_3 について $EuL_{\gamma 4}$ 線を予備的に測定してみた。その結果、4 章で詳述するように、約 5 eV の化学シフトが観測された。これだけの化学シフトがあれば、この線を用いてランタノイド材料（少なくとも Eu 材料）の価数選別 XAFS は測定できると考え、本申請に至った。

2. 研究の目的 本研究の目的は、我々が独自に開発した X 線発光分光器（3 章で詳述）、「孔雀型分光器」を高感度化し、ランタノイド（特に Ce と Eu）の微弱蛍光線： $L_{\gamma 4}$ 線を高分解能分光することで、これまで誰もなしえなかったランタノイド化合物の価数選別 XAFS を測定することにある。

3. 研究の方法

(1)孔雀型分光器の改良・整備 図 1 に、放射光施設 SPring-8 に設置されている、孔雀型分光器の写真を示す。

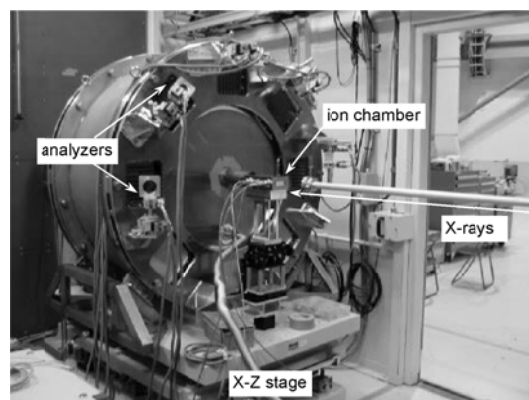


図 1 孔雀型分光器（雑誌論文②、③）

この分光器は、研究代表者が JST「さきがけ」

の援助を得て独自に設計・開発した装置である。この分光器の特徴は、球面湾曲・分光結晶と検出器のペアを共通の散乱角上に多数配置し、検出感度の向上を図った点にある。本研究の開始当時は、検出器としてシンチレーションカウンターを用いていた。また Si(nnn)結晶(7組)と Ge(620)結晶(3組)の利用のみが可能であった。

微弱な L_{γ_4} 線を高精度で測定するには、当時の「孔雀型」分光器でもなお十分でなく、さらなる高感度化と信号/雑音比(S/N比)の向上を必要とした。そこで、分光器の検出器をシンチレーションカウンターから半導体検出器に置換した。これによって雑音の低減化と高次光の除去を達成でき、スペクトルのS/N比は一桁近く向上した。

蛍光 X 線の化学効果を利用するには、1eV 以下の高分解能測定が必須であるが、そのためには、分光結晶のブラッグ角を 70° 以上にとる必要がある。このことは、波長(エネルギー)の異なる蛍光 X 線を測定するには、異なる面間隔をもった分光結晶が必要なことを意味する(これは、「孔雀型」分光器のみならず、あらゆる高感度・高分解能 X 線分光器が現在共通に抱えている課題である)。

EuL_{γ_4} 線については、幸運にも、当時所有していた Si(nnn)結晶が流用できた。しかし CeL_{γ_4} 線については、結晶の流用はきかなかつた。そこで球面湾曲 Si(440)結晶(面間隔: 1.9196 Å; Ce L_{γ_4} に対するブラッグ角: 81.6°)を5枚購入し、分光器に取り付けた。

(2) L_{γ_4} 発光の高感度・高分解能測定 孔雀型分光器を改良・整備した後、Eu 2 価の標準物質である EuS、Eu 3 価の標準物質である Eu_2O_3 、 EuF_3 、 $EuCl_3$ 、Ce 3 価の標準物質である CeF_3 、 Ce_2S_3 、Ce 4 価の標準物質である CeO_2 、 CeF_4 について、 L_{γ_4} スペクトルを高感度・高分解能測定し、その化学効果を検討した。 Eu_2O_3 などいくつかの系については、励起エネルギーに応じた L_{γ_4} スペクトルの変化も観測した。

(3) L_{γ_4} 発光の蛍光部分収量(PFY)測定による価数選別 XAFS の測定 L_{γ_4} 線の化学効果を利用して、各価数に敏感な発光エネルギーでの L_{γ_4} バンドを強度モニターしながら、以下の試料の PFY スペクトル(価数選別 XAFS に相当)を測定した: (a) EuS と Eu_2O_3 の 1:1 混合物、(b) 価数揺動物質 $Eu_3Pd_{20}Ge_6$ 、 $EuPd_2Si_2$ 、(c) 実用材料 CeB_6 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 。

(4) 実験室の波長分散型分光器を用いた、新たな L 線の化学効果の探索 ヨハンソン型湾曲結晶と位置敏感型比例計数管(PSPC)を用いた、図 2 のような波長分散型の X 線分光器を日本女子大学に設置した。これを用いて、Eu や Ce 以外の重元素の L 線にも価数選別

XAFS に適用可能な、大きな化学効果を示す線がないか、探索した。

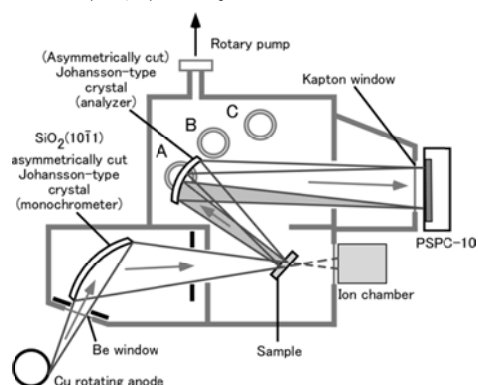


図 2 実験室用波長分散型分光器(雑誌論文⑤)

(5) スペクトルの理論計算 (2)~(4) で得られた実験スペクトルを解析するため、バンド計算ソフト「WIEN2k」や、独自に開発した共鳴 X 線発光のシミュレーター「SIM-RIXS」(雑誌論文①)を用いて、 L_{γ_4} スペクトルやその励起エネルギーによる変化、さらに XAFS スペクトルについて、シミュレーションを行った。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

① EuL_{γ_4} スペクトルの価数敏感性 図 3 に Eu の標準物質の EuL_{γ_4} スペクトルを示す(雑誌論文⑥)。

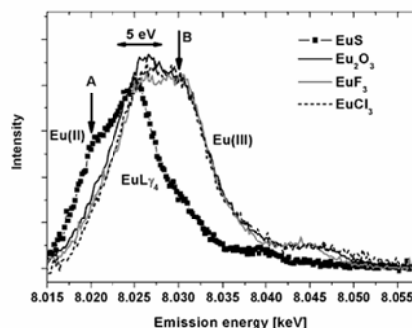


図 3 EuL_{γ_4} スペクトルの化学効果(雑誌論文⑥)

3 価の標準物質(Eu_2O_3 、 EuF_3 、 $EuCl_3$)のスペクトルに大きな差がない一方、2 価の標準物質である EuS のスペクトルは、プロファイル変化しながら、約 5eV ほど化学シフトしているのがわかる。同様の測定を、30K では Eu 3 価が主で、298K では Eu 2 価が支配的になる価数揺動物質、 $Eu_2Pd_2Si_2$ について行った結果を図 4 に示す(*J. Anal. Atomic Spectrom.* 投稿中)。

3 価がメインとなる 30K におけるスペクトルは Eu_2O_3 のスペクトルと、2 価がメインとなる 298K のスペクトルは EuS のスペクトルと、それぞれよく重なっている。図 3、4 の結果は、 EuL_{γ_4} が、Eu の価数だけに応じて、プロファイル変化することを疑う余地なく立証

している。

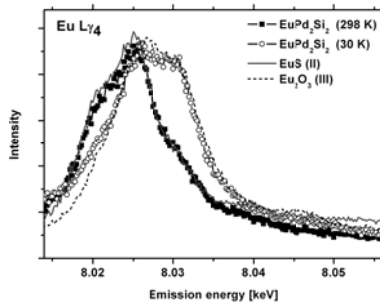


図4 EuPd_2Si_2 の EuL_4 スペクトルの温度依存性

② EuL_4 スペクトルの励起エネルギー依存性
 図5に Eu_2O_3 の L_4 スペクトルの励起エネルギー依存性を示す(雑誌論文①)。

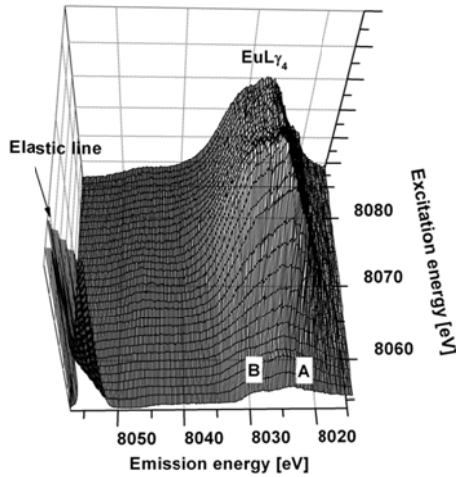


図5 Eu_2O_3 の L_4 スペクトルの励起エネルギー依存性(雑誌論文①)

励起エネルギー依存性は比較的単純であり、「SIM-RIXS」でよく再現できた。これは、発光の中間状態と終状態の相互作用を無視できることを意味する。同時に、例えば図5のAやBなど、特定の発光エネルギーをモニターしつつ励起エネルギーを掃引することで(PFY測定)、XAFSが得られることを支持する結果でもある(雑誌論文①)。

③ **Euの価数選別 XAFS スペクトル** ①、②の結果に基づいて、EuSと Eu_2O_3 の1:1混合物についてPFY測定した結果を図6下段に示す(雑誌論文⑥)。混合物の EuL_4 スペクトルのうち、2価敏感な発光エネルギー(図3のAの位置)と3価敏感な発光エネルギー(図3のBの位置)をモニターして得たスペクトルは明かに違っており、それぞれEuS(中段)と Eu_2O_3 (上段)のスペクトルとよく一致した。これは、 EuL_4 を用いれば、期待通り、EuのXAFSスペクトルを価数選別できることを実

験的に証明するものである。こうして実験的基盤を固めた後、実際の価数揺動材料である $\text{Eu}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ や実用蛍光材料： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ の価数選別 XAFS 測定を行った(雑誌論文④、⑥)。例として $\text{Eu}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の結果を図7に示す。含まれるEuの濃度がかなり低いにもかかわらず、Euの価数に伴う有意なXAFSスペクトルの変化が観測できているのがわかる。この結果は、少なくとも測定するエネルギー範囲を吸収端近傍に限定すれば、しばしばEuを低濃度でしか含まない実用材料についても、 EuL_4 を利用した価数選別 XAFS 測定が可能なることを強く示唆している。

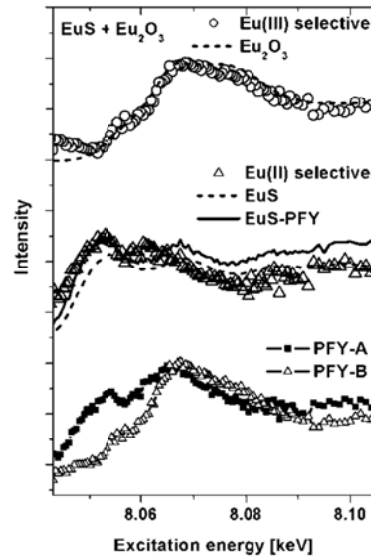


図6 EuSと Eu_2O_3 の1:1混合物の、価数選別 XAFS。下段はPFYスペクトル。上段と中段は、重み補正をして得た混合物の3価選別 XAFS と2価選別 XAFS を、 Eu_2O_3 と EuS の結果と比較したもの(雑誌論文⑥)。

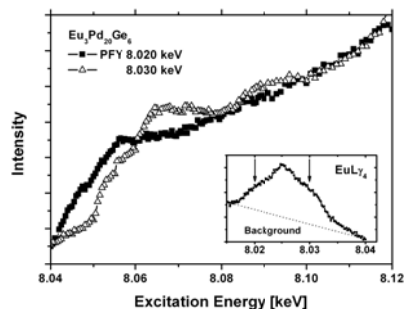


図7 価数揺動材料 $\text{EuPd}_{20}\text{Ge}_6$ の PFY スペクトル。挿入図は EuL_4 スペクトル。PFY スペクトルを測定した発光エネルギーを矢印で示している(雑誌論文④、⑥)。

④CeL_γ4 スペクトルの化学効果 図8にCeの標準物質のCeL_γ4 スペクトルを示す(雑誌論文③)。興味深いことに、CeL_γ4 は明確な価数依存性を示さず、むしろ、配位子の種類によってスペクトルが変化した。これはCe化合物では4f電子の数が少ないため、L_γ4 発光に関与するCe5p電子が、価電子として、配位子とのバンド形成にEuよりも強く関与できるためと考えられる。図8の結果は、CeL_γ4 は、価数選別 XAFS 用のプローブとしてではなく、直接、配位子とCeイオンの相互作用(たとえば配位子とCe間の電荷移動など)を検討するためのプローブとして使用した方が、有効なことを示唆している。こうした考えに基づき、電子顕微鏡のフィラメント材料としても注目されている、実用Ce材料: CeB₆について、電荷移動の詳細を探るためにL_γ4 測定を行い、高精度観測に成功した(赤丸; 論文作成中)。

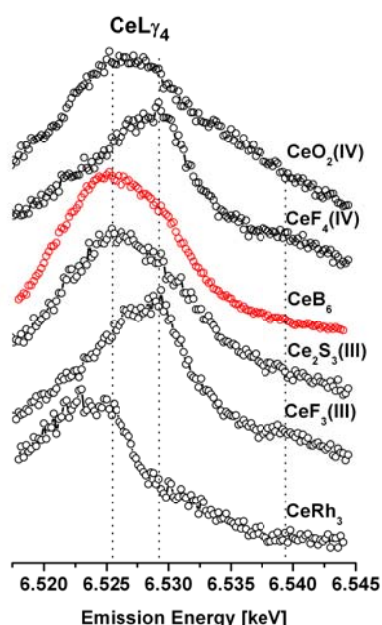


図8 CeL_γ4 スペクトルの化学効果

⑤実験室におけるL線の化学効果の探索

EuL_γ4 やCeL_γ4 以外にも、顕著な化学効果を示すランタノイドの発光線がないか、実験室で探索した。その結果、Ceについて、L_γ4 だけでなくLβ_γ線にも、価数変化に伴う(小さいながらも)はっきりとしたスペクトル変化を見いだした(雑誌論文⑤)。現在、IやCs、Pr、Nd等についても、化学効果を調査している。しかしやや意外なことに、これまで探索した限りでは、少なくとも実験室の波長分散型分光器では、大きな化学効果は観測されなかった。今後さらに探索をすすめ、総合報告としてまとめる予定である。

⑥スペクトルの理論計算 バンド計算ソフトWIEN2kを用い、EuS(雑誌論文⑥)やCeO₂(雑誌論文⑤)について、L_γ4 スペクトルの理論計算を行った。また、L_γ4 線を含めた様々な蛍光X線の元素吸収端近傍での共鳴発光を解析し、状態選別 XAFS を抽出するソフトウェア(SIM-RIXS)を開発し、そのモデルケースとしてEu₂O₃のEuL_γ4 スペクトルに適用した。その結果、吸収端近傍に「見えない構造」が埋もれているという興味深い結果を見出した(雑誌論文①)。

(2)成果のインパクト 上記の成果は、X線分光分析分野を超えて、化学分析一般に大きなインパクトを与えた。そのことは、本研究の最も基本的な成果が、分析化学の権威ある雑誌、*Anal. Chem.* に掲載されたことにも現れている(雑誌論文⑥)。また講演した国際学会の一つ(XAFS14、学会発表⑥)では、「X線状態分析の新しい可能性を拓くもの」と高く評価され、一般講演としては異例の長さ(6ページ。通常は4ページ)のプロシーディング掲載(雑誌論文④)が認められた。また非会員であるにもかかわらず、日本物理学会からは、招待講演を依頼された(学会発表④)。

(3)今後の展望 本研究によって、EuについてはL_γ4 線を用いた価数選別 XAFS 分光法が、CeについてはL_γ4 の変化それ自体を使う電子状態分析法が、それぞれ実用段階に入った。それぞれ新しく、かつユニークな状態分析法として、今後、磁性材料を中心とする材料科学、触媒科学、電気化学、溶液化学など、ランタノイドに関係する広範な分野への貢献が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Hayashi、SIM-RIXS: a program to simulate resonant inelastic X-ray scattering、*X-Ray Spectrom.*、査読有、40巻、2011、24-30
- ② 林 久史、共鳴X線非弾性散乱の分析化学的応用、*分析化学*、査読有、59巻、2010、425-435
- ③ H. Hayashi、Y. Takehara、N. Kawamura、M. Mizumaki、Chemical Effects of CeL_γ4 Emission Spectra for Ce Compounds、*Anal. Sci.*、査読有、26巻、2010、885-889
- ④ H. Hayashi、N. Kawamura、M. Mizumaki、T. Takabatake、H. Imura、K. Okamoto、T. Akai、Valence-selective XAFS spectroscopy using EuL_γ4 emission、*J. Phys. Conference Series*、査読有、190巻、2009、012050-1-012050-6
- ⑤ H. Hayashi、K. Okada、Chemical effects on

valence → L emissions of lanthanide compounds, *Spectrochim. Acta B*, 査読有、64巻、2009年、753-755

- ⑥ H. Hayashi, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Takabatake, Probe for Spin- and Valence-Selective X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy: EuL_{γ_4} Emission, *Anal. Chem.*, 査読有、81巻、2009年、1522-1528

[学会発表] (計 8 件)

- ① 河村 直己、水牧 仁一郎、林 久史、圓山 裕、SPRING-8 BL39XU におけるエネルギー分散型 X線発光分光測定の実況、第24回日本放射学会年会、2011年1月9日、つくば国際会議場
- ② 河村 直己、水牧 仁一郎、林 久史、圓山 裕、Mn $K\alpha$ 線および $K\beta$ 線共鳴 X線発光分光の磁気円二色性による MnFe_2O_4 の電子状態の研究、日本物理学会第66回年次大会、2011年3月28日、新潟大学
- ③ H. Hayashi, Personal computer program for simulating resonant X-ray emission: SIM-RIXS, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, 2010年12月19日、Honolulu (USA)
- ④ 林 久史, X線発光分光の進展、日本物理学会2010年秋季大会、2010年9月25日、大阪府立大学
- ⑤ 林 久史、竹原 由貴、片桐 美奈子、水牧 仁一郎、河村 直己、状態選別 X線吸収分光の新しいプローブ:ランタノイド L_{γ_4} 線の化学効果、第45回 X線分析討論会、2009年11月6日、大阪市立大学
- ⑥ H. Hayashi, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Takabatake, Probe for spin- and valence-selective XAFS spectroscopy: EuL_{γ_4} emission, *14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, 2009年7月29日、Camerino (Italy)
- ⑦ 林 久史、発見! スピンと価数に敏感な、ランタノイドの蛍光 X線: EuL_{γ_4} 、第3回磁性分光研究会、2008年11月7日、岡山大学
- ⑧ 林 久史、河村 直己、水牧 仁一郎、高畠 敏郎、「価数選別 XAFS」のプローブとしてよみがえる「忘れられた蛍光 X線」 EuL_{γ_4} 、第11回 XAFS 討論会、2008年8月6日、イーグレひめじ

[その他]

ホームページ等

<http://mcm-www.jwu.ac.jp/~hayashih/hayashi.files/sub1.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 久史 (HAYASHI HISASHI)
日本女子大学・理学部・准教授
研究者番号: 60250833

(2) 研究分担者

河村 直己 (KAWAMURA NAOMI)
高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員
研究者番号: 40393318

(3) 連携研究者

なし