講座

新しい光源と分光応用

第6講 シンクロトロン放射とX線分光

太 田 俊 明

東京大学理学部化学科 東京都文京区本郷 7-3-1 (〒113)

(1992 年 10 月 27 日受理)

New Type Light Sources and Their Spectroscopic Applications

VI. Synchrotron Radiation and X-ray Spectroscopy

Toshiaki OHTA

Faculty of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received October 27, 1992)

1. はじめに

X線を物質に照射すると、様々な現象、吸収、反射、散乱、回折、光電子放出、さらに、二次的過程としての蛍光X線、オージェ電子放出、イオン化が起こる。これらの現象はいずれも内殻電子励起を伴ったものであるが、物質の電子状態や原子構造を反映していて、それぞれが物性研究の手法として、長い歴史を持っている。しかし、なんといってもこれらの研究法に飛躍的な発展をもたらしたのはシンクロトロン放射の登場である。従来の対陰極X線管からのX線に比べて桁違いの強度と、エネルギー連続性という特長を持ったシンクロトロン放射は、さらに、その指向性、偏光特性、パルス特性を駆使することによって、これまで困難であった実験を容易にし、また、不可能であった新しい手法を可能にした。

ここでは、シンクロトロン放射を用いたX線分光法を、特にX線吸収分光を中心にして、方法論の立場から説明をする。また、X線散乱や回折においてもX線分光が入り込んできた。これらについても簡単に紹介したい。

なお、シンクロトロン放射のX線分光に関しては数多くの解説書があるので、詳細についてはそれらも参照されたい¹⁻³⁾。

2. X線光学系

2.1. X線ビームライン

Be窓によって仕切ることによって数キロ電子ボルト以下の放射光をカットする事が出来る。硬X線は大気中でも透過することから実験は非常に容易になる。しかし、酸素、窒素といっても弱い吸収があるので、長いパスは真空排気するか、Heを流して吸収を最小限に抑えることが必要である。また、大気中をX線が通過することによって生じるオゾンが人体にとって有害だけでなく、超高真空のストレージリングと大気の仕切窓であるBe窓の酸化を促進するので注意する必要がある。図1にBe薄膜の透過率を示した⁴⁾。

図1から分かるように、4 keV以下の軟X線領域ではBe窓による吸収が大きいため、強度を充分にとるためにはストレージリングと真空中で直接つながったビームラインとなる。このときは、分光器の駆動機構、微調機構

図1 Be, C の透過率計算値. [文献 4]
A: Be 125 μm + C 25 μm , B: Be 533 μm + C 35 μm + 1 m He gas (1 atm), C: Be 533 μm + C 35 μm + 9 m He gas (1 atm). 点線は S と K の K 吸収端.

を超高真空仕様にしなければならない。

2.2. 結晶分光光学系

放射光を用いたX線分光実験で良く用いられているのは図2, 3 に示したように (1) チャンネルカット型, (2)

図2 結晶分光器のタイプ. (a) チャンネルカット型, (b) 二結晶型. PZT は微調用のピエゾ素子.

二結晶型と, (3) 収束系を取り入れた二結晶型である。

チャンネルカット型は最も簡単で, 結晶に溝を入れてその間で数回の分光を起こさせるものであり, 波長の掃引には結晶を回転させれば良い。しかし, 回転と同時に分光した光の高さもシフトするのでそれに対する補正も必要となる。大きな単結晶が得にくい場合, 二つの単結晶を張り合わせて微調整すれば大きな単結晶のようにして分光する事もできる。

波長掃引によるビーム位置の変化をさせないためには二結晶マウントが必要になる。これは, どちらか一方を回転と同時に並進させるものである。

放射光といえども発散するので, 強度を稼ぐためには収束系が必要になる。上記の分光結晶の前か後ろに収束光学系を挿入することも行われているが, 反射による損

図3 サジittal 収束方式を用いた二結晶分光装置. [文献 5]

図4 軟X線領域で分光用に用いられる結晶とそのエネルギー範囲.

失を少なくするためには、できるだけ少ない光学素子を用いることが望ましい。そこで、図3に示したように、第2結晶に細い溝をたくさん入れて、円筒状に湾曲させて収束効果を持たせた、いわゆる sagittal focussing 方式も採用されている⁹⁾。

硬X線の分光には良質で大きい単結晶が得られるシリコン結晶を専ら用いている。軟X線領域になると格子定数の長い結晶が必要になる⁹⁾。しかし、放射損傷に耐えられる結晶は少なく、第1結晶に金属多層膜をブリッフルターとして用いる方式も試みられている。いくつかの代表的な結晶とその使用可能エネルギー範囲を図4に示した。

2.3. 放射光熱負荷の問題

光子密度の高い放射光を結晶に照射すると、結晶の融解が起こったり、そうでなくても分解能が落ちる。そして、二結晶マウントでは、第1結晶と第2結晶で格子間距離がずれるために、並進の微調整をしなければエネルギー掃引でビーム位置がずれてくる。最近の高輝度X線の利用によって第1結晶に対する熱負荷は $1\text{--}10\text{ kW/cm}^2$ になり、結晶の冷却が不可欠になる。冷却には水や液体ガリウムが用いられる⁷⁾。液体ガリウムは熱伝導が良く、また熱容量も大きい。しかも、融点が低く沸点が高く粘性が低く、蒸気圧が非常に小さい、などの多くの利点がある。軟X線分光器のように超高真空仕様の場合には、冷却剤を直接真空にさらす危険を防ぐために特に冷却方式のデザインに工夫がいる⁹⁾。

3. X線検出法

X線の検出法には、大きく分けて、X線の線量を測定するもの、さらに位置分解が出来るもの、エネルギー分解ができるものがある⁹⁾。代表的なものを列挙すると以下の通りである。

- ・比例計数管：希ガスや空気のイオン化を利用するもので、特に 6 keV 以下の軟X線領域で有効である。エネルギー分解能も 1 keV 程度はあり、高次項の除去は可能である。
- ・イオンチェンバー：硬X線領域の XAFS など、フォトン数の多い測定に良く用いられる。エネルギー領域で適当なガスを運ぶことで感度を増大させることは出来るがエネルギーは分解できない。
- ・ NaI(Tl) シンチレーションカウンター：硬X線の計測に用いられる。エネルギー分解能は 25% 程度であるが、デッドタイムが長いので高計数のX線測定には向かない。
- ・半導体検出器 (SSD)： 20 keV 以下では Si(Li) 検出

器が用いられ、 100 keV までは Ge 検出器が用いられる。エネルギー分解能は約 5% はあり、元素の弁別はある程度可能になる。ただ、測定時、どちらも液体窒素温度まで冷却する必要があること、時間分解能が約 $10\text{ }\mu\text{s}$ あり、 $10^4\text{--}10^5\text{ cps}$ 以上になると数え落としが起こる。

・マイクロ熱量計¹⁰⁾ ($\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$)： 100 mK まで冷却が必要、しかしエネルギー分解能は非常に高く (5.9 keV で 17 eV)、まだ試作段階であるが、今後の開発が期待されている。

・PDA (Photo-diode array)：もともと可視領域の検出器として開発されたものであるが、表面に SiO_2 を塗布することによって硬X線の検出が可能になる。一次元検出器として利用されている。読み取り速度が測定の律速になり、一回の掃引に数十ミリ秒程度かかる。

・IP (Imaging Plate)^{11,12)}：最近我国で開発された検出器で、希土類元素をアルカリハライドにドーブし、その微粉末をポリマーの上に展開したもので、X線によって浅いトラップに励起された状態を後でレーザー刺激発光を用いて読み取るものである。エネルギー分解は出来ないが、 $8\text{--}20\text{ keV}$ の範囲で、量子効率 80% と高く、ダイナミックレンジも 10^5 と極めて高い。空間分解能は $150\text{ }\mu\text{m}$ であり、原子核乾板に完全にとって代わった。読み取りの速度の制限が無いために高速の2次元検出器としても有効に用いられる。

4. 放射光X線の利用できる実験施設

放射光の利用できるエネルギー領域はストレージリングの電子エネルギーと偏向磁石の磁場強度によって決まる。 $1\text{ keV}\text{--}20\text{ keV}$ の放射光X線を発生させるためには少なくとも 1.5 GeV 以上の電子エネルギーのストレージリングが必要である。幸い、我国ではつくばの高エネルギー物理学研究所に、 2.5 GeV のストレージリングを持つ放射光実験施設、通称フォトン・ファクトリーが1983年より稼働を始めた。この施設には、現在、真空紫外分光実験ステーション6台、軟X線分光実験ステーション10台、硬X線分光ステーション10台が用意されている。それぞれ仕様、性能は異なるので、実験の目的によって使い分ける必要があるが、殆ど全て一般ユーザーに開放されている。現在利用可能なフォトン・ファクトリーの硬X線、軟X線分光ステーションの一覧を表1と表2³⁾に示した。放射光の光源はその安定性も含めた総合性能としては世界最高といっても過言ではない。実験設備、宿泊設備ともに非常に恵まれた実験施設である。ユーザーは年間延べ2千人を越えていて、活況を呈

Table 1. X-Ray Beamline Optics

Beam Line	Acceptance Horiz. (mrad)	Beam Size (H×W) (mm)	Photon Flux at sample position	Type of Monochromator	Energy Resolution ($\Delta E/E$) $\times 10^{-4}$	Photon Energy (keV)	Mirror
BL-3A	4	100×5 4×0.1		Double Crystal Si(111) Sagittal Focusing	~2	4~25	Collimating and Focusing Mirrors (Fused Quartz)
BL-3C1/C2	2	20×4		None			None
BL-4A	6	50×4 4×1		Double Crystal Sagittal Focusing	~2 ~2	4~20	None
BL-4B	4.5	50×5		Double Crystal Si(111)	→2	4~35	None
BL-4C	4	4×1		Double Crystal Si(111) Sagittal Focusing	~2	4~25	None
BL-6B	4	8×1		Double Crystal Si(220), Si(111), Si(311) Sagittal Focusing with Si(111)	~2	4~25 (4~13)	None
BL-6C2	0.5	5×5		Channel-Cut Si(111)	7.5	8~12	None
BL-7C	4	8×1	$1\times 10^{10}/6\text{ mm}^2$ (8 keV, 300 mA) (1×10^{11}) when focused	Double Crystal Si(111) Sagittal Focusing	~2	4~20 (4~13)	Double Mirror Fused Quartz Focusing
BL-10B	2	8×1	$1\times 10^9/7\text{ mm}^2$ (8 keV, 100 mA)	Channel-Cut Si(111)	1	6~30	None
BL-10C	4	6×1.5	$-10^{10}/9\text{ mm}^2$ (8 keV, 100 mA)	Double Crystal Si(111)	1	4~10	Bent Cylinder
BL-14A	1.28 (Vertical)	5×38		Double Crystal Si(111) Si(422) Si(553)	2	5.1~19.1 14.4~51.7 for Vertical 22.7~84.5	Bent Cylinder Focusing, Pt-coated Fused Quartz
BL-16A	4	4×1		Double Crystal Si(111) Sagittal Focusing	-2	4~35	Commissioned

Table 2. Soft X-Ray Beamline Optics

Beamline	Acceptance Horiz./Vert. (mrad)	Type of Monochromator	Photon Energy (eV)	Beam Size (mm)	Typical Resolution ($\lambda/\Delta\lambda$)
BL-1A (NTT)	4 0.5	Grating/Crystal InSb (111), Si (111)	1800~4500	4×1	2000
BL-2A Undulator	$K=0.5\sim 2.2$ $\lambda_u=6\text{ cm}$	Double Crystal InSb (111), Si (111)	1760~6000	$<0.5\phi$	5000
BL-8B (Hitachi)	6 0.5	Double Crystal InSb (111), Si (111)	1700~1400	1.9×0.5	5000
BL-11B	4 0.6	Double Crystal InSb (111)	1760~3650	8×1	2000

しているが、まだこれからも発展していくと思われるし、そのためには新しいユーザの参入が望まれる。年2回、7月と1月に実験課題の申請を受け付けているが、採択率は非常に高い。

高エネルギー物理学研究所には、もう一つ 6 GeV の Tristan AR (Accumulation Ring) がある。放射光専用のストレージリングではないが、アンジュレーターを直線部に挿入することによって、強力な硬X線を発生さ

せることが出来、放射光X線分光の新しい目玉となっている。

一方、西播磨科学研究都市には、1998年の完成を目標にした高輝度放射光実験施設、通称SP ring-8が建設中である。これはアンジュレーター主体の8 GeVの高輝度リングであり、硬X線領域ではフォトン・ファクトリーの偏向磁石からの光に比べて4桁から5桁高い輝度が得られる予定である。新しい科学の誕生も夢ではなく、将来この新しい施設の利用を見込んで、今の内に、フォトン・ファクトリーやトリスタンARで腕を磨いておくのも得策であろう。

5. X線吸収分光—XAFS

5.1. XAFS とは

物質のX線吸収スペクトルは、光のエネルギーが元素に固有なしきい値（吸収端）に達したところで急激に立ち上がり、以後微細構造を伴いながら緩やかに減少していく。吸収端から50 eV位までの鋭い構造はX-ray absorption near edge structure (XANES) と呼ばれる。このXANESは、内殻準位からイオン化のしきい値付近への遷移であり、金属の場合、K吸収では伝導帯の中のp電子部分状態密度、L吸収では主としてd電子部分状態密度を現す。半導体では、内殻空孔の遮蔽が充分に行われないために、励起子によるピークが現れたり、全体のスペクトルも状態密度がかなり歪を受けた形になる。分子のXANESでは内殻から π^* または σ^* への遷移に対応するピークが現れるが、やはり、内殻空孔によるポテンシャルに引き込まれて π^* 遷移はイオン化しきい値より下に位置する。これらのXANESは、吸収原子の周りに局在した電子状態の情報を含んでいる。

一方、50 eVより高エネルギー側に現れるなどらかな微細構造は、Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) と呼ばれる。この吸収係数の微細構造成分 χ は、散乱理論によって次式のように表される¹⁴⁾。

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \cdot \sin(2kR_j + \phi_j) \quad (1)$$

ここで、 j は散乱原子の配位の種類を示し、 R_j は吸収原子からの距離、振幅 $A_j(k)$ は次式で表される。

$$A_j(k, \theta) = N_j^{\text{eff}} / (kR_j^2) \cdot F_j(\pi, k) \cdot \exp(-2k^2\sigma_j^2) \cdot \exp(-2r_j/\lambda_j) \quad (2)$$

N_j^{eff} は等価な原子 j の数（配位数）、 $F_j(\pi, k)$ は原子 j による後方散乱振幅を表す。 $\exp[-2\sigma_j^2 k^2]$ は、吸収原子、散乱原子の熱振動あるいは構造的歪みによる減衰項を示す。これは原子の相対的な動径分布関数を幅の狭いGauss関数で近似したことによるものである。 σ_j^2 は

Debye-Waller 温度因子である。

このEXAFSは吸収電子周辺の局所構造を直接に反映し、試料の状態に関係なく測定が可能であるため、結晶非晶質を問わずさまざまな物質系の局所構造解析に広く応用されるようになった^{15), 16)}。最近ではこの両者をまとめてXAFS (X-ray Absorption Fine Structure) とも呼んでいる。

5.2. XAFS 実験法

5.2.1. 透過法を用いた XAFS

XAFSはX線分光そのものであるから、上記の波長引き可能なX線分光器を用いればよい。硬X線領域の最も基本的で信頼性の高い手法として透過法が良く用いられている。透過法の実験は試料の前のイオンチェンバーと透過後のイオンチェンバーで I_0 と I を測定する簡単なものである。透過法の測定で重要なことは試料の厚さが適正で、かつ、厚みムラの無いことである。元素のX線吸収係数は表¹⁷⁾にまとめられているので、これを参照して適当な厚さの試料を作成する必要がある。一方、軟X線領域では一般に吸収係数が大きくなるので透過法の実験には薄膜を作成する必要がある、高分子薄膜などごく限られた化合物にしか利用されていない。

5.2.3. 蛍光 X線収量法による XAFS

蛍光X線の放出強度は内殻空孔生成確率ひいてはX線の吸収確率に比例する。しかも、これらは元素に固有のエネルギーをもつので、蛍光X線の収量を選択的に計測できればその吸収元素に由来する吸収スペクトルを効果的に測定できる。蛍光法を用いる最大の利点は吸収法より検出感度がはるかに高い点である。非常に希薄な溶液・不純物・担持触媒・薄膜・表面の吸着物質などのXAFS測定に有効に利用されている。

単結晶表面上の吸着物質・薄膜などの蛍光XAFS測定の場合、蛍光X線検出器に基板からの回折線が混入しXAFSスペクトル中のいたるところに強いスパイク状のシグナルとして現れる。この場合、X線を表面に対してすれすれに入射し全反射条件を満たすようにすると、表面感度が上がり回折は生じず良質の蛍光XAFSスペクトルが得られる¹⁸⁾。

軟X線の場合でも蛍光収量法は適用可能である。軟X線領域では蛍光X線の生成確率はAuger電子に比べて低いが、基板からの蛍光X線が無視できる場合S/B比が高くなるため、表面に吸着した原子・分子のXAFS等に対しては特に有効となる。例えば、Ni単結晶にSを1/2原子層程度吸着させた系のS-K吸収端XAFSを測定した場合、Auger電子収量法ではS/B比が10%程度しかないのに対し、蛍光X線収量法では比例計数管

による検出で 1000% 以上の値を得ることができる¹⁹⁾. しかも, X線のエネルギーが 3.5 keV 以下の場合, 硬X線で問題となった回折X線が全く現れず非常に都合が良い. 最近では, C, N, O 等のK吸収端の EXAFS (C の K 吸収端のエネルギーは 0.29 keV) 測定用の比例計数管も開発されている²⁰⁾.

5.2.4. 電子収量法による XAFS

物質が X 線を吸収することにより内殻電子が飛び出し, その空孔を埋めることで Auger 電子が放出される. さらに, これらの電子が表面から抜け出るまでに他の電子と非弾性的に衝突して運動エネルギーの小さい二次電子を放出させる. このような電子の収量はX線の吸収確率と比例関係にある. さらに, 電子の脱出深度は入射するX線に比べてずっと浅いので (5-50 Å) 表面近傍のX線吸収, すなわち, 表面 EXAFS を得ることができる²¹⁾.

電子収量法による EXAFS は専ら軟 X 線領域で表面の局所構造解析の手段として利用されているが, 適用する系によって最適の検出手段が決まる. 全電子収量法は事実上, 二次電子の収量を測定するものであり, 実験的には最も簡単で, 入射エネルギーを掃引しながら試料電流を測定するか, 飛び出した電子を電子倍增管で計測する. 難点は表面感度が必ずしも高くないことである. 全電子収量法の表面感度の悪さをカバーする方法として部分電子収量法が開発されている. これは電子倍增管の前端に金属メッシュを置き, 阻止電場をかけて二次電子成分をカットしてしまうものである. 信号強度は減るもの

の, S/B 比は改善される. Auger 電子収量法も部分電子収量法の一つであるが, 電子分光器を用いて特定の運動エネルギーの電子を計測するもので, 表面感度は比較的高い. 専ら, Si, P, S, Cl のような第二系列元素の XAFS に用いられている. 表面 XAFS 実験の模式図を図5に示した.

5.3. 偏光性の利用

5.3.1. 吸着分子の XANES

分子の XANES は一般にイオン化しきい値より下に現れる π^* 軌道への鋭い遷移 (不飽和分子の場合), しきい値直前のリドベルグ系列, 連続状態に現れる幅広い σ^* 軌道への遷移からなる. この π^* 軌道への遷移モーメントは分子軸に直交し, σ^* 軌道は平行である. したがって, もし, 分子が規則正しい配列で基板に吸着していれば, XANES の偏光依存性がでてくる. 一例として, Ni (100) 上に N_2 が吸着した系の偏光依存スペクトル²²⁾を図6に示した. これから, 窒素分子が基板上に垂直に吸着していることが分かる. この方法は簡単に分子の配向状態を調べる手法として有用である²³⁾.

5.3.2. 表面 EXAFS による吸着サイトの決定

K 吸収 EXAFS は $1s \rightarrow p$ 状態連続状態への遷移に対応するが, 放射光X線は直線偏光しているので, 連続波は偏光ベクトルの向きに偏っている. 有効配位数 (振幅) は周囲原子からの散乱の度合いに比例するので次式のよう

$$N_{\text{eff}} = \sum_{j=1}^N 3 \cos^2 \theta_j \quad (3)$$

図5 表面 XAFS 実験の模式図.

図6 $N_2/Ni(110)$ のN-KXANES 偏光依存性. [文献 22] A: π^* 遷移, B: σ^* 遷移.

図7 $c(2 \times 2)$ S/Ni(100) のS-K EXAFS 偏光依存性のモデル計算と実験結果の比較.

ここで, θ_j は偏光ベクトルと j 番目の散乱原子の方向とのなす角, N は実際の配位数である. 等方性の系では, $N_{\text{eff}} = N$ となるが, 異方性のある単結晶や表面の系では偏光依存が観測される. 原子吸着単結晶表面のEXAFS測定では, いろいろな吸着サイトが考えられるが, それぞれのモデルにたいして式の計算を行い, 実測される偏光依存性と比較すれば, 吸着サイトが決定できる. 例として, $c(2 \times 2)$ S/Ni(100) のモデル計算と実測値を比較して図7に示した. これから, S が4-fold hollowサイトに吸着していることが明らかになった.

5.4. パルス性の利用

放射光X線によって表面に吸着した原子のイオン脱離が起こるが, 軟X線領域以上になると, イオン化の機構はAuger過程を経て起こるとする, いわゆる Knotek-Feibelman モデル²⁴⁾ が妥当とされている. この過程に

よれば, Auger 電子収量が吸収係数に比例しているの, イオン収量も吸収係数に比例することになる. しかし, その相対確率ははるかに小さいので効率よくイオンを検出する必要がある. そこで, 放射光のパルス性を利用して飛行時間差法でイオンの質量スペクトルを測定することが行われている. 図8にその構成を示した²⁵⁾. 特定の質量数にウィンドウを設定すれば, そのイオンの脱離に関係した内殻吸収スペクトルの測定が出来る. イオン脱離は表面からしか起きないので, 非常に表面敏感な EXAFS となる. しかも, O と OH の区別が出来ればサイト選択的な XAFS ができるであろう. 残念ながら, まだこのような実験には既存の放射光X線強度では十分とはいえない.

5.5. XAFS 温度変化の利用

EXAFS の振幅の式からも明らかにように熱振動によって振幅は弱められる. これは Debye-Waller 因子によ

図8 飛行時間差 (TOF) 法を用いたイオン収量法. [文献 25]

図9 Cl/Cu(100) 系のCl-K EXAFS における r_2 と r_5 の $T_1=80$ K と $T_2=280$ の振幅の比. [文献 26] この勾配は $2\Delta\sigma^2$ に相当する.

図 10 エネルギー分散型 XAFS 実験装置の模式図. [文献 31]

って表されるが、この因子は温度の関数であり、一般に温度の上昇と共に大きくなる。この因子の温度による違い $\Delta\sigma^2(=\sigma^2(T_1)-\sigma^2(T_2))$ は熱振動の度合いと結び付けることができる。即ち、 $\Delta\sigma^2$ が大きいほど熱振動が大きく、その結合は弱い。

Cl/Cu (100) 系の Cl K-SEXAFS の測定から、Cl と直接結合していない第2層原子との対 r_2 及び第1層の外側の原子との対 r_5 にたいする $\Delta\sigma^2$ を比較すると、 $\Delta\sigma_5^2$ が $\Delta\sigma_2^2$ よりも約2倍大きい(図9参照)。このことは、表面に吸着した Cl 原子は基板に対して垂直な振動よりも水平な振動が大きいことを意味している²⁶⁾。

さらに、Einstein モデルを用いて、Debye-Waller 因子を Einstein 特性温度 θ_E と関係づけることができる²⁷⁾。

$$\sigma^2 = \frac{h^2}{2\mu k_B \theta_E} \coth\left(\frac{\theta_E}{2T}\right) \quad (4)$$

ここで、 μ は換算質量、 k_B は Boltzmann 定数である。二つの温度間の σ^2 の差 $\Delta\sigma^2$ が分かれば、この式を用いて θ_E を計算でき、これから直ちに固有振動数、バネ定数が求められる。このように、EXAFS の温度変化から特定の結合のフォノンの堅さに関する情報が得られる。

5.6. 高速 XAFS 測定

EXAFS の測定には一般に 10 分から 20 分かかるが、これを高速で測定する方式も開発されている。一つは、角度をエンコーダーで、モニターしながら DC モーターで分光器の結晶をスムーズに回転させて、各点で 0.01-0.05 秒で読み取りする方式で、全体の EXAFS 測定を 20-40 秒で行っている^{28,29)}。

もう一つは波長を掃引させる方式でなく、放射光の白色 X 線を湾曲結晶を用いて収束して試料を透過した後、エネルギー分散した X 線を位置敏感検出器で同時検出す

る方法で、測定時間は数十ミリ秒である^{30,31)}。図 10 にその構成を示した。分光結晶を 4 本の軸で曲げ、エリプソイド状にして点状に収束した位置に試料を置き、検出器には PDA を用いている。

5.7. 高分解能 XANES の測定

XANES は一般にスペクトルの変化が大きいが、特に吸収端より低いエネルギーでの微細な構造の測定のために高分解能で測定できることが望ましい。入射 X 線の単色性を高める方法として、ひとつは、高次反射を用いること(エネルギー分解能 $\Delta E/E$ は面間隔の 2 乗に比例する)。もう一つは、第1結晶と第2結晶の Bragg 反射の条件をわずかにずらすこと(detuning)である。非対称反射を用いても分解能は上がるが、ビームサイズが大きくなり、X 線分光には必ずしも適さない。

これまで、内殻吸収スペクトルは内殻空孔の寿命によ

図 11 Dy LIII 吸収端スペクトル。従来の透過法によるスペクトルと高分解能蛍光 X 線収量スペクトルの比較. [文献 33]

る幅の広がり以上に高分解能のスペクトルは測定できないとされていた。しかし、最近、それを克服する方法が報告されている^{32,33)}。これは、内殻吸収に伴って放出される蛍光X線のスペクトルを高分解能で測定するものである。内殻空孔の崩壊のチャンネルは多くあるが、その中の特定のチャンネルを選べば、それに崩壊する割合は全体の何割かになるので、その分だけ内殻空孔の寿命を長くすることになると考えられる。実際、図11に示したように、Dy LIII 吸収スペクトルで、従来の透過法によるものに比べて、顕著な分解能の向上が見られる。この方法は、強度が1桁から2桁減る分実験が難しくなるが、これまでは観測できなかった微細な構造が観測できるだけでなく、蛍光X線のエネルギーを変えていけば、内殻空孔の崩壊過程に関する詳細も調べられるであろう。

6. X線散乱

6.1. コンプトン散乱

X線が電子に衝突して散乱されるとき、散乱X線のエネルギーシフトから、電子の持つ運動量分布を調べようとするのがコンプトン散乱である。コンプトン散乱の微分断面積は次式で与えられる³⁴⁾。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m}{|\hbar\mathbf{k}|} J(q) \quad (5)$$

ここで $\mathbf{k}$ は散乱前後のX線の運動量ベクトルを $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ とするとき、 $\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}_1 - \hbar\mathbf{k}_2$ で与えられる量であり、 q は電子の運動量の $\mathbf{k}$ 方向の成分である。そして、 $J(q)$ はコンプトンプロファイルと呼ばれ、電子の占有された運動量空間の中で、 $\mathbf{k}$ 方向に垂直な断面積を与える。

実験は如何に強力なX線を用いて、如何にしてS/N比を上げ、空間分解能を上げるかが問題となる。最近、

図12 コンプトン散乱実験装置の模式図。[文献 36]

図13 ヴァナジウム単結晶の方向の [100] コンプトンプロファイル。[文献 36]

KEK では AR のマルチボールウィグラーを用いて、59.38 keV の単色X線を用い、散乱X線を湾曲結晶でエネルギー分散させて、イメージングプレート上にエネルギースペクトルを描かせる、新しいコンプトン散乱の装置が開発された^{35,36)}。その実験装置の構成を図12に、また、V単結晶の(100)方向のコンプトンプロファイルを図13に示した。測定時間は7時間、運動量分解能は0.13 a.u., カウント数は400 cps である。

この方法によって異なる結晶軸方向のコンプトンプロファイルを測定すれば、価電子の三次元的な運動量分布を描くことができる。

6.2. ラマン散乱

X線散乱という意味ではコンプトン散乱と同じであるが、EELS (電子損失分光) と同じように、散乱によるエネルギー損失スペクトルと考えることができる。ただ、電子の代わりにX線を用いたものである。また、可視光を用いたラマン分光が分子振動スペクトルを与えるのにたいして、X線を用いた場合、内殻吸収スペクトル

図14 X線ラマン散乱実験装置の配置図。Ge (333) 湾曲結晶を用いてエネルギー分散させている。[文献 38] PSPC は position sensitive proportional counter.

物質の銅の周りの動径分布関数を図 17 に示した⁴⁰⁾。

7. X 線回折と吸収の併用

7.1. X 線定在波法

完全に近い結晶に X 線を入射すると、Bragg 条件 $2d \sin \theta = n\lambda$ を満足する角度とエネルギーで回折が起こる。動力学的回折理論⁴¹⁾によれば、回折条件を満足しているときの結晶中の波動場の強度は、回折波の入射波に対する比の自乗として次式で表される。

$$I = \left| \frac{E_H(r)}{E_0} \right|^2 \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \exp \left(-2\pi i \frac{\Delta z}{d_H} \right) \right|^2 \quad (9)$$

ここで、 r は結晶中の位置ベクトル、 E_0 , E_H は入射波と回折波の振幅、 d_H は結晶面に垂直な面間隔、 Δz は格子面からの相対的なずれを表わす。絶対値の中の E_H/E_0 は X 線の入射角 (またはエネルギー) の関数として表わされ、入射角 (またはエネルギー) を変えることにより、定在波の腹と節の位置が図 18 に示したようにシフトする。

定在波と結晶内の特定の原子との相互作用は定在波の電場強度に比例するから、節と腹の移動によって相互作用が変わり、その結果発生する蛍光 X 線 (またはオージェ電子) の収量スペクトルはその原子の格子面に対する相対位置によって図 19 に示すような特定のプロフィールを与える。このことを利用して結晶内または結晶表面上の異種原子のバルクの結晶格子面に対する位置を決定するのが X 線定在波法である。この方法は回折現象を利用したものであるが、別の面からみると X 線吸収分光でもある。

特に、軟 X 線領域では Bragg 条件を満足する角度は

図 18 Bragg 条件下で結晶の内外で発生する定在波。エネルギー増加に伴って節面が移動する。

図 19 格子面間の種々の位置に存在する原子と定在波との相互作用と対応する反射曲線。d は格子面間隔、下の二点鎖線が反射率。定在波のプロフィールは格子面間の相対位置によって変化する。

殆ど直入射になる。直入射条件下ではダーウィン幅が異常に大きくなり、定在波が容易に発生する。従って、金属単結晶のようなモザイク結晶でも実験を行うことが出来る^{42,43)}。一例として Cl/Ni (111) 系の実験結果を示す。 Ni (111) 面上の Cl は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ の LEED パターンを示し、その SEXAFS 解析の結果から、 Cl 原子は 3-fold hollow site にあり、 $R(Cl-Ni)=2.33 \pm 0.02$

図 20 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ Cl/Ni$ (111) の three fold hollow site にある Cl 原子の 2 種類のサイトの可能性。[文献 44]

図 21 (111) 反射の定在波プロファイルの実測曲線とモデル計算との比較. [文献 45]

$\text{\AA}$, $R(\text{Cl 層}-\text{Ni 第1層})=1.83 \text{ \AA}$ であること, また, 軟 X 線定在波の測定から, $d_z(\text{Cl})=1.84 \text{ \AA}$ であり, 両者の結果を併せると, この系では表面第1層の緩和はほとんど起こっていないことが分かった⁴⁴⁾. これには図 20 に示したように, fcc サイトと hcp サイトの2種類が考えられるが, どちらになっているかは SEXAFS から, (111) 定在波の実験からも決まらない, しかし, (111) 反射の定在波を用いると, 定在波プロファイルが両者で明らかに異なるので, サイトの決定が可能になる. 実験結果は, 図 21 にモデル計算と比較して明らかなように, fcc サイトであることが分かった⁴⁵⁾. このような, 3 角測量法 (triangulation) は, 表面吸着原子の3次元的位置決定に有力である.

また, 最近では定在波を利用して特定のサイトを選択的に励起したコンプトン散乱や磁気 XAFS の実験が行

われ, 新しい手法として注目されている^{46,47)}.

7.2. DAFS

これまで, X 線回折と X 線分光は独立な実験として行われてきた. X 線回折は X 線の運動量空間を利用しているのに対し, X 線分光はエネルギー空間を利用しているものである. この二つを同時に利用しようというのが, DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) と呼ばれる新しい手法である.

実験は, 特定の回折スポットの強度の入射エネルギー依存性を調べるものである. エネルギーが変わると, スポットの位置もシフトしていくので, それに検出器を追従させていかなければならない.

この回折スポットの強度変化は実際には異常散乱で現れた実数部の変化を観測していることになるが, (6) 式は別の形に表すことが出来る.

$$f'(E) + if''(E) = f_1^0(E) + f_2^0(E) + f_2^0 \chi_D \quad (10)$$

ここで, χ_D は EXAFS の χ とは位相部分に違いがあるだけで非常に類似した次式で表される.

$$\chi(k) = -\sum_j A_j(k) \exp[-i(2kR_j + \phi(k))] \quad (11)$$

いろいろな回折点での DAFS の測定をすれば, 回折点に寄与する構造因子の違いから位置選択的な XAFS の測定が可能になる^{48,49)}. また, 表面超格子構造の回折スポットを用いれば, 表面で再構成をした元素を選択的により分けて, その周りの局所構造を見ることが出来る. $\text{Si}/B(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (111) 再配列界面で Ge 超格子スポット (2/3, 2/3) に的を絞って, その強度のエネルギー変化が測定されている. そのスペクトルを

図 22 $\text{Si}/B(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (111) の (2/3, 2/3) 超格子スポットの Ge K-DAFS. [文献 51]

図 23 $Si/B(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ / Ge_x Si_{1-x} (111)$ の Ge K-XAFS 及び $(2/3, 2/3)$ 回折点の Oe K-DAFS フーリエスペクトルの比較。横軸は「距離」、縦軸は「振幅」である。【文献 51】

図 22 に、そしてフーリエ変換した結果を XAFS スペクトルと比較して図 23 に示した^{50,51)}。全ての Ge 原子の局所構造を反映する XAFS に対して、界面で再配列した Ge の局所構造は明らかに異なっている。このような実験は強度的にかなり難しいものの、新しい構造解析手段として注目されている。

8. 終わりに

以上述べたように、X線分光はシンクロトロン放射の利用によって飛躍的に発展をしたが、これから6年後には SP ring-8 が稼働を始めるし、トリスタンリングの放射光への転用計画も実現するかもしれない。このように、X線光源は更に強力になり、かつ、高輝度化される。それにともなう、これまでの放射光では見えなかった現象も観測できるようになるかもしれない。特に、後半に述べた実験はいずれもこれまでの放射光実験施設ではかなり難しいものであったが、新光源の利用によって開花するものと期待される。

なお、紙面の都合で、X線反射分光、メスバウワー分光、X線蛍光分析などは取り上げなかった。ご容赦頂きたい。

文 献

- 1) E. E. Koch and Y. Farge edited: "Handbook of Synchrotron Radiation" Vol. 1a North Holland 1983.
- 2) H. Winick and S. Doniach edited: "Synchrotron Radiation Research" (Plenum Press, 1980).
- 3) 日本物理学会編「シンクロトロン放射」(培風館, 1986).
- 4) F. W. Lytle, R. B. Gregor, D. R. Sandstrom, E. C. Margues, J. Wong, C. L. Spiro, G. P. Huffman and F. E. Huggins: Nucl. Instr. & Methods **226**, 542 (1984).
- 5) A. Koyama, M. Nomura, H. Kawata, T. Iwazumi, M. Sato, and T. Matsushita: Rev. Sci. Instr. **63**, 916 (1992).
- 6) T. Ohta, P. M. Stefan, M. Nomura, and H. Sekiyama: ibid, **A246**, 373 (1986).
- 7) R. K. Smither, G. A. Forster, D. H. Bilderback, M. Bedzyk, K. Finkelstein, C. Henderson, J. White, L. E. Berman, P. Stefan, and T. Overduin: Rev. Sci. Instr. **60**, 1486 (1989).
- 8) M. Funabashi, M. Nomura, Y. Kitajima, T. Yokoyama, T. Ohta, and H. Kuroda: Rev. Sci. Instr. **60**, 1983 (1989).
- 9) J. G. Timothy and R. P. Madden: 文献(1), p. 315.
- 10) A. Szymkowiak, R. Kelly, G. Madejski, H. Moseley, R. Schoelkopf, B. Edwards, M. Juda, D. McCammon, M. Skinner, and J. Zhang: Rev. Sci. Instr. **60**, 1557 (1989).
- 11) Y. Amemiya, S. Kishimoto, T. Matsushita, Y. Satow, and M. Ando: Rev. Sci. Instr. **60**, 1552 (1989).
- 12) J. Miyahara, K. Takahashi, Y. Amemiya, N. Kamiya, and Y. Satow: Nucl. Instr. & Methods **A246**, 572 (1986).
- 13) Photon Factory Activity Report #9 (1991) より抜粋.
- 14) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid: Rev. Mod. Phys. **53**, 769 (1981).
- 15) B.-K. Teo and D. C. Joy edited, "EXAFS Spectroscopy: Techniques and Application", (Plenum, New York, 1981).
- 16) R. Prins and D. C. Koningsberger edited, "X-ray Absorption: Principles, Applications and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES" (Wiley, New York, 1988).
- 17) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 3 (Kynoch Press).
- 18) S. M. Heald, D. Keller, and E. A. Stern: Phys. Lett. **103A**, 155 (1984).
- 19) M. Funabashi, T. Ohta, T. Yokoyama, Y. Kitajima, and H. Kuroda: Rev. Sci. Instrum.

- 60, 2505 (1989).
- 20) D. A. Fischer, J. Colbert, and J. L. Grand: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1596 (1989).
- 21) J. Stöhr: 文献 (16), p. 443.
- 22) J. Stöhr and D. A. Outka: *Phys. Rev.* **B36**, 7891 (1987).
- 23) Y. Takata, T. Yokoyama, T. Ohta, Y. Kitajima, M. Funabashi, and H. Kuroda: *Surface Science* **259**, 266 (1991).
- 24) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: *Phys. Rev.* **B18**, 6531 (1978).
- 25) J. Stöhr, R. Jaeger, J. Feldhaus, S. Brennan, D. Norman, and G. Apai: *Applied Optics* **19**, 3911 (1983).
- 26) F. Sette, C. T. Chen, J. E. Rowe, and P. H. Citrin: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 311 (1987).
- 27) E. Seivillano, H. Meuth, and J. J. Rehr: *Phys. Rev.* **B20**, 4908 (1979).
- 28) R. Frahm: *Nucl. Instr. & Methods* **A270**, 578 (1988).
- 29) R. Frahm, T. W. Barbee, W. Warburton: *Phys. Rev.* **B44**, 2822 (1991).
- 30) T. Matsushita and P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1983).
- 31) P. G. Allen, S. D. Conradson, and J. E. Penner-Hahn: *Syn. Rad. News* **5**, 16 (1992).
- 32) K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, and L. E. Berman: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 8850 (1991).
- 33) V. Stojanoff, K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, L. E. Berman, S. Cramer, and G. Smith: *Rev. Sci. Instr.* **63**, 1125 (1992).
- 34) G. Loupias and J. Petiau: *J. Phys.* **41**, 265 (1980).
- 35) N. Shiotani, N. Sakai, F. Itoh, M. Sakurai, H. Kawata, Y. Amemiya, and M. Ando: *Nucl. Instr. & Methods* **A275**, 447 (1989).
- 36) Y. Sakurai, M. Ito, T. Urai, Y. Tanaka, N. Sakai, T. Imazumi, H. Kawata, M. Ando, and N. Shiotani: *Rev. Sci. Instr.* **63**, 1190 (1992).
- 37) K. Tohji and Y. Udagawa: *Phys. Rev.* **B36**, 9410 (1987).
- 38) Y. Udagawa and K. Tohji: 放射光 **2**, 35 (1989).
- 39) 早稲田, 松原, 杉山: X 線分析の進歩 **21**, 1 (1990).
- 40) K. Sugiyama and Y. Waseda: *Mater. Trans. JIM*, **30**, 235 (1989).
- 41) B. W. Batterman and H. Cole: *Rev. Mod. Phys.* **36**, 681 (1964).
- 42) T. Ohta, H. Sekiyama, Y. Kitajima, H. Kuroda, T. Takahashi, and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L475 (1985).
- 43) T. Yokoyama, Y. Takata, T. Ohta, M. Funabashi, Y. Kitajima, and H. Kuroda: *Phys. Rev.* **B42**, 7000 (1990).
- 44) M. Funabashi, T. Yokoyama, Y. Takata, T. Ohta, Y. Kitajima, and H. Kuroda: *Surf. Sci.* **242**, 59 (1991).
- 45) Y. Takata, H. Sato, S. Yagi, T. Yokoyama, T. Ohta, and Y. Kitajima: *Surf. Sci.* **265**, 111 (1992).
- 46) H. Kawata, T. Iwazumi, N. Shiotani, N. Sakai, Y. Tanaka, F. Itoh: Submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- 47) H. Kawata, T. Iwazumi, N. Shiotani, F. Itoh: *Proc. of ICAS at Malente/Hamburg* 8/17-21, 1992.
- 48) C. E. Bouldin, J. C. Woicik, H. Strgier, J. O. Cross, J. J. Rehr, and L. B. Sorensen: *Jpn. J. App. Phys. Suppl* 32-2 (1993) in press.
- 49) I. J. Pickering, M. Sansone, J. Marsch, and G. N. George: *Jpn. J. App. Phys. Suppl* 32-2 (1993) in press.
- 50) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin, and T. Matsushita: *Jpn. J. App. Phys. Suppl* 32-2 (1993) in press.
- 51) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin, and T. Matsushita: *Photon Factory Activity Report* #9 139 (1991).