



技術解説

# 迅速 EXAFS 測定装置による 物質の局部構造の解析

池田重良\*

## 1. はじめに

X線回折法による結晶性の物質の構造解析の技術は今日ほとんど完璧なまでに発達し、非常に微量の試料でも精密に構造が明らかにされる時代となった。この場合、入射X線は単一波長であり、試料は周期的に規則正しい原子配列をしている必要がある。しかしこれによって得られた動径分布は長距離秩序の平均である。したがってこの方法は非晶質物質のように長距離秩序性に欠ける物質や溶存化学種の局所構造等の測定には不向きである。

連続X線を試料に入射し、そのX線吸収を測定すると、これが構成原子の励起あるいはイオン化によるものであるから周期的な原子の配列に特に依存することはなく、あらゆる試料について観測の可能性を有している。しかもその吸収端のことを考えれば元素に固有の性格も有している。

ここで元素によるX線の吸収端附近を微細に観察すると、2種類の性格の異なった理由によって質量吸収係数が変動する。即ち吸収端から20~30 eV 短波長側の部分の吸収のゆらぎは電子の空準位への励起にもとづく Kossel 構造と呼ばれるもので、それより高エネルギー側の1,000 eV 付近までわたって現われる微細構造は光電子の弾性散乱にもとづく、従来 Kronig 構造と呼ばれているものである。近年はむしろ EXAFS. (Extended x-ray absorption Fine Structure) と略称されている。このX線吸収微細構造は古くから発見されており1950年代には阪大理学部の白井、石村、沢田らが、理論的解析を行い、これが非晶質性物質の動径分

布の測定に有用であることを示唆しておられる。これは内殻準位から連続準位に放出された光電子と周囲の原子とによって干渉が起り回折される現象である。即ちX線のエネルギーがその元素の吸収端のエネルギーより高くなると入射X線を吸収して内殻が励起して、その結果光電子が放出される。この光電子のうち試料の外に出て来たもののエネルギーを測定して化合状態を解析するのがX線光電子分光 (XPS), いわゆる ESCAであるが、一方ではその試料中でイオン化したもとの原子の周囲の原子によって散乱されて元の原子の位置に戻ってくるとき干渉を起す。光電子のエネルギーを波数ベクトルであらわすと  $k = [2m(h\omega - E_0)/\hbar^2]^{1/2}$  ( $\hbar\omega$  は入射光エネルギー,  $\hbar = (h/2\pi)$ ,  $E_0$  はイオン化エネルギー,  $m$  は電子の質量) となる。入射光のエネルギーが異なれば光電子の波長も異なり、干渉波は強調されたり減衰されたりする

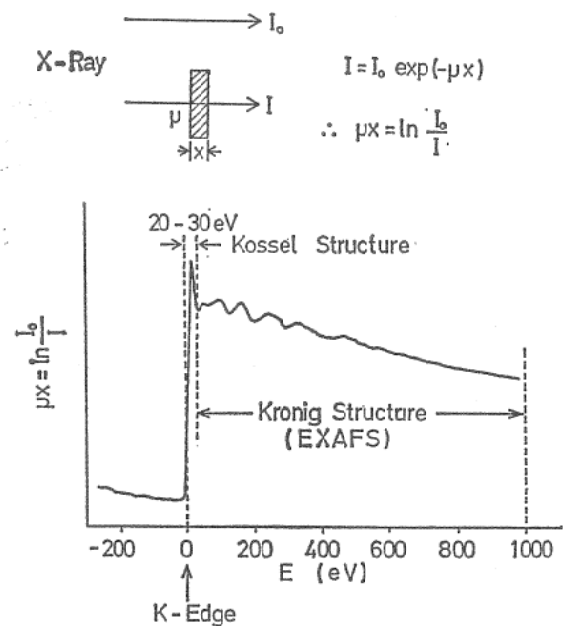


図1 K X線吸収パクトルの微細構造

\* 池田重良 (Shigero IKEDA), 大阪大学理学部, 化学科, 分析化学講座, 教授, 理博, 分析化学

る。これによってもとの原子の位置にもどったとき、放出される光電子の波動関数の終状態が定まり、この状態に達する遷移確率が変わる。この遷移確率によって質量吸収係数が定まるので吸収スペクトルに微細なゆらぎが生じる。即ちこのゆらぎは原子間距離と吸収されるX線のエネルギーによって定まる。まさに物質内に線源をもつ電子線回折のようなものであるがデータ解析が重要な役割を果している。

近年米国の Sayers, Stern および Lytle<sup>1)</sup> が、この微細構造の解析にフーリエ変換を応用してそれを容易にしたことから急激に物質の近距離構造分析法として注目されて来た。これによってX線を吸収する原子から隣接原子までの距離、その種類、更にはその数に関する動径分布関数を容易に得ることが出来る。

問題はこれらの微細構造、即ち吸収端から高エネルギー側600~800 eV にわたる Kronig 構造の振幅は極めてわづかなものであるので、これを精密に測定する必要がある。従来はこれを長時間かかって測定していたが、この現象を物質解析のために利用するには強力な連続X線源か高感度のX線検知器が必要である。

このため、米国を始めとする各国では最近もっぱらシンクロトロン放射光(略してSOR光またはSR光)を光源として測定が行われており、非晶質材料、触媒、溶液や生体中の金属錯体の解析に活発に利用されて来ている。SOR光を用いない場合は強力X線発生装置を用いているがその例は比較的少ない。

そこでわれわれは EXAFS をもっと日常自由に、しかも高感度で迅速に測定する方法の開発を試みた。X線源や測定装置も特殊なものを用いず、けい光X線分析装置を改良して利用し、他がX線の強力化をねらうのに対し、検知系の高感度化、迅速化に心掛けてこれに成功した。ここではその試作装置の概要と研究結果の一端を述べておく。

## 錯2. 実験室用迅速 EXAFS 測定装置

試作した EXAFS 装置の概要を第2図に示す<sup>2)</sup>。光源として用いるX線は、通常のけい光X線分析等に用いられているタングステンター

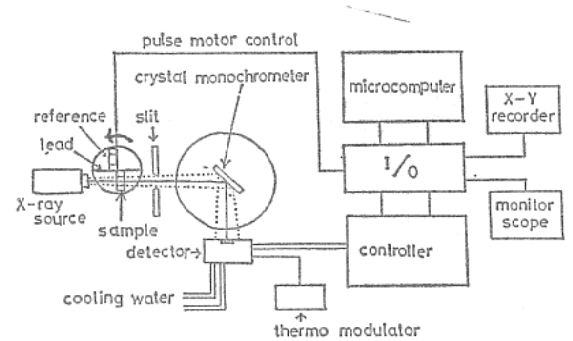


図2 実験室用迅速 EXAFS 測定装置(試作)

ゲットの管球から線焦点として放射して用いる。これから得られた連続X線は試料層を通過する。試料層は金属の場合10 $\mu$ 前後の厚さとする。粉末試料は圧縮してペレットするかセロテープのようなものに均一に分散させて適當の厚さとする。溶液試料はマイラー窓でつくったセルを使用し濃度に応じて層の厚さを加減する。試料を通過したX線は分光結晶によって回折分光されて検出器に入射する。本測定法の改良はこの検知方式にある。

けい光X線分析では分光結晶から分散して来たX線の検知にはシンチレーション計数管やガス封入比例計数管等を用い、これをゴニオメータ上を走査してX線強度の波長分布を測定するか半導体検出器により分光結晶を用いず波長分析器によりX線のスペクトルを得るが後者では分解能がわるく、前者では感度が非常に低い。

そこで本研究では位置有感検知器を用いて目的元素のX線吸収端の近辺1,000 eV位までのエネルギー幅にわたって同時に計測する方式を採用した。しかもこれを高感度で行うことによってX線電源の変動の影響も著しく消去出来、測定時間も短縮出来る可能性を有している。

従来この種の検出器としては抵抗線心等を用いたガス比例計数管、セラミックスを用いた checker-board 型の検知器等があるがその位置分解能、時間分解能及びその価格的な面も考慮して本法では Siphodiode を用いた selfscanning photodiode array (SSPA) の使用を試みた。この検知器をX線の検知に用いた例はほとんどなく、基礎的な検討が必要であったが原理

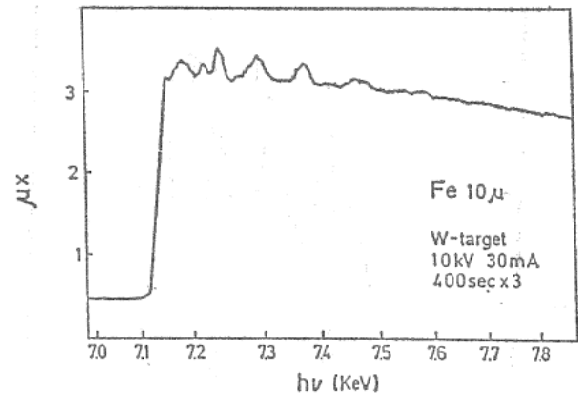
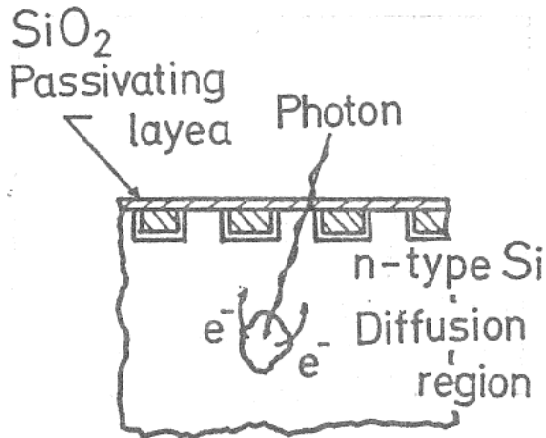


図5 鉄薄膜の EXAFS (K吸収)

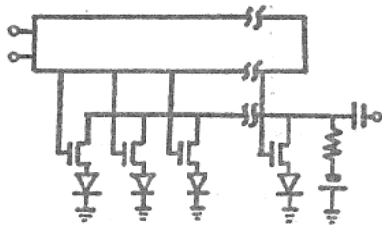


図3 SSPA

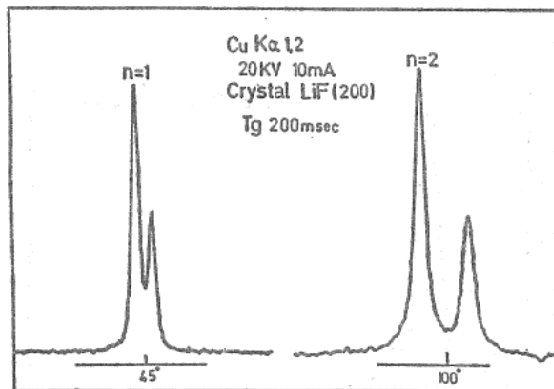


図4 SSPA による Cu K $\alpha_{1,2}$  X線の測定

的には計数器の不感時間がなく、このため高輝度のX線パルス等の分光測定等にも有用である<sup>3)</sup>。

使用した SSPA は松下電子製 MEL 512 K のパイレックス窓を取り除いた状態のもので、1 channel 28  $\mu\text{m}$  で 512 channel あり全体で 14.4 mm の有感長を有するものである。これを 0°C に冷却しながら用いる。第 4 図は本装置を用いて Cu K $\alpha_{1,2}$  の特性 X 線スペクトルを測定したものであるが、1 次、2 次ともその

spin doublet が明らかに分離しておりよい分解能を有していることを示している。また photodiode array の感度も Cu K $\alpha_{1,2}$  の場合  $3 \times 10^4$  photon/sec  $\text{cm}^2$  の X 線束が S/N 比 100 で測定出来る。ゲート時間も 100 秒可能である。各素子間のバラツキは 5% 以内であった。

### 3. EXAFS 測定法

試料は先に述べたように試料台にのせるが試料中の目標元素による質量吸収係数 ( $\mu_x = \log I_0/I$ ) には試料透過後の X 線の強度 (I) の他に試料に照射する実線の強さ  $I_0$  を測定する必要がある。これは第 2 図に見られるようにステップモーターで試料台が一定の周期で回転し I と  $I_0$  を交互に測定し質量吸収係数をデータ処理によって直ちに求めるようにした。

実験結果および解析 Fe 10  $\mu\text{m}$  のフィルムについて測定した Fe K 吸収の EXAFS を第 5 図に示す。測定は 400 秒づつ 3 回測定したデータを加算したものである。これから質量吸収係数を規格する。規格化吸収  $\chi$  をエネルギー軸に対して求めるに  $\chi(k)$  は自由原子の各エネルギー領域における質量吸収係数  $\mu^0(k)$  が必要である。これについてはいろいろの理論的試論もあるがここではまず  $\mu(k)$  をエネルギー軸に対して求めた後、吸収の高エネルギー部分のゆらぎのない所から 3 次多項式で近似する smoothing curve を求めてこれをゆらぎのある領域低エネルギー側吸収端まで延長して  $\mu^0(k)$  曲線とした。この点解決すべき問題が残っている。

規格化吸収  $\chi(k)$  は理論的解析によって原子

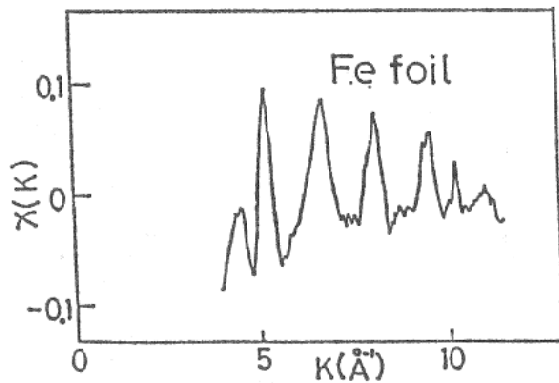


図6 鉄薄膜のXデータ

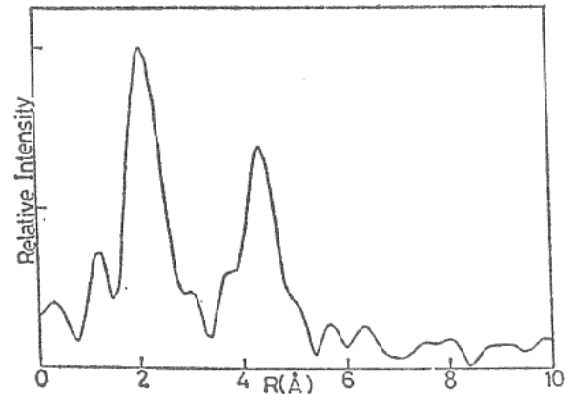


図7 鉄薄膜の原子動径分布 (10μ)

が  $j$  コ配位している中心原子に対しては

$$x(k) = \sum A_j(k) \sin [2kR_j + 2\delta_j(k)]$$

$$A_j(k) = N_j/kR_j^2 f_j(k) \exp(-2R_j/\lambda) \exp(-2k^2\sigma_j^2)$$

ここで  $A_j(k)$  = 散乱因子,  $R_j$  および  $N_j$  は原子間距離および  $j$  番目の配位圏の原子の数であり  $\delta_j(k)$  はX線吸収原子および散乱原子に依存する位相因子である。  $f_j(k)$  は散乱原子の種類で定まる強度因子—後方散乱振幅をあらわす。散乱因子  $A_j(h)$  の中には光電子の弾性散乱の項と Debye-Waller 因子に相当する項  $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$  ( $\sigma_j$  はバラツキの程度をあらわすパラメーター) を含んでいる。  $\lambda$  は弾性散乱の平均自由行程。

次に微細構造の  $x(k)$  をフーリエ変換して動径分布関数  $\phi(r)$  を次式によって求める。

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k \min}^{k \max} \chi(k) \exp(-2ikr) dk$$

これによって得られる極大の peak から原子間距離  $R_j$  を求める。この場合  $r_j = R_j - a_j$  で  $a_j$  は位相因子  $\delta_j$  によって定まる。

Fe の場合その吸収スペクトルから  $\chi(k)$  を求めこれよりフーリエ変換によって動径分布関数を求めたのが第7図である。この場合は位相シフトの項を無視した。実際には  $a_j$  を補正する必要がありこれによって原子間距離が正しく得られるわけである。まだまだ結晶回折から得られたデータから比べると精度も悪いがしかし非晶質の固体や粉末および液体の近距離構造が迅速に得られることが明らかとなった。第8・9図は0.5 M  $\text{CuSO}_4$  の水溶液について測

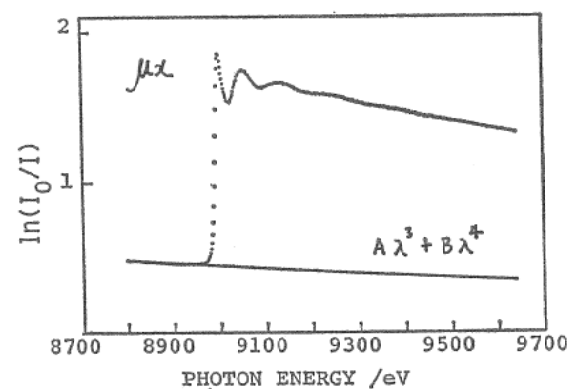


図8 0.5M  $\text{CuSO}_4$  溶液中の Cu K吸収の EXAFS

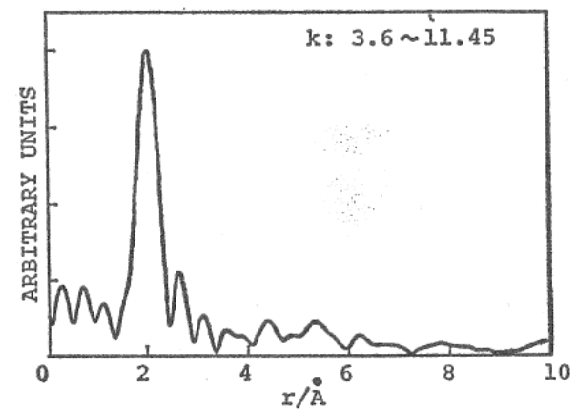


図9 0.5M  $\text{CuSO}_4$  溶液の動径分布 (CuK吸収)

定した EXAFS データおよび動径分布関数的データである。これは  $\text{Cu}^{2+}$  と周囲に配位した水分子の O 原子との距離を与えるものである。しかし Jahn-Teller 効果にもとづく遠距離の水分子は分れて見えていない。今後さらに精密な解析法を検討していかなければならない。

このような溶液に溶存している化学種の構造解析にはX線回折法があるがその場合は数週間

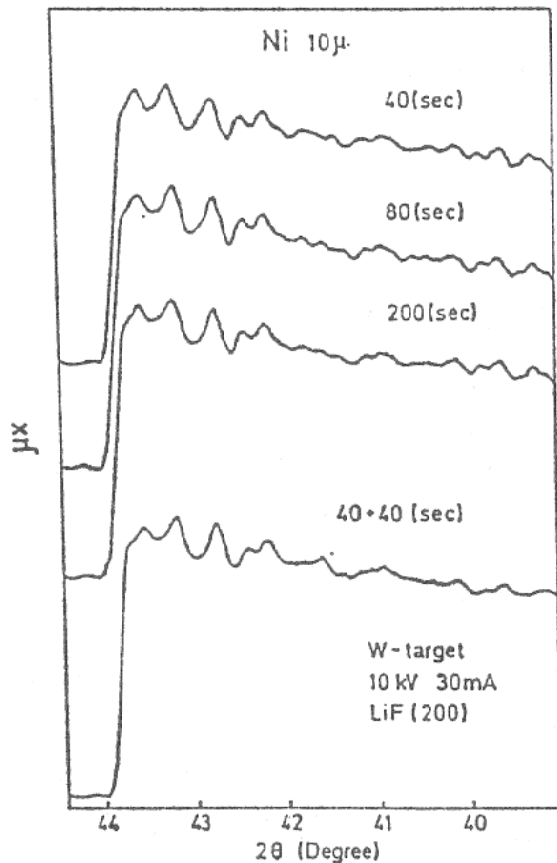


図10 ニッケル薄膜の EXAFS 測定結果  
(時間 (sec) は測定時間)

もかかってデータを集積する必要がある。しかも試料濃度は極めて高くする必要がある。本法によれば0.1 M の  $\text{CuSO}_4$  溶液でも5時間位のデータ集積で十分であった。金属薄膜の場合は40秒(Ni 10  $\mu$ 位)で測定を終えることができる。

#### 4. おわりに

以上紹介したように EXAFS は物質解析の新しい方法として従来非常に困難であった非晶

質や溶液状態の化学種の近距離構造—原子間距離や配位数—の決定に有用である。しかし、この方法の難点は何よりも実際の測定であった。ここに述べた新しい測定法は国内、国外を含めて他では全く行われていない。しかも実験室で本当に気楽に、迅速に測定が出来る方法である。勿論、まだまだ改良すべき欠点が多い。例えば検知器はエネルギー分別は出来ないので光源のけい光X線を取り除くことが出来ず悩んでいること、また装置を真空中に入れて軽元素の測定が出来るようにする必要がある等。今後は解析法をさらに精密化していくとともにこれら実験上の問題をも解決していき、そして触媒、非晶質材料のキャラクタリゼーション、溶液、や生体中の金属錯体の構造解析等に大いに役立たいと考えている。

本装置の試作は大阪電気通信大学の谷口一雄助教授に負うところが非常に大きいのでここに付記して感謝致します。

#### 文 献

- 1) D.E. Sayers, F.W. Lytle, E. A. Stern, Adv. X-ray Analysis, **13**248 (1970).
- 2) K. Taniguchi, K. Oka, N. Yamaki and S. Ikeda advance in X-ray Analysis. **24** 1 (1981).
- 3) 松林, 岸, 渡辺, 池田, 谷口, 日本分析化学会第40年会講演要旨集, **3 F20**, 372 (1980).
- 4) その他, EXAFS の解説については
  - a) 細谷, 川村, 深町, 応用生理 **47** (1978).
  - b) 菅野, 化学と工業 **31** 921 (1978).
  - c) 黒田, 藤川: 化学の領域 **33** 276 (1979).
  - d) 米沢, 日本物理学会誌 **34** 589 (1979).
  - e) 吉田, 化学 **35** 550 (1980) 等がある。