2. 吸収端近傍の X 線を使って— (2) 特定の元素に着目して—

局所構造の方向依存性を捉える

東京大学大学院理学系研究科 横山利彦

Toshihiko YOKOYAMA: Investigations of Angular Dependence of Local Structures

Owing to linearly polarized nature of synchrotron radiations, X-ray absorption spectroscopy allows us to investigate anisotropic local structures and vibrations. The determination of surface structures of molecularly chemisorbed SO_2 on Pd (100) and Ni (100) is briefly reviewed as a suitable demonstration of the technique. Anisotropic vibrations of the surface S-Ni bonds in S/Ni (110) — c (2×2) are also discussed.

1. はじめに

物質の方向依存性を分類すると、まず静的な観点からは原子構造と電子状態の異方性がある。電子状態の方向依存性はさらに原子構造の異方性に直接由来したものと電子スピンの方向性等に分けられよう。一方、動的な異方性も原子構造と電子状態に分けて考えることができる。原子構造の動的異方性の最も単純な例は振動の異方性である。融解等の相転移の異方性もこの発展であろう。また結晶成長や化学反応も異方性はつきものである。電子状態の動的挙動を励起状態と考えれば異方性が必ず存在する。要するにどのような研究分野であろうが物質を取り扱う限りその方向性は避けて通れない性質であることは間違いないであろう。

ここでは放射光を用いて物質の局所原子構造の静的・動的な方向依存性をどのように捉えることができるかについて簡単に解説する。紹介する手法は X 線吸収スペクトル法であり、これは便宜上や得られる情報の違いから、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS; extended x-ray-absorption fine structure)¹⁾ と X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS; near-edge x-ray-absorption fine structure)²⁾ に分類される。X 線吸収スペクトル法では、試料の状態 (気体・液体・溶液・結晶性固体・非晶質など) によらず X 線吸収原子近傍の局所構造解析が概ね可能で、放射光利用が始まって以来急速に進歩し、現在まで物質を扱うすべての分野で応用されるに至っているといえる。ここでのテーマの方向依存性は放射光の直線偏光性を利用して配向試料のスペクトルの偏光依存性から導かれるものであり、放射光の長所をうまく利用したものである。

2. 原理の概略

まず NEXAFS と EXAFS の原理をスペクトルの直線偏光依存性に絞って簡単に解説する。

NEXAFS は吸収端ごく近傍の通常鋭い構造をもつスペクトルであり、局所構造に加えて空電子状態を反映している。偏光依存性からは分子の配向角が容易に決定できる。双極子近似のフェルミの黄金律によると、ある遷移の吸収強度 I は入射 X 線の電場ベクトルを $\mathbf{E}$ 、遷移モーメントを $\mathbf{M}$ として

$$I \propto (\mathbf{E} \cdot \mathbf{M})^2 \quad (1)$$

の比例式で与えられる。今 K 殻吸収を考えると励起先軌道は p タイプであり、 $\mathbf{M}$ の方向はこの軌道の軸方向の単位ベクトル $\hat{\mathbf{n}}$ と一致する。ゆえに $\mathbf{E}$ の方向を実験的に変えながら I の偏光依存性を観測すると $\hat{\mathbf{n}}$ が求められる。よく利用される平面分子の π^* 軌道への遷移では $\hat{\mathbf{n}}$ が分子面に垂直であるため、分子面の配向角が定量的に決定できる。角度の精度はデータの質や配向角等に大きく依存するが、一般に $5 \sim 10^\circ$ 以下である。具体例を後で述べる。

一方、EXAFS は X 線吸収端の高エネルギー側 $50 \sim 1000\text{eV}$ 程度の広い範囲にわたって現れる吸収係数の波打ち構造であり、これは X 線吸収原子の局所構造に関する定量的な情報 (X 線吸収原子周りの配位数・原子間距離など) を含んでいる。EXAFS でも異方性のある試料であれば偏光依存性の測定により構造の方向性を定量的に求めることが可能である。このことは EXAFS で与えられる (有効) 配位数 N^* が K 吸収端の場合、NEXAFS と同様の式

$$N^* = 3 \sum_{j=1}^N (\hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j)^2 \quad (2)$$

で記述されるためである。ここで、 $\hat{\mathbf{E}}$ は X 線の電場方向の単位ベクトル、 $\hat{\mathbf{r}}_j$ は吸収原子から見た j 原子の単位位置ベクトル、 N は実際の配位数である。角度に関して積分平均をとれば（即ち非配向試料の時） N^* は N に一致する。これを用いると NEXAFS の場合と同様に結合の方向性を決定できる。

3. Ni (100), Pd (100) 上の SO₂ の配向構造

分子の配向構造を X 線吸収法によって決定した例として二酸化硫黄 SO₂ の結果を紹介する。図 1 に Pd (100)³⁾ と Ni (100)^{4)・6)} 表面に低温で分子状化学吸着した SO₂ の偏光依存 S-K 吸収端 NEXAFS を示した。測定は蛍光 X 線収量法によるが吸収と等価なものを与えると考えてよい。SO₂ 分子の空軌道は π^* と σ^* から成り、 π^* 遷移が低エネルギー側、 σ^* 遷移が高エネルギー側に現れる。Ni (100) 上では σ^* 遷移はブロードな一本のピークとして観測され直入射で強度が最大となり、逆に π^* 遷移は斜入射で強度最大となっている。一方、Pd (100) 上では対照的に π^* 遷移が直入射で最大である。 π^* 遷移はどちらの入射角でも現れるが直入射と斜入射でエネルギーがずれていることがわかる。

この実験事実は次のように解釈される。まず、Ni (100)

図 1 (a) Pd (100) および (b) Ni (100) 表面に化学吸着した SO₂ の S-K 吸収端 NEXAFS スペクトル。(S K-edge NEXAFS spectra of chemisorbed SO₂ on (a) Pd (100) and (b) Ni (100) surfaces.)

表面上では、先の原理から π^* 軌道が表面垂直で σ^* 軌道が表面平行であることが直ちにわかり、SO₂ 分子面は表面平行であると結論できる。一方、Pd (100) 上では π^* 軌道が表面平行であるから分子面は表面垂直となる。実際に精度よく配向角を決定するにはまずスペクトルをカーブ・フィッティング法によりピーク分離した後、各共鳴吸収について軸方向を求める。その結果、Ni (100) 上で配向角 $\omega = 0 \pm 10^\circ$ (ω は分子面法線と表面法線がなす角)、Pd (100) 上で $\omega = 90 \pm 10^\circ$ と求められ、上の定性的結論が裏付けられる。さらに、Pd (100) 上では σ^* 遷移のエネルギーに偏光依存性が見られた。これは SO₂ (C_{2v} 対称) の σ^* 遷移が二種類 (a_1 と b_2 対称) あることによる。 b_2 対称の方がエネルギー的に不安定であるから直入射でより強く現れている方が $\sigma^* b_2$ である。したがって C_{2v} 分子軸は表面垂直に近いと判断できる。ただし、定量的解析はやや誤差が大きかったので、結論は後述の EXAFS の結果と総合して決定された。

配向以外に NEXAFS から得られる情報を簡単にまとめておく。まずいうまでもなく NEXAFS は定量蛍光 X 線分析に他ならない。したがって、元素存在量既知の試料と吸収強度（エッジ・ジャンプ）を比較することにより定量分析が可能となる。この場合、Ni (100) 上で SO₂ 0.41 分子層、Pd (100) 上で 0.35 分子層であった。また、 σ^* 遷移のエネルギー位置と結合距離は明らかに相関がある。 σ^* 軌道は分子軸方向に向いた反結合性軌道であるから、その軌道エネルギーは原子間距離が縮むと高くなり伸びると低くなると期待できる。SO₂ の場合気体分子と吸着分子では 1eV 程度の差があり、吸着系での原子間距離の伸長が確認された。ただし、この情報はあくまで定性的・半定量的であるから EXAFS が測定可能な場合はそちらに頼るのがよい。さらに、SO₂ 系のように π^* 軌道を有する分子の吸着状態では基板から π^* 軌道への電荷の流入が生じる。偏光依存性が相殺される 55° の π^* 遷移強度と固体や気体での強度を比べることによりこの電荷移動量が求められる。これは単純に吸収強度の減少が π^* 軌道の占有率に比例すると考えられるためである。SO₂ の場合、Ni (100) では 1.2e、Pd (100) では 0.8e の電荷流入が認められた。

これら系の S-K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換を図 2 に示した。双方とも 1.1 Å 付近のピークは S-O 結合に由来する（位相シフト補正を行っていないので実際の距離とは若干隔たりがある）。Ni (100) では 1.9 Å ピークが S-Ni、Pd (100) では 1.6 ~ 2.6 Å ふた山のピークが S-Pd に対応する。Ni (100) 上では S-O 結合は直入射で最大で SO₂ 分子面が表面平行であることを裏付ける。一方、Pd (100) 上では S-O 結合の偏光依存性が小さくふたつの S-O 結合は斜めである。定量的な解析はこのフーリエ変換中の必要な寄与にフーリエフィルタリングをかけ逆空間上で理論式

図2 (a) $\text{SO}_2/\text{Pd}(100)$ および (b) $\text{SO}_2/\text{Ni}(100)$ 系のS-K吸収端EXAFSスペクトルのフーリエ変換。(Fourier transforms of S K-edge EXAFS spectra of (a) $\text{SO}_2/\text{Pd}(100)$ and (b) $\text{SO}_2/\text{Ni}(100)$ systems.)

とカーブ・フィッティングすることにより行う。S-Oに関する N^* の偏光依存性からNi(100)上では $\omega = 0 \pm 10^\circ$ になりNEXAFSの結果と一致した。Pd(100)上では、 SO_2 分子の結合角が 120° のまま変化がなかつ $\omega = 90^\circ$ 定した上で、 C_{2v} 軸と表面法線のなす角は $34 \pm 10^\circ$ 求められた。

一方、S-Ni、S-Pd結合に関する有効配位数の解析からは、Sの吸着位置が決定できる。実験からNi(100)で $N^*(55^\circ)/N^*(15^\circ) = 0.51 \pm 0.05$ 、Pd(100)で $N^*(90^\circ)/N^*(55^\circ) = 0.56 \pm 0.06$ と求められた。Ni(100)上の典型的な吸着サイトであるatop, bridge, hollow位置に対して $N^*(55^\circ)/N^*(15^\circ)$ はそれぞれ0.353, 0.522, 0.966と計算されるのでこの場合 SO_2 中のS原子はbridge位置にあると結論できる。Pd(100)上でもatop, bridge, hollowに対して $N^*(90^\circ)/N^*(55^\circ)$ はそれぞれ0.000, 0.576, 1.124でありやはりbridge位置に吸着する。原子間距離を含めた最終的な表面局所構造を図3に示した。

同族のNi, Pd表面で SO_2 の吸着状態がこれほど大きく異なっていることは非常に興味深い。Ni上では SO_2 は(アクセプターとして働き、Pd上では(ドナーの性質も残る結果である。S-O原子間距離の伸長(図3)電荷移動

図3 (a) $\text{SO}_2/\text{Pd}(100)$ および (b) $\text{SO}_2/\text{Ni}(100)$ 系の表面吸着構造モデル。(Surface structure models of (a) $\text{SO}_2/\text{Pd}(100)$ and (b) $\text{SO}_2/\text{Ni}(100)$.)

量から考えてNiの方が強い吸着を示すことが明らかである。NiとPdでなぜこのように大きく異なるかは金属のdバンドの相違に依存していようが、詳細は今後の課題である。

4. 振動異方性

局所構造の動的な方向性である振動異方性もEXAFSにより検討できる。ここで最も注意していただきたいのはX線結晶構造解析とEXAFSで得られる振動異方性に関する情報の相違である。X線では格子点など静止した位置から見た原子の平均二乗変位が得られる。一方、EXAFSでは振動する吸収原子から見た相対的平均二乗変位が求められる。固体中の最近接原子対間の平均二乗相対変位は結合の影響のため平均二乗変位の和よりはるかに小さい。これは最近接原子対は原子間距離を変えて振動するよりむしろ距離を変えずに連動する傾向があるため

図4 S/Ni (110)-c (2×2) の表面構造模式図. (Schematic surface structure of S/Ni (110)-c (2×2) .)

である. X線では原子対が連動しているか振動しているかを区別できず, EXAFSでは連動はいっさい観測にからない. 局所的な化学結合に注目したい場合はEXAFSが有効であり, 静止位置を基準に3次元描像を得るならX線がよい. また, EXAFSは近接原子との相関に注目するので振動の非調和性を知りたい場合には非常に都合がよい.

EXAFSで得られる一次元的な振動に関する情報は有効配位数の場合のように偏光依存性のみから立体的情報にはならない. これは得られる平均二乗相対変位は, 純粋にスカラー量で, 配位数の場合と違って入射X線の電場ベクトルと関係がない系固有の物理量のためである. したがってEXAFSの実験データのみから振動の異方性を議論する場合は, 方向を異にする二種類の結合がある場合に限られる. ここではS/Ni (110) 系のS-Ni結合の表面振動異方性⁷⁾について簡単に解説する.

図4に示すように, S原子はNi (110) 表面上のくぼみ (hollow) 位置に吸着する. Sの第一近接Ni原子は二種類あり, 第一層の4個 (Ni1) と第二層 (Sの真下) の1個 (Ni2) である. このそれぞれの結合は偏光を用いることで分離された情報とすることが可能である. すなわち, 直入射条件では完全にS-Ni1結合が, 斜入射条件では主にS-Ni2結合が観測できる. それぞれの平均二乗相対変位・平均三乗相対変位 (非調和振動に対応する) から結合の動的方向性が議論できる.

そもそも表面では, 上方に原子がないため, 原子は表面垂直方向に動きやすいとされる. しかしこの概念はあくまで静止系から見た話で, 本当に表面吸着原子とそのすぐ下の基板第一層との振動がソフト化されているかはこれまで議論されていなかった. このS/Ni (110) 系は二種のS-Ni結合が原子間距離も差が小さく表面異方性を調べるには最適の系である. 図5に直入射と斜入射におけるEXAFS関数 $\chi(k)$ を示した (k は光電子の波数, 第一配位圈のみを抽出したもの). スペクトルは直入射のデータの方が温度依存性が大きいことを明らかに示している. 直入射のデータでは温度が高くなるにつれて高波数

図5 S/Ni (110)-c (2×2) 系のS-K吸収端EXAFSの温度変化. (Temperature dependence of S K-edge EXAFS of S/Ni (110)-c (2×2) .)

スペクトルはフーリエフィルタリングをかけ第一配位圈のみを抽出したもの. (a) 直入射 ($\theta = 90^\circ$) は温度 100, 300, 500 K について, (b) 斜入射 ($\theta = 15^\circ$) は温度 100, 300 K について示してある.

領域で振幅が大きく減衰し, 位相もずれてきているが, 斜入射のデータは温度変化が小さい.

$\chi(k)$ を温度に依存する因子に注目して記述すると

$$\chi(k) = A_0(k) \exp[-2C_2k^2] \sin\left[2kR + \phi(k) - \frac{4}{3}C_3k^3\right] \quad (3)$$

のようになる. ここで $A_0(k)$, $\phi(k)$ はそれぞれ温度に依存しない振幅因子・位相シフト, C_2 , C_3 がそれぞれ温度に大きく依存する平均二乗・三乗相対変位, R はわずかに温度に依存する原子間距離である. この式から実験結果は直入射のデータの C_2 (振幅の減衰に対応), C_3 (位相のずれに対応) は温度変化が大きく, 斜入射では小さいことがわかる. C_2 , C_3 の温度変化が小さいことは結合が堅い, すなわち, S-Ni1 結合の方がS-Ni2 に比べて結合の力の定数が小さくかつ非調和性も大きいと結論できる. 定量的な解析結果を簡単な三次の非調和を加えたアインシュタイン模型⁸⁾で解釈すると, 二次三次の力の定数 α , β は, S-Ni1 に対して $\alpha = 0.64$ (mdyn/Å), $\beta = 0.65$ (mdyn/Å²), S-Ni2 に対して $\alpha = 0.88$ (mdyn/Å), $\beta = 0.26$ (mdyn/Å²) と求められた.

以上の実験結果から、二種類の S-Ni 結合のうち表面垂直な結合である S-Ni2の方が表面面内結合に近い S-Ni1 結合より振動が強く非調和性も小さいことがわかった。この実験結果は、表面の局所的な結合の観点からいえば、表面原子が必ずしも表面垂直方向に動きやすいものではないことを意味している。むしろこの結果は原子間距離の少しの違いと関連している。原子間距離は S-Ni2の方がやや短く 2.19Å, S-Ni1 は 2.27Å あり、力の定数の傾向と対応する。この事情は O/Cu (100) - ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R45°, N/Ni (100) - p4g (2 × 2) 系⁹⁾でも同じで、いずれの系も結合が二種類あるが結合方向に関係なく結合距離の短い方が結合も強くなっている。表面振動が垂直方向に大きいという理解はあくまで絶対配置に対してであり、吸着層と基板第一層は実際にはかなり連動し、表面結合がバルク結合より弱いといっている訳では必ずしもないことに注意したい。

文 献

- 1) D. C. Koningsberger and R. Prins Eds.: *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley (1988) .
- 2) J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, Springer (1992) .
- 3) S. Terada, M. Sakano, Y. Kitajima, T. Yokoyama and T. Ohta:

J. Phys. (Paris) in press.

- 4) T. Yokoyama, S. Terada, S. Yagi, A. Imanishi, S. Takenaka, Y. Kitajima and T. Ohta: *Surf. Sci.* **324**, 25 (1995) .
- 5) T. Yokoyama, A. Imanishi, S. Terada, H. Namba, Y. Kitajima and T. Ohta: *Surf. Sci.* **334**, 88 (1995) .
- 6) S. Terada, A. Imanishi, T. Yokoyama, S. Takenaka, Y. Kitajima and T. Ohta: *Surf. Sci.* **336**, 55 (1995) .
- 7) T. Yokoyama, H. Hamamatsu, Y. Kitajima, Y. Takata, S. Yagi and T. Ohta: *Surf. Sci.* **313**, 197 (1994) .
- 8) A. I. Frenkel and J. J. Rehr: *Phys. Rev. B* **48**, 585 (1993) .
- 9) T. Lederer, D. Arvanitis, G. Comelli, L. Tröger and K. Baberschke: *Phys. Rev. B* **48**, 15390 (1993) .

プロフィール

横山利彦 Toshihiko YOKOYAMA

東京大学大学院理学系研究科, 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

e-mail: toshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

最終学歴：東京大学大学院理学系研究科修士課程修了

専門分野：表面科学・X線分光学

現在の研究テーマ：X線吸収分光法による表面構造解析, EXAFS による非調和振動解析