EXAFS および表面 EXAFS における放射光の利用

大柳 宏之*・太田 俊明**

(昭和57年9月6日 受理)

Application of Synchrotron Radiation to EXAFS and SEXAFS

Hiroyuki ŌYANAGI* and Toshiaki ŌTA**

(*Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki)

(**National Laboratory for High Energy Physics, 1-1 Uehara, Oho-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki)

(Received September 6, 1982)

1. はじめに

物質のミクロな構造を調べることは、物質の研究の中で、最も基本的かつ重要なものである。これまでもいくつかの方法が開発されているが、その代表的なものはX線回折や中性子線回折のように原子の周期的な構造による回折効果を利用したものである。

一方、X線の吸収スペクトルにおいて、その広い吸収域に微細な振動構造が現われ、これが、物質の構造と何らかの関係があることが、既に1930年代に知られていた¹⁾。しかし、この現象、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) は単なる物理現象として放置されたままになっていた。ところが、1970年代に入って、Sayers, Stern, Lytle 達が、EXAFS のフーリエ変換が中心原子のまわりの動径分布を与えることを示し²⁾、新たに、構造解析の手段として注目されるようになった。更に、1975年頃より光源として、強力な白色光源である放射光が利用されるようになり、測定時間を大幅に短縮化することができた。このように、解析法の開発と、新しい強力光源の利用は、EXAFS の飛躍的な発展へと導いた。この EXAFS の特徴は、①近距離秩序に基づいているため、長距離秩序を有しない液体や非晶質固体に適用することができる。②単結晶を必要としないため、複雑な生体物質に適用できる。③X線回折に比べて極めて希薄な濃度の原子でも有効である、等があげられよう。

これまで、EXAFS に関しては多くの総説や成書が出されているが、ここでは、EXAFS の解析法、実験法に重点を置き、できるだけ新しい情報を紹介するよう努力したつもりである。特に放射光を光源とした実験を中心に、おいて詳しく説明した。実験室系および、電子線を用いた EXAFS 等は別の総説・論文を参考にされたい。これらのリストを最後にまとめた。

2. EXAFS の理論

2.1 EXAFS の基本公式

一般にX線の吸収スペクトルは内殻電子の結合エネルギーに対応した位置で急激に立上がり、それから次第に減少する形をとる。X線吸収は内殻準位の励起と密接な関係があり、その確率はいわゆる Golden rule によって次式で表わされる。

$$\sigma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |\langle \psi_f | e \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f) \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{e}$ は電場の偏向ベクトル、 E_i , E_f は始状態、終状態のエネルギーである。今、多原子分子や固体のような系を考えると、内殻励起によってとびだした電子は周囲の原子によって散乱を受ける。このとき終状態の波動関数は

$$|\psi_f\rangle = |\psi_{out}\rangle + |\psi_{scat}\rangle \quad (2)$$

そして、外にとびだす電子の波動関数 ψ_{out} は次式の形に表わされる。

$$\psi_{out} = h_l^+(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) \exp\{2i\delta_l\} \quad (3)$$

ここで、 $h_l^+(kr)$ は球面ハンケル関数、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は球

* 電子技術総合研究所 (茨城県新治郡桜村)

** 高エネルギー物理学研究所 (茨城県筑波郡大穂町)

図1 EXAFS の原理

面調和関数, δ_i は外にとびだすときのポテンシャルの影響による位相シフトである。

散乱された電子の波動関数は Green 関数を用いると次式のようになる³⁻⁵⁾。

$$\psi_{\text{scat}} = \sum_i (E - H_0)^{-1} T(\mathbf{r}_i) \psi_{\text{out}}(\mathbf{r}_i) \quad (4)$$

ここで, $(E - H_0)^{-1}$ は Green 関数, $T(\mathbf{r}_i)$ はいわゆる T 行列であり, これによって ψ_{out} が $\mathbf{r}_i$ の位置にある原子によって散乱を受けて $\mathbf{r}$ まで伝播した後の波動関数を表現する (図1 参照)。

周囲に散乱原子がなければ, $|\psi_f\rangle = |\psi_{\text{out}}\rangle$ であり波数ベクトル k の増加に伴って, σ は単調減少するが⁵⁾, $|\psi_{\text{scat}}\rangle$ の σ に対する寄与は k の大きさによって変化する。

EXAFS はこの散乱効果を抽出したものであり, これを表わすものとして χ を次のように定義する。

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (5)$$

ここで, μ は吸収係数, μ_0, σ_0 は周囲に散乱原子がない場合の値を示す。図2 にニッケルはくの K 吸収スペクトルを示す。

今, 簡単のため, 球対称な結晶系での K 殻の吸収を考えると, $\chi(k)$ は次式のように表わされる。

$$\chi(k) = \sum A_i(k) \sin(2kR_i + 2\delta'_i(k)) \quad (6)$$

$$A_i(k) = N_i/kR_i^2 \times F_i(k) \times \exp\{-2\sigma_i^2 k^2\} \exp\{-2R_i/\lambda_i(k)\} \quad (7)$$

$$k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar \quad (8)$$

ここで, E は入射光子のエネルギー, E_0 は吸収端の限界エネルギーである。また $F_i(k)$ は距離 R_i 離れた i 番目の殻にある N_i 個の原子による後方散乱の振幅である。 $\exp\{-2\sigma_i^2 k^2\}$ の項は原子の熱振動を考慮した Debye-Waller 因子, $\exp\{-2R_i/\lambda_i(k)\}$ は電子が散乱されて帰ってくるまでの間に非弾性的な損失を受けコヒーレントでなくなる効果を取り入れたもので, $\lambda_i(k)$ は平

図2 ニッケルはくの K 吸収スペクトル

均自由行程である。

(1)式から(6)式を導き出すにあたって以下のような仮定を用いた³⁻⁵⁾。

(i)漸近波の仮定—— kr が大きいところでは, $h^+(kr) \approx e^{ikr}/kr$ で近似できる。また, K 殻吸収であるから $l=1, m=0$ として, $Y_{10}(\theta, \phi) = \cos \theta$ であるから

$$\psi_{\text{out}} = e^{ikr}/kr \times \cos \theta \quad (9)$$

(ii)点散乱の仮定——周囲の原子を点で近似し, 散乱のポテンシャルを次式で表わす。

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (10)$$

そして, 散乱された電子の波動関数は

$$\psi_{\text{scat}}(\mathbf{r}) = V_0 \sum_i (E - H_0)^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_f(\mathbf{r}) \quad (11)$$

(iii)一回散乱の仮定——電子は隣接する原子に一回散乱して外に飛びでると仮定する。散乱が一回増える毎に $1/kr$ だけ寄与が減少するので, k の大きい領域では多重散乱は無視できる。

(6)式のもつ意味を少し考察しておこう。隣接原子間距離が大きい程短い周期で振動する。また, その振幅 $A_i(k)$ は配位数 N_i に比例しているため, 取り囲む原子の数が多し程振幅が大きくなる。この様子を模式的に図3に示した⁷⁾。振幅は $\exp\{-2R_i/\lambda_i(k)\}/R_i^2$ に比例しているから, 距離が大きくなれば, $\chi(k)$ に対する寄与は小さくなる。言い換えれば, 最隣接原子間距離が強調されてでてくる。一方, Debye-Waller 因子 σ_i^2 は温度が低くなる程小さくなるから, 低温での実験では EXAFS シグナルが大きくなる。

(6)式において更に位相シフトに次の仮定を用いる。

(iv) 位相シフト $\delta'(k)$ は k の一次関数で表わされる。

$$\delta'(k) = \alpha k + \delta_0 \quad (12)$$

この仮定の妥当性は後の詳細な理論計算⁸⁾ からも裏付けられた。この仮定を用いることによって, $\chi(k)$ のフーリエ変換は, $r = (R_i + \frac{1}{2}\alpha)$ で鋭いピークをもつことになる。

図3 (a) 結合距離が長いと周期が短い
(b) 結合距離が短いと周期が長くなる
(c) 配位数が多くなると、振幅が大きくなる

$$F(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dk e^{-2ikr} \chi(k) \quad (13)$$

もし、 α が中心原子のみに依存する量であるなら、一つの標準結晶で α を決定したのち、これを未知試料に適用して結合距離を求めることができよう。

上記のような Stern らによる理論とフーリエ変換を用いる解析法は、その理論の簡明さの故に、これまで多くの物質の結合距離を求めることに利用されている。

2.2 EXAFS 理論の諸問題

Stern らの理論⁵⁾ を更に厳密にするための努力が、Ashley と Doniach⁷⁾ や、Lee と Pendry⁴⁾ らによって払われてきた。

ここでは、上記の簡単な理論の問題点をいくつかあげるにとどめる。

(i) 位相シフトと後方散乱振幅の題額

(6), (7), (8) 式からわかるように、EXAFS の振動 $\chi(k)$ を決めるいくつかのパラメータがある。それらは、特に高い相関がある2つの組 $\{F(k), \sigma, \lambda, N\}$ と $\{\delta(k), E_0, R\}$ に分けられる。即ち、 N や σ を決めるには後方散乱振幅 $F(k)$ を正確に知ることが必要であるし、 R を決めるには位相シフト $\delta(k)$ を知らなければならない。これらはモデル化合物から求めることもできるが、かなり正確な理論計算が可能になった。計算法は、原子と外にとびでた電子からなる系を繰り返して解く HF 法⁴⁾ や、交換項を Slater の局在密度で表わす HFS 法³⁾ が用いられている。

図4 中心原子の位相シフトの計算値

低エネルギーでは HF 法が、高エネルギーでは HFS 法が良い表現法であり、この両者を内挿する方法⁸⁾ も考えられている。図4に中心原子の位相シフトの計算例⁹⁾ を示す。これらは前述のようにほぼ k の一次に比例している。

一方、後方散乱振幅の k 依存性⁷⁾ は図5に示したように原子番号 Z に大きく依存している。即ち、 C のような軽原子は k の小さいところでピークをもち単調減少するが、重原子になると内殻電子との共鳴によって中間の k でピークを持つ。このことは EXAFS スペクトルを解析する上で極めて興味深い。散乱原子が何であるか少なくとも原子番号の大きい原子かそうでないかは、その振幅をみることによって推定できる。

(ii) 多重散乱の問題

(6) 式では一回散乱の仮定を用いた。一般に電子の可動距離は非常に限られており、何回も散乱を受けてもとの原子に戻る確率は小さく、振幅に対する寄与は無視できる。しかし、例外的な場合もある。それは、直線的な配列をしているような場合であり、介在する原子によって前方散乱が強められる。直線から 30° 以上ずれるとこの効果は急激に弱くなる。有名な例は Cu の EXAFS である⁴⁾。(図6参照)。同様な効果はニッケルにもみられる。第四殻是最隣接原子の殻の線上にあるために、その振幅が強められている。

また、吸収端近傍のエネルギーでは平均自由行程が長

図5 後方散乱振幅のエネルギー依存性

く、多重散乱の効果が無視できない。一般にこの領域は EXAFS の解析ではとり除いている。このような多重散乱の効果は結合角と密接な関係があることは興味深い。最近、多重散乱を考慮した理論によって結合角を求める試みもなされている。

(iii) 格子振動の問題

Sayers らの取扱いでは^{2,5)}、熱による格子振動の効果はいわゆる Debye Waller 因子 σ^2 を用いて、 $\exp(-\sigma^2 r^2)$ という形で入っている。これは等方的な熱振動を仮定しており、結合に異方性がある場合には各結合毎に考える必要がある。2 対分布関数を用いた取扱いなども報告されている。また、EXAFS の Debye Waller 因子は X 線回折の Debye Waller 因子と異なっていることを指摘しておきたい。即ち、EXAFS では、ある特定の結合の変位の差の二乗平均であるのに対し、X 線回折では原子自身の二乗平均変位を意味している¹⁰⁾。隣接原子と強く結合している共有結合系では EXAFS の σ^2 はかなり小さくなることが予想される。

(iv) 多原子励起効果

一般に電子がとびでる過程で、残りが電場の急激な変化を感じて励起状態に叩き上げられたり (shake-up 過程)、あるいは、外に飛びでる (shake-off 過程) という多電子励起の現象が起こる。これによって、電子の一部はそれだけエネルギーを失うことになり EXAFS のシグナルに寄与しない。このような多電子励起効果に使われる電子の割合は、瞬間近似を用いて光電子のとびでる前後の残りの $(N-1)$ 電子系の波動関数 Φ_{N-1} 、 Φ'_{N-1} の重

図6 ニッケルの EXAFS スペクトルのフーリエ変換

なり積分で表わされる。

$$S_0^2 = |\langle \Phi_{N-1} | \Phi'_{N-1} \rangle|^2 \quad (14)$$

$S_0^2 = 1$ ならば、多電子励起効果は全然ないことを意味するが、理論計算によれば、この S_0^2 の値は、電子の運動エネルギーが 200 eV 以上では 0.7~0.8 であり¹²⁾、原子の種類によって値が異なる。この多電子励起効果は EXAFS の振幅の減少に寄与するわけで、振幅の解析から得られる情報、配位数 N の誤差を大きくしている¹³⁾。

(v) 寿命と平均自由行程

EXAFS が現われるためには、中心原子の内殻に空孔がある間に、散乱を受けた電子が戻ってくる必要がある。言い換えれば、空孔の寿命が後方散乱波と出射波の干渉を起こすに十分な時間が必要である。空孔寿命 7×10^{-16} 秒 (自然幅 1 eV に対応) の時間内に 100 eV の電子は 42 Å 移動することができる。重原子になる程、内殻の自然幅は大きくなる訳で*、それだけ外側の殻からの EXAFS シグナルが消えてしまうことになる。

また、電子が中心原子から飛びでた後、固体中でプラズモンの生成に使われたり、オージェ電子の生成に使われたりすると、コヒーレンスを失い EXAFS を与えないであろう。これは、見方を変えれば、出射電子は有限の距離、有限の時間しか有効でないことになる。このことはとり囲む原子が外側になればなる程 EXAFS への寄与は小さくなることを意味し、EXAFS の本質的な限界といえよう。

2.3 表面 EXAFS

EXAFS は本来、X 線吸収分光法であり、試料を透過する前後の X 線強度の比から吸収係数を求める。この透過法によって得られる EXAFS は、試料の内部の構造に関する情報を与えることになるが、これと別の方法で吸収と等価な情報を得ることができよう。

図 7 に示したように、単色 X 線が入射し、試料中の原

* Au の K 殻は約 30 eV の自然幅をもつ

図7 X線の吸収によって起こされるいろいろな過程

子の内殻吸収が起こると、光電子がとびだす⁷⁾。X線は数十 μm の厚さまで物質内部に入ってゆくが、電子は周囲の原子による非弾性散乱を受けてエネルギーを失ってゆくため、表面から外にとびだすのは数十 $\text{\AA}$ 以内のものだけである。内殻の光電子ピークを検出すれば EXAFS と同じ情報が得られるであろうか。答は否である。光電子のとびだす角度の確率は運動エネルギーによって様々に変化するが、固体表面からはせいぜい 2π の立体角しか検出できないため¹⁴⁾である。しかし、非弾性散乱を受けてふらふらになって表面にでてきた電子の収量は、既に散乱の過程で等方化されているため、吸収と等価であることが知られている。こうしてできたいわゆる二次電子収量による EXAFS は表面から $50 \sim 100 \text{\AA}$ の構造を反映している。

一方、吸収によって生じた内殻空孔の緩和に伴った蛍光やオージェ電子の収量も吸収と等価な情報を与える。原子番号 $Z=30$ で蛍光とオージェ電子による緩和の確率がほぼ等しく、 Z がそれより大きくなると蛍光の確率が増し、 $Z>50$ で殆ど蛍光だけとなる。したがって、微量の重金属のまわりの構造などを知るには蛍光検出法は有効な方法である。しかし、試料中に検出すべき元素が多量にある場合は EXAFS シグナルを与えなくなる。これは蛍光と入射X線の脱出深度が余り変わらないためである。即ち、吸収の少ない波長のX線は、それだけ深くまで侵入し、結局、同じだけの蛍光を生じてしまうからである。

これに対して、オージェ電子検出は軽元素では有効であり、脱出深度が数十 $\text{\AA}$ であるから、表面感度の高い方法でもある。オージェにも放出角度の運動エネルギー依存性があるが、この場合は、ある特定のオージェピークのみを検出する訳であり、強度の相対的な変化が吸収に

図8 光脱離反応のKFモデル

- (a) 原子内オージェ過程
- (b) 原子内オージェ過程

比例することになり問題ない。しかし、入射X線の波長掃引に伴って運動エネルギーの変化してゆく光電子のピークが、一定エネルギーのオージェピークに重なってくると、EXAFS シグナルは大きく乱れてしまい、実用的ではなくなる。

最近注目されている表面感度の高い方法として、PSD (Photon Stimulated Desorption) 法による EXAFS があげられる。光増感脱離の現象は未だ完全には確立されていないが、比較的高いエネルギー領域(軟X線領域)では、Knoteck と Feibelman による KF モデルで旨く説明されている。これは図8⁷⁾に示したように、内殻吸収によって起こるオージェ緩和がイオン脱離の起因であるとする¹⁵⁾ものである。これには、原子内オージェ緩和によるものと、原子間オージェ緩和によるものの2種類がある。前者は、吸着原子そのもののオージェ緩和によってエネルギーをもらい脱離するタイプであり、後者は、基質に内殻空孔が生じたとき、これを埋める外殻電子がなくて、吸着原子からの原子価電子がそれにあてられるタイプである。いずれも、脱離するイオンの周囲の構造に関する情報を与えることになるが、これは、表面最上層のものだけであり、最も表面感度の高い方法といえよう。しかし、残念なことに、このイオン脱離の確率は極めて低いものであり、後述するように特殊の工夫が必要となる。

図9 SPEARにおける放射光波長分布

3. EXAFSの実験法

3.1 硬X線光学系およびEXAFS実験装置

透過法によってX線吸収スペクトルを測定するには、白色X線光源から特定波長のX線のみを結晶モノクロメーターによって取り出して試料を透過させる。入射前のビーム強度 I_0 と試料透過後のビーム強度 I を測定すれば、吸収係数 μ を次式により得る。ただし t は試料の厚みで EXAFS, $\chi(k)$ 導出には直接その値が知られていなくても良い。

$$\mu t(E) = \ln \{ I_0(E)/I(E) \} \quad (15)$$

光源としてX線管球のような制動放射を利用する場合と放射光を用いる場合が考えられる。放射光を用いる場合の利点は放射光が広い波長領域にわたって強度がX線管球よりも $10^4 \sim 10^6$ 倍も強いことである。放射光のスペクトル分布は主としてストーレージリングの電子のエネルギー、曲率半径および電流値によって決まる。

図9にSSRLのストーレージリングSPEARの波長分布¹⁶⁾を示した。制動放射の波長分布にみられる特性線の鋭いピークがない。放射光を用いたEXAFS実験装置の構成をフォトンファクトリーの場合を例として図10に示す。光源から約26m離れた地点に2枚のSi結晶からなるモノクロメーターがある。光源から放射光はベリウム窓を通してヘリウムガスが満たされたビームパイプ中をモノクロメーターまで導かれる。入射ビームと透過ビーム強度、 I_0 および I はイオンチェンバーによって測定される。放射光は水平方向に強く偏光しているためモノ

クロメーターの2枚の結晶は縦型のゴニオメーター上に置かれている。図11に2結晶モノクロメーターを示した。入射ビームと反射面のなす角度を θ_B 、モノクロメーター地点におけるビームの発散を $\delta\theta$ 、結晶の反射による回折線のひろがり ω (Darwin width) とすると得られるエネルギーおよびエネルギー分解能は次式であらわされる。

$$E = 6.2/d_{hkl} \sin \theta_B \quad (16)$$

$$\Delta E = E \delta\theta \cot \theta_B, \quad \delta\theta \gg \theta_w \quad (17)$$

出射ビームは図11に示されるように入射ビームに平行で、結晶間隔を D とすれば高さが $2D \cos \theta_B$ だけ異なる。モノクロメーターを走査して θ_B を変化させた時、試料にあたるビーム位置が常に一定になるようにイオンチェンバーおよび試料は上下微動台の上のセモノクロメーターに同期して上下微動するようになっている。ビエゾ素子を用いた第1結晶の微調機構は①2枚の結晶を平行に保つこと及び②逆にわずかに平行位置からずらすことによって高次反射の影響を減らすために用いられる。 μ_1, μ_2, μ_3 は各々第1イオンチェンバーのガス、チェンバー間の空気、第2イオンチェンバーのガスの吸収係数で今第1イオンチェンバーのガスは N_2 、第2イオンチェンバーのガスは Ar を使用した場合 $\mu_1 \sim \mu_2, \mu_3 \gg \mu_1$ である。試料の吸収係数を μ_0 、厚みを d とし入射ビームの強度を I_0 とすれば、第1イオンチェンバーと第2イオンチェンバーの出力 i_0 、 i は次式によって与えられる。イオンチェンバーの原理を図12に示した。

$$i_0 = 1 - \exp \{ -\mu_1 t_1 \} \quad (18)$$

図10 放射光を用いた EXAFS 測定装置

図11 2 結晶モノクロメーター

$$i = \exp \{-\mu_s d\} \exp \{-\mu_1(t_1 + t_2)\} \times \{1 - \exp \{-\mu_3 t_3\}\} \quad (19)$$

ただし t_1 , t_2 , t_3 は第1イオンチェンバー, 空気, 第2イオンチェンバーの厚みである。これらの比の対数をとると,

$$\ln(i_0/i) = \ln \left\{ \frac{1 - \exp \{-\mu_1 t_1\}}{\exp \{-\mu_1(t_1 + t_2)\} (1 - \exp \{-\mu_3 t_3\})} \right\} + \mu_s d \quad (20)$$

ここで第1項はイオンチェンバーのガスによる吸収の寄与でエネルギーに対してなめらかに変化する単調な関数である。 $\mu_s d$ を実験的に得るためには試料のない状態で同じ測定をくり返せば第1項が得られるのでこれを引けば良い。次に吸収スペクトルの S/N 比を最大にする試料の最適厚みおよびイオンチェンバーの吸収量を考察する。第1および第2イオンチェンバーによって吸収されるフォトン数を N_1 , N_2 とする。簡単のため各々 N_2 , Ar ガスを用いるとする。入射フォトン数を N_0 とすれば

$$N_1 = N_0 (1 - \exp \{-\mu_1 t_1\}) \quad (21)$$

$$N_2 = N_0 \exp \{-\mu_2 t_2\} \exp \{-\mu_s d\} \times (1 - \exp \{-\mu_3 t_3\}) \sim N_0 \exp \{-\mu_2 t_2\} \exp \{-\mu_s d\} \quad (22)$$

S/N 比は次式であらわすことができる*。ただし空気の吸収係数 μ_2 を $\mu_1(N_2)$ で近似した。

$$* N = A(N_1/N_2) = (N_1/N_2) \left[\left(\frac{dN_1}{dN_2} \right)^2 + \left(\frac{dN_2}{dN_2} \right)^2 \right]^{1/2} = N_1/N_2 \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right)^{1/2}$$

$$S = \text{const.} \times \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{N_1}{N_2} \right) = \text{const.} \times d \left(\frac{N_1}{N_2} \right) \times \frac{\partial \mu_s}{\partial E}$$

図12 イオンチェンバーの原理

$$S/N = \text{const.} \times d \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial E} \right) \times N_0^{1/2} \times \left[\frac{1}{1 - \exp \{-\mu_1 t_1\}} + \exp \{\mu_1 t_2\} \exp \{\mu_s d\} \right]^{-1/2} \quad (23)$$

両辺を μ_1 , μ_s で微分して0と置き連立させて解くことにより S/N 比を極大にする $\mu_s d = 2.68$, $\mu_1 t_1 = 0.16$ が得られる。このようにして吸収スペクトルの S/N 比は I_0 測定用のイオンチェンバーと試料の厚みによって決まることがわかる。

成分原子濃度が低い場合は厚み d を大きくしても、マトリックスの吸収が大きいため透過光は極めて弱くなり S/N 比は減少する。そこで放射光の強度をもっとしても透過法で微量成分原子の吸収スペクトルを測定するには限度がある。これに対し蛍光X線の収量が吸収係数に比例することを利用すれば透過法では測定不可能な極微量成分の EXAFS が測定できる¹⁷⁾。エネルギー E を持つ単色X線を試料に対して 45° をなす角で入射させ入射ビームからの 90° の角度においた検出器によって測定される蛍光X線の強度 I_f は次式であらわすことができる¹⁷⁾。

$$I_f = I_0 \epsilon_f (\Omega/4\pi) \mu_i(E) \int_0^d \exp \{-\{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)\}t\} \times dt \\ = I_0 \frac{\epsilon_f (\Omega/4\pi) \mu_i(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \left\{ 1 - \exp \{-[\mu_T(E) + \mu_T(E_f)]d\} \right\} \quad (24)$$

ここで Ω は検出器を試料が見込む立体角, ϵ_f は蛍光収率, I_0 は入射ビーム強度, μ_i , μ_T は各々励起される成分および試料全体の吸収係数, d は試料の厚み, E_f は蛍光X線のエネルギーとする。 i 成分原子の濃度の小さい極限では $[\mu_T(E) + \mu_T(E_f)]d \gg 1$ であるから I_f は近似的に次式であらわせる。

$$I_f \sim I_0 \frac{(\Omega/4\pi) \epsilon_f \mu_i(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \quad (25)$$

図13 エネルギー分散 EXAFS 測定装置

図14 鉄のエネルギー分散 EXAFS スペクトル
(a)は角度走査型, (b)はエネルギー分散型

$\mu_T(E_f)$ は定数であり, $\mu_T(E)$ はエネルギーに対しゆるやかに変化するから I_f の測定から i 成分原子の EXAFS を得ることができる。現在用いられている蛍光 EXAFS 測定装置では有効な立体角 Ω をできるだけ大きく S/N 比良く蛍光線を検出するための工夫がこらされている¹⁸⁻²¹⁾。

今まで説明してきた方法はいずれもモノクロメーターによって単色化されたビームを用いており、吸収スペクトルを得るためにはモノクロメーターを走査させる必要があるため刻々時間変化をする系や時間分解を必要とする過激な現象への応用には都合が悪い。これに対してエネルギー分散 EXAFS (EDEXAFS) は広いエネルギー範囲にわたって吸収スペクトルを同時に測定できる^{22,23)} ために高速な実験に適している。図13はその光学系である放射光からの平行性の良いX線を湾曲結晶によって収束しその焦点位置に試料を置く。

透過X線強度を試料後方に置いた位置敏感検出器 (P

図15 実験室における EXAFS 測定装置

図16 湾曲結晶を用いた集光モノクロメーター

SD) により測定する。モノクロメーター結晶として Si (111) を用いて、1000 eV 程度のエネルギー範囲を 2 eV 程度のエネルギー分解能 (Cu K 吸収端付近) で、測定することができる。PSD として写真フィルムを用いた場合 2.5 GeV, 50 mA で約 0.1 ~ 1 秒でスペクトルが得られる (図14)。PSD として高位置分解能を持つフォトダイオードアレイを用いれば 1 ~ 2 秒程度の時間分解能での動的な EXAFS 測定が可能となるので、化学反応等への応用が期待されている。さらに放射光のパルス性に着目すれば、くり返し起こる現象では 10 ~ 100⁺¹ 秒程度の時間分解能を持つ実験が可能であろう。

実験室系の EXAFS 測定系の例を図15に示した。平板結晶によるモノクロメーターでもモザイク結晶を用いたり非対称カット結晶により積分反射能を増やすことが可能であるが図16に示されるような湾曲結晶を使えば 10³ 倍程度強度を上げることができる²⁴⁾。このような測定系ではビーム強度はもはや Na I シンチレーション検出器では測定できない程強いためイオンチェンバーが用いられる。このような実験装置を用いれば数時間で測定が終わるため、比較的濃度の高い試料を実験室内で簡便に得られるので、今後も放射光の利用と並行して使われていくであろう。

図17(a) グラスホッパー分光器の光学系 (aとb両方一緒)

図17(b) グラスホッパー分光器の概観

3.2 軟X線光学系

軟X線領域の光源は、これまで、Cr, Ti, Al, Mg, C の K_{α} 線, Y, Zr の M_{α} 線などが用いられているが、特性X線のエネルギーはとびとびであり、制動放射による連続X線の強度は極めて小さい。EXAFS の実験には波長可変な単色光源が必要であり、これらの光源は満足できるものとは言えない。放射光がこの領域をカバーする強力な光源として登場してからは、まさに放射光の独壇場になっている。放射光の強度の波長分布はストレージ・リングをまわる電子のエネルギー、電子の曲率半径に依存しているが、高エネルギー放射光実験施設の場合 ($E=2.5\text{GeV}$, $R=8.66\text{m}$) $4\sim 40\text{\AA}$ の軟X線領域が最も強度が大きい。

EXAFS の実験では、この連続光源を単色化する分光

器が必要であるが、ちょうど軟X線領域は回折格子による分光と結晶分光のギャップにあたる困難な領域である。即ち、回折格子を用いる斜入射分光器は $10\text{\AA}$ 以下になると回折効率が落ち、しかも、散乱光、迷光が増えてくるので、実用的でなくなる。

一方、分光結晶では、格子間隔が大きく、軟X線領域に吸収端をもつ元素をもたない単結晶材料が必要とされる。残念ながら現在では、軟X線の広い波長領域をカバーする単結晶はみつからない。また、放射光を光源とする場合は、軟X線領域でよく用いられるステアリン酸鉛や、KAP, KDP などの有機結晶は輻射によるダメージをすぐに受けるため使用できない。

現在、軟X線領域で最も活躍している分光器はスタンフォードの放射光実験施設 (SSRL) のグラスホッパー

図18 グラスホッパー分光器の透過率

図19 軟X線二結晶分光器の光学系

図20 JUMBO 分光器の模式図

と呼ばれる斜入射分光器²⁵⁾とジャンボと呼ばれる軟X線二結晶分光器²⁶⁾である。グラスホッパー分光器の光学系は図17に示したようであり、ローランド円2 mの凹面回折格子を用いている。溝本数 600 l/nm の回折格子を用いるとき、得られる光子のエネルギー依存性は図18のようになる²⁷⁾。光学系の汚れによって、C、O、Ti^{*)}による吸収が現われている。利用できるエネルギーは 50 eV ~ 1 keV であり、それ以上では散乱光、迷光が支配的になる。この分光器では、C、N、Oなど表面状態の研究に重

*) Ti の吸収はチタンサブリーメーションポンプによる。

要な元素のK吸収をカバーすることができ、興味深い。

ジャンボと呼ばれる分光器は図19のような光学系になっている二結晶分光器であるが、単色化されたビームを固定するよう、一方の結晶には回転以外に並進機構も持たせてある。この分光器の特徴は、超高真空仕様になっており、更に、四種の結晶の組を in situ で交換できるようにして利用できる波長範囲を広げていることである。ジャンボの模式図²⁸⁾を図20に示した。波長の掃引はゴニオメータの回転をベローズを介して鋸型のアームにより、真空内の結晶に伝えることによって行う。結晶の

図21 軟X線領域で利用できる分光結晶とその可能なエネルギー範囲

図23 I_0 モニターを用いた SiO_2 の O の EXAFS

並進は大きなベローズにより、エアベアリング上をゴニオメータも一緒に動くことによって行う。全体としてかなり大きな分光器でジャンボと呼ばれる由縁である。結晶としては、ベリル ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$)、InSb、 α -石英、Ge、GGG**などが用いられる。これがカバーできる波長範囲²⁸⁾を図24に示した。

これら以外にも、ブルックヘブンで数種の軟X線二結晶分光器の製作が進行しており、高エリ放射光実験施設でも、新しいタイプの分光器の製作が進められている。

** ガドリウム・ガリウム・ガーネット

図22 二次電子収量法による SEXAFS

3.3 表面 EXAFS 測定法

二次電子収量法による表面 EXAFS は、図22に示したように、電流モードのスパイラルトロンを用い、ピコアンメータによる検出という、極めて簡単な方法で可能となる⁷⁾。 I_0 モニターとしては金属メッシュからの光電子を同様に電流増幅して検出する。金属メッシュ材料としては、測定範囲で吸収端がなく、なだらかな吸収をもつ金属が望ましい。200~900 eV では Cu グリッド、1 keV 以上では、Au グリッドが用いられる⁷⁾。

I_0 の測定は、不安定な放射光光源を用いるような場合は必要不可欠である。図23に Si の K 吸収 EXAFS の I_0 , I , I/I_0 のスペクトル⁷⁾を示した。図中、 I_0 , I の急激な落ち込みは、ストーレージ・リングのビームの不安定性による。

オージェ電子検出法による表面 EXAFS では、電子エネルギー分析器が必要となる。通常、CMA が使われ図24のような構成になる²⁹⁾。この方法は、二次電子収量法に比べると表面感度が高い。両者を比較した例²⁹⁾を図25に示した。しかし、光エネルギー掃引によって、光電子ピークがオージェピークを横切れば、満足な EXAFS スペクトルは得られない。典型的な例²⁹⁾として、Ni 上に O が吸着した系で図26に示した。このような現象は比較的低エネルギーの低い領域で EXAFS を測定しようとするれば必然的に起こる問題である。したがって、C, N, O のような軽元素の表面 EXAFS には、二次電子収量法が用いられ、数 keV 領域では、オージェ電子検出法がすぐれていると言えよう。

一方、PSD 法による表面 EXAFS 測定は、イオン光脱離の確率が極めて小さいため、四重極マスフィルターのようなイオン検出の方法は用いることができない。

図24 オージェ電子収量法による EXAFS

図25 オージェ電子収量法と、二次電子収量法の比較。試料は $c(2 \times 2)S/Ni(100)$ で、S K 吸収の EXAFS を示す。

Knotek らは SSRL で、放射光のパルス性を用いて、飛行時間差法によってイオンを検出している。その構成は図27のようにになっている⁷⁾。幸い、スタンフォードのストレージ・リングでは通常単一バンチ運転を行っており、パルス間隔が約780 ns ある。光脱離のイオンスペクトルの例⁷⁾として、表面の汚れた $Mo(100)$ 試料について図28に示した。ここで、 O^+ の位置だけに窓を開けて、光の波長を掃引すれば、酸素の吸着したサイトの周囲の EXAFS と等価なスペクトルが得られる。図29に、 $O/Mo(100)$ 系で、 Mo の L 吸収端での O^+ イオンスペクトル^{7,28)}を、二次電子収量スペクトルと比較して示した。

4. EXAFS の解析法

図30は室温で測定された Fe フォイル ($10 \mu m$) の Fe K 吸収スペクトルである。

図26 表面酸化された Ni のオージェ電子収量スペクトル

吸収端の鋭い立ち上がり (7-11 keV) から高エネルギー側に観測される振動構造が EXAFS である。全体の吸収係数はK殻による項とそれ以外の部分に分けられる。

$$\mu^{\text{Tot}} = \mu_0^K + \Delta\mu^K + \mu^L = \mu_0^K(1 + \chi) + \mu^L \quad (26)$$

μ_0^{Tot} , μ_0^K , $\Delta\mu^K$, μ^L は各々全体の吸収係数、原子の K 殻、EXAFS, L 殻の吸収係数をあらわす。

吸収端より低いエネルギー領域は金属 Cu のように単体ではL殻による吸収であるが化合物では、他成分原子のL殻あるいはK殻の寄与が重なっている。元素のK吸収端同士は1 keV 以上離れていることが多くK吸収スペクトルが重なることは少ない。したがって EXAFSでは注目する原子のK, あるいはL吸収端を調べることによってその原子のまわりを独立に調べることができる。

4.1 EXAFS の規格化

吸収係数を直接扱うかわりに密度で割った質量吸収係数 (μ/ρ) を用いると元素によって一定の値となり便利である。 μ/ρ を使って全質量吸収係数は次のようにあらわすことができる。 $(\mu/\rho)_i$ は i 成分の質量吸収係数、 g_i は質量分率である。

$$\mu/\rho = \sum_i g_i (\mu/\rho)_i \quad (27)$$

図27 光脱離イオン収量法による SEXAFS

図28 Mo 表面からの光脱離イオンの質量スペクトル

また $(\mu/\rho)_i$ は Victoreen の関係式を用いて次のようにあらわされる³⁰⁾.

$$(\mu/\rho)_i = C_i \lambda^3 - D_i \lambda^4 + \sigma_{KN} NZ/A \quad (28)$$

$$\sigma_{K-N} = \frac{8\pi}{\alpha} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{3}{4} \left[\frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left\{ \frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1+2\alpha) \right\} + \frac{1}{2\alpha} \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right] \quad (29)$$

ただし $\alpha = h\nu_0/mc^2$

σ_{KN} は Klein-Nishina の表式による自由電子の散乱による吸収断面積で、通常のエネルギー範囲(4-30 keV)では第1, 2項に比べて無視できる。各々の原子種に対して C_i , D_i の値は与えられている³⁰⁾。吸収端より低エネルギー側を Victoreen の式でフィットすれば K 殻による吸収部分を分離することができる。図30に吸収端より前の領域を引き去った Fe 吸収スペクトルを示した。EXAFS を求めるには①固体中の孤立原子による吸収を差し引いた後規格化し、②エネルギーを波数 k に変換する。図31中の実線で示された部分が EXAFS のバック

図29 (a) Mo(100) 面の電子収量法による SEXAFS
(b) α -O/Mo(100) の O^+ イオン収量法による SEXAFS

図30 金属鉄の FeK 吸収スペクトル

クグラウンドでエネルギーに対してなめらかに減衰していく。

実際にこのような孤立原子によるバックグラウンドを引き去るには①スプライン関数^{*)}で一定区間のバックグラウンドを近似してそれらをなめらかにつないでいく、②低次多項式で全ての領域を一度あるいは逐次に近似していく、③フーリエフィルター法により低周波成分を分離して最初のバックグラウンドを補正するなどの方法がある。多項式フィット法と組み合わせた逐次フーリ

*) 与えられた区間でデータ間をなめらかに結ぶ関数で、連続条件としては一次微分を用いる。高次多項式の最小二乗法によるフィットに比べて端のデータやノイズなどにあまり影響されないという利点を有する。

図31 吸収端より前の部分を引き去った Fe K 吸収スペクトル

エフィリター法について説明する。この方法は②と③を組み合わせたものである。

まず②の低次多項式 $P_m(E) = (m=2, 3)$ によってバックグラウンドを近似して実験データに最も良くフィットする係数を求める。

このためには最小 2 乗法による線形パラメータ推定のアルゴリズムが使われる。m 次多項式 $P_m(E) = a_0E^0 + a_1E^1 + \dots + a_mE^m$ でデータの組 (E_i, Y_i) ($i=0, n$) を含む領域を近似する。多項式の係数 $a_0, a_1, \dots, a_m$ は $Q = \sum_i [P_m(E_i) - Y_i]^2$ が最小になるように決める。これには係数行列の逆行列を求めるか Gauss-Jordan 法で連立一次方程式を解けば良い。

この時次数を高くすると行列の Determinant が小さくなり発散する。基底として直交関数系（例えば離散 Legendre 多項式を使えば、この問題は改善される。多項式によるフィットの便利な点は関数系が簡単であることだが、データの端やノイズに影響されやすい。スプライン関数³¹⁾の方法ではノット（節）を適当に選ぶことによりこの欠点は除くことができる。一般に低次多項式近似ではうまくフィットできないため、次に逐次フーリエフィルタを行う。②で得られたバックグラウンドから EXAFS, $\chi(k)$ は次式で与えられる。

$$\frac{Y - (P_0 + \Delta P)}{P_0 + \Delta P} = \chi_0 + \Delta\chi \quad (30)$$

ここで Y は K 殻による吸収、 P_0 は②によるバックグラウンドである。右辺第 1 項は P_0 による項、 $\Delta\chi$ は補正項 ΔP による項である。

$$\chi_0 = \frac{Y - P_0}{P_0 + \Delta P} \quad (31)$$

$$\Delta\chi = \frac{-\Delta P}{P_0 + \Delta P} \quad (32)$$

新しい χ を χ' とすれば χ' は次式により求めることがで

図32 金属鉄の Fe K EXAFS

きる。

$$\chi' = \frac{Y - P_0}{P} = \frac{Y - P(1 + \Delta\chi)}{P(1 + \Delta\chi)} \quad (33)$$

$\Delta\chi$ を求めるには後述する フーリエフィルタ という手法が用いられる。今 $\Delta\chi$ を最初のフーリエフィルタで求めたとすれば次に $Y - P$ の P の代りに $P(1 + \Delta\chi)$ を代入する。この操作を $\Delta\chi \rightarrow 0$ になるまで逐次くり返す。このようにして得られた $\chi(k)$ を図32に示した。我々の経験ではスプライン関数によるフィットが最も任意性が少なく良い結果が得られるようである。

X 線のエネルギーを $h\nu$ 、フェルミ準位から測った K 殻のエネルギーを E_B^F とすると光電子の波数 k は次式で与えられる^{*)}。

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 = h\nu - E_B^F - E_0 \quad (34)$$

ここで E_0 は “inner potential” と呼ばれ、ポテンシャルの零値を決めるパラメータである。金属ではその物理的意味はマフィンティンポテンシャルの原点から測ったフェルミ準位のエネルギーと考えられる。①内殻準位の結合エネルギーにも化学シフトがあり、②価電子状態によって E_0 も影響を受ける。また③半導体や絶縁体ではフェルミ準位が不確定であるなどの理由から一義的に決めずに物質によって適当な値を調節することが望ましい。LEED における内部ポテンシャル V_0 と E_0 は仕事関数の差だけ異なる（図33）。 E_0 を決めるためには次の 2 つの方法がある。

①計算による位相シフトを考慮してフーリエ変換を行い、実際のピーク位置にフーリエ変換のピーク位置が一致するように選ぶか、②フーリエ変換の虚部のピークが絶対値のピークに一致するように選ぶ⁸⁾。

4.2 フーリエ変換

図33の $\chi(k)$ に次のような複雑フーリエ変換を行った

* (8)式の E_0 は、ここでの $E_B^F + E_0$ に相当する。

図33 金属 Ni のエネルギー準位図

結果を図34に示した。

$$\begin{aligned}
 F(r) &= \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^n \chi(k) e^{-2ikr} dk \\
 &= \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^n \chi(k) \cos(2kr) dk \\
 &\quad - i \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^n \chi(k) \sin(2kr) dk \\
 &= R_e F(r) + i I_m F(r) \quad (n=1, 3) \quad (35)
 \end{aligned}$$

$W(k)$ は打ち切り効果を最少にするような窓関数で例えば Gaussian で幅をつけたステップ関数などを用いて両端でなめらかに減衰するようにする。我々は $W(k)$ として両端で正弦関数的に減衰するものを用いている。

$$\omega(k) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\cos \left\{ \frac{k-k_1}{k_0-k_1} \pi \right\} + 1 \right] & (k_0 \leq k < k_1) \\ 1 & (k_1 < k \leq k_2) \\ \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left\{ \frac{k-k_3}{k_2-k_3} \pi \right\} \right] & (k_2 \leq k < k_3) \end{cases} \quad (36)$$

図33に示される フーリエ変換では $E_0=5.0$ eV とし k_0, k_1, k_2, k_3 はそれぞれ3.0, 4.0, 12.0, 13.0 $\text{\AA}^{-1}$ である。この例では $n=1$ のフーリエ変換を行っているが $n=3$ もよく使われる。 $n=1$ ではピークの幅は広いがリップルは目立たない。これに対して $n=3$ では k の大きい領域のデータが強調されてピークは鋭くなる。2つのピークが1部重なっている時にそれを分離するには $n=3$ の方が便利である。ただし実空間の分解能はフーリエ変換の際の k の範囲によって決まる。

図34には1~5番目までのピーク位置が示されている。各々のピーク位置は実際の原子位置より0.1~0.2 $\text{\AA}$ 小さいがこれは散乱の位相シフトによるものである。吸収原子と散乱原子の和である全位相シフト ϕ_{Tot} は k の1次式として近似され、 ϕ_0, ϕ_{sc} を各々吸収原子、散乱原子の位相シフトとすれば、これらの和であらわされる。

図34 金属鉄の Fe K EXAFS のフーリエ変換

$$\phi_{\text{Tot}} = \phi_0 + \phi_{\text{sc}} = c_0 k + c_1 \quad (37)$$

そこで位相シフトを無視してフーリエ変換した時のピーク値を R とすれば実際の原子位置 R_0 よりも $c_0/2$ だけずれることになる*).

$$R = R_0 - \Delta R, \quad \Delta R = \frac{1}{2} c_0 \quad (23)$$

4.3 カーブフィットによる解析

位相シフトや散乱振幅の補正なしのフーリエ変換によって原子分布の大体その形を知ることができるが、リップルや打ち切り効果等フーリエ変換自身の問題もあって精度良く配位数、結合距離、Debye-Waller 因子を求めることは困難なことが多い。そこで現在では直接フーリエ変換の結果からではなく、実空間³²⁾あるいは k 空間上³³⁾で実験データを最も良く再現できるような構造パラメーターの組を探すカーブフィット法が用いられる。このためには散乱の位相シフトや後方散乱振幅がわかっていることが必要である。理論計算の散乱振幅よりも実験の振幅は約50%も小さい¹⁴⁾ためスケーリング因子 N_0 をパラメーターとして構造のわかっている結晶であらかじめ N_0 を決めておく。位相シフトとして理論値を使うこともできるが、ここでは、実験的に決めたものを用いるものとする。全体の $\chi(k)$ は α 種吸収原子のまわりの i 種散乱原子による $\chi_{ai}(k)$ の寄与の和として次のようにあらわすことができる。

$$\sum_i \chi_{ai}(k) = \sum_i \frac{1}{kr_{ai}^2} N_0 E_{ai}^* A_{ai}(k, \pi) \times \sin(2kr + \phi_{ai}(k)) \times \exp(-\sigma_i^2 k^2) \quad (38)$$

$$A_{ai}(k, \pi) = |f_i(k, \pi)| \exp(-\gamma_i r_{ai}), \quad r_i = 2/\lambda_i \quad (39)$$

$$\phi_{ai}(k) = 2\delta_{ai} + \text{Arg}[f_i(k, \pi)] \quad (40)$$

ここで N_0 は $A_{ai}(k)$ として理論値を使った時のスケーリング因子、 N_{ai}^* は有効配位数、 r_{ai} は結合距離、 σ_i は Debye-Waller 因子である。光学ポテンシャルによってこの場合は光電子の非弾性散乱による減衰をあらわすパ

* 理論の項参照。

ラメーター γ_{ai} を含んでいる。位相シフト $\phi_{ai}(k)$ は吸収原子および散乱原子による寄与の和として次式で近似する。

$$\phi_{ai}(k) = a_0 + a_1 k + a_2 k^2 + a_3 k^{-3} \quad (41)$$

実験的に $\phi_{ai}(k)$ を決めるには試料に近い構造のモデル化合物の実験データに最も良くフィットするよう N_0 , a_0 , a_1 , a_2 を決めればよい。これには最小2乗法による非線型パラメーターフィットの手法を用いる。一般に関数 $F(E_i, C_0^0, C_1^0, \dots, C_m^0)$ が $(C_0, C_1, \dots, C_m)$ をパラメーターとする変数 E_i の関数でデータ $Y_i(E_i)$ の近似となっている時初期パラメーター (C_0^0, C_1^0, C_m^0) のまわりに1次のTaylor展開を行うと、

$$\begin{aligned} F(E, C_0, C_1, \dots, C_m) &\doteq F(E, C_0^0, C_1^0, \dots, C_m^0) \\ &+ \frac{\partial F}{\partial C_0} (C_0 - C_0^0) + \frac{\partial F}{\partial C_1} (C_1 - C_1^0) + \dots \\ &+ \frac{\partial F}{\partial C_m} (C_m - C_m^0) \end{aligned} \quad (42)$$

そこで両辺から Y_i を引けば残差 r_i は次式であらわせる。

$$r_i \sim R_i + \frac{\partial F_i}{\partial C_0} \delta C_0 + \dots + \frac{\partial F_i}{\partial C_m} \delta C_m \quad (i=0, n) \quad (43)$$

ここで $\delta C_k = C_k - C_k^0$, $\left. \frac{\partial F_i}{\partial C_k} \right|_{E=E_i, C_k=C_k^0}$, R_i は初期値とデータの残差である。

$$R_i = F(E, C_0^0, C_1^0, \dots, C_m^0) - Y_i \quad (i=0, n) \quad (44)$$

r_i の平方和 Q を最小にするようなパラメーターの組を求める。

$$Q \equiv \sum_i r_i^2 = \sum_{i=0}^n \left[R_i + \frac{\partial F_i}{\partial C_0} \delta C_0 + \dots + \frac{\partial F_i}{\partial C_m} \delta C_m \right]^2 \quad (45)$$

Q は δC_k に関する全ての偏微分係数が同時に0になる時最小値をとる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial (\delta C_k)} &= 2 \sum_i \left(R_i + \frac{\partial F_i}{\partial C_0} \delta C_0 + \dots + \frac{\partial F_i}{\partial C_m} \delta C_m \right) \\ &\times \frac{\partial \Delta}{\partial (\delta C_k)} = 0 \end{aligned} \quad (46)$$

ただし、

$$\Delta = \frac{\partial F_i}{\partial C_0} \delta C_0 + \dots + \frac{\partial F_i}{\partial C_m} \delta C_m$$

とする。正規方程式を解いて得た初期値 $C_0^0, C_1^0, \dots, C_m^0$ の組に対する補正值 δC_k ($k=0, m$) を用いて同様の操作を行う。これを順次くり返してある一定値に収束したらその時のパラメーターを推定値とする。

N_0 をスケーリング因子として一度決めた後、目的の試料で使うためにはモデル化合物の電子状態が、試料のものに近いことが望ましい。これは位相シフトがポテン

図35 非調和熱振動による位相のずれの効果
(a)① 10K, ② 200K, ③ 285K における金属 Zn の ZnK EXAFS および (b)④ 100K, ⑤ 200K, ⑥ 285K における位相のずれ

シャルの深い所の形で決まり結合状態にあまりよらない^{*)}のに対して散乱振幅は化合物によって多少変化する³⁴⁾からである。図4及び図5に種々の原子に対する理論計算の位相シフトおよび散乱振幅を示した。全体の位相シフトは中心原子の位相シフト ϕ_c と散乱原子の位相 ϕ_l の和である。散乱振幅は $5 \sim 8 \text{ \AA}^{-1}$ に極大を持ち散乱原子種のみによって決まるため実験的に配位している原子種を推定することもできる。

N_0, a_0, a_1, a_2, a_3 が決まれば、次にこれらを使って試料の実験データを最も良く再現するように配位数 N_{ai} 結合距離 r_{ai} , Debye-Waller 因子を決める。EXAFS における Debye-Waller 因子は相対的な熱平衡位置からのずれをあらわし、回折における値よりは原子間の相関の分だけ小さい¹⁰⁾。そこで我々は N_0, a_0, a_1, a_2, a_3 を決める時に Debye-Waller 因子もパラメーターに入れて全部で6個のパラメーターを同時に動かして実験データをフィットした。得られた Debye-Waller 因子は Beni-Platzman の式を用いて計算された値に良く一致した。もしここで理論的な振幅を用いずに実験的に振幅を決めようとすると振幅のパラメータと Debye-Waller 因子の相関が大きく、結果的に得られた Debye-Waller 因子の物理的意味はうすれる点に注意されたい。

最近、非調和熱振動あるいは非対称な原子分布の効果でみかけ上フーリエ変換のピークが内側へシフトすると

* 1つの系から他の系への移行性(chemical transferability)が成立する。

図36 金属 Zn の ZnK EXAFS の偏光依存性
(a)電場ベクトルが a 軸に平行な場合, (b) c 軸に平行な場合の EXAFS スペクトルおよび(c)フーリエ変換. 実線は(a), 点線は(b)に対応する.

ということが報告されている³⁵⁾. 図35上段は Zn 金属の①10K, ②200K, ③285Kにおける Zn K-EXAFSである. 低温では熱振動が減少するため $\chi(k)$ の振幅が大きい, $R > 7$ の領域で高温側のデータとわずかに位相がずれている. 下段にはこの位相のずれを10Kのデータを基準にして比較した. ④, ⑤, ⑥は各々100K, 200K, 285Kにおける位相のずれで, 100K以下では小さいが常温付近ではかなり大きくピーク位置で最大0.1Åの誤差をもたらす. この効果は非調和振動によるものと考えられているが結合距離を正確に決める場合, 特に原子の熱振動が非調和的であれば低温で測定しなければならないことを示している.

EXAFS は注目する原子のまわりの局所的な原子配列を調べることができるため, その構造研究への応用はこれまで他の手法では直接的な情報を得ることができなかった分野(表面, 溶液, 生体物質, 触媒, 非晶質等)を対象にして活発に行われている. 本稿ではそれら全てを紹介することはできないので, 各分野で典型的な実験を選びそれらについてできる限り詳しく説明した上で, 特異的な問題点についてふれたい.

5. EXAFS の応用例

5.1 物性への応用

放射光が水平方向に高度に偏光している† ことを用いれば単結晶試料や配向性の良い多結晶試料の異方性を調べることができる. 理論の節で述べたように EXAFS の一般的な表式には電場ベクトル $\vec{\epsilon}$ が入っている.

$$\begin{aligned} \sum_i \chi_{ai}(k) = & 3 \sum_i (\vec{r}_i \cdot \vec{\epsilon})^2 \frac{N_{ai}}{k r_{ai}^2} f_i(k, \pi) \\ & \times \exp(-\gamma_i r_{ai}) \times \sin(2k r_{ai} + \phi_{ai}) \\ & \times \exp(-\sigma_i^2 k^2) \end{aligned} \quad (47)$$

ここで $(\vec{r}_i \cdot \vec{\epsilon}) = \cos \theta_i$ とかくと有効配位数 N_{ai}^* は実際の配位数 N_{ai} と次の関係にある††.

$$N_{ai}^* = 3 \sum_j \cos^2 \theta_j N_{ai} \quad (48)$$

ここで θ_j はX線の電場ベクトル $\vec{\epsilon}$ が α 原子から i 原子に対する方向ベクトルとのなす角である. 電場ベクトルと単結晶あるいは固体表面となす角度をかえることによって原子配列の異方性を調べることができる. 図36に

† 放射光自体は約 86% の偏光度であるが結晶反射による Lorentz-polarization の結果 93% にまで高められている.

†† θ について 2π の積分を行うと $N_{ai}^* = N_{ai}$ となる. 配向のない粉末試料ではこれに相当する.

図37 蛍光 EXAFS 実験装置(右)とそれを用いた測定データ(左)

異方性の大きな Zn 金属単結晶について G. Brown 達が行った偏光依存性の実験³⁶⁾を示した。図中(a)は a 軸, (b)は c 軸方向に電場ベクトルを平行にして測定した金属 Zn の Zn K EXAFS である。χ(k) に大きな変化がみられる。(c)にフーリエ変換の結果を示した。実線, 点線は各々 a 軸, c 軸に電場ベクトルが平行な場合に対応する。この結果は Zn 金属の結晶構造の異方性によって良く説明できる。偏光依存性を用いれば表面に吸着された原子の配向性を調べることもできる³⁷⁾。

3.1で述べたように極微量含まれる原子の蛍光 EXAFS を測定するには S/N 比よく広い立体角にわたって蛍光 X 線を集めることが重要である。通常蛍光 X 線以外に励起 X 線の弾性・非弾性散乱等のバックグラウンドが同時に測定される。試料と検出器の間にモノクロメーターを置くことによって信号である蛍光 X 線のみを検出することができる^{18,19)}。図37にそのような系での測定例¹⁸⁾を示した。試料は Cu 中に 75 ppm 含まれる Fe で(a)は還元状態(上)および酸化状態(下)の Fe K EXAFS スペクトル, (b)は還元状態(実線)および酸化状態(点線)のフーリエ変換の結果である。この結果から Cu 中で, Fe 原子は単純な FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ のような酸化物として存在するのではなく, Cu, Fe, O 原子からなる複雑なクラスターをつくっていることが推量された。この他蛍光 EXAFS はヘモグロビンやチトクローム C などの生体物質への応用もさかんである。

EXAFS の非晶質物質の構造研究への応用に関してはすでに解説^{32,38,39)}がでており, 詳しくはそれらを参照されたい。長距離秩序を有しない非晶質や液体では X 線回

折による構造解析法は使えない。散乱強度 $I(k)$ をフーリエ変換して得られる動径分布関数の多成分系への適用には困難な点が多く EXAFS の応用も多成分系に対するものが多い。非晶体では原子分布は広がっているため, 一般には結晶のような Gauss 分布を仮定することはできない。非晶質における原子分布は単体の場合, 2 体分布関数 $g_{ij}(r)$ によって記述される。 $g_{ij}(r)$ は i 原子から r だけ離れたところの j 原子の原子密度を平均密度 ρ_0 で規格化したもので, 弾性散乱の強度 $I(k)$ と次の関係にある。

$$I(k) = \langle f^2 \rangle + \sum_i \sum_j \bar{C}_i \bar{C}_j f_i f_j^* \frac{1}{k} \int_0^\infty 4\pi r \rho_0 \times [g_{ij}(r) - 1] \sin kr dr \quad (49)$$

$$\langle f^2 \rangle = \sum_i f_i f_i^* = \sum_i \bar{C}_i |f_i|^2 \quad (50)$$

ただし $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$

ここで $\bar{C}_i, \bar{C}_j$ は i, j 成分の原子濃度, f_i, f_j は原子散乱因子である。ここで部分構造因子 $S_{ij}(k)$ を次式によって定義する。

$$S_{ij}(k) = 1 + \frac{1}{k} \int_0^\infty 4\pi r \rho_0 [g_{ij}(r) - 1] \sin kr dr \quad (51)$$

これにより $I(k)$ は部分構造因子の和としてあらわす。

$$I(k) = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 + \langle f \rangle^2 S(k) \quad (52)$$

$$\langle f \rangle^2 = \left(\sum_i \bar{C}_i f_i \right)^2 = \sum_i \sum_j \bar{C}_i \bar{C}_j f_i f_j^* \quad (53)$$

$$S(k) = \sum_i \sum_j \frac{\bar{C}_i \bar{C}_j f_i f_j^*}{\langle f \rangle^2} S_{ij}(k) = \sum_i \sum_j W_{ij} S_{ij},$$

$$W_{ij} = \frac{\bar{C}_i \bar{C}_j f_i f_j^*}{\langle f \rangle^2} \quad (54)$$

図38 超イオン伝導体 CuI の EXAFS (左) とフーリエ変換の温度変化(右)

したがって $S_{ij}(k)$ が何らかの形で分離できればフーリエ変換によって原理的には部分動径関数を得ることが可能である。左辺は実験によって得られる量であるので、右辺の $S_{ij}(k)$ の係数 W_{ij} を n 成分系に対しては少なくとも $n+1$ 個変えた組をつくりこれらを連立して解けば $S_{ij}(k)$ が得られる。 W_{ij} を変えるには、①組成すなわち $\bar{C}_i, \bar{C}_j$ を変化させる⁴⁰⁾か、②異常分散*を利用して f_i, f_j が異なる波長で $I(k)$ の測定を行う⁴¹⁾ことが考えられる。

しかし①は S_{ij} が組成に依存する場合は使えないし②では異常分散項の変化は小さいので、連立方程式を解く時の誤差が大きい。また成分原子の種類が増えるとともに連立方程式の数が急激に増加するためその適用は現実にはせいぜい2成分が限界である。これに対して EXAFS では吸収原子のまわりの原子分布を独立に調べることができる点で有利である。しかし k の小さい領域の情報が不足しているため r の離れた所の原子相関は失われる³⁵⁾。

結晶では調和振動子の範囲で熱振動が等方的であるた

め Gauss 分布で近似して Debye-Waller 因子により原子位置のゆらぎの大きさをあらわした。これに対して非調和振動や非晶質を取り扱うためには、2体分布関数を用いる必要があるが³⁵⁾、単なるフーリエ変換によっては動径分布は得られない。T.Hayes はモデル化合物の原子分布を再現するようなピーク関数をフーリエ変換後にコンボリュートし実験データを再現する原子分布を求める方法を提案した³²⁾。

図38に超イオン伝導体である CuI の(a)77 K, (b)573 K, (c)743 Kにおける Cu K-EXAFS のフーリエ変換の結果を示した。1.4~3.2 Åにかけてのピークは Cu イオンのまわりの4個の I イオンによるもので解析の結果、高温で①原子分布は非対称に広がり②ピークは内側にシフトすることがわかった。これまでのモデル^{42,43)}ではこれらの結果は説明できないことから J.B.Boyce は新しいモデルをたてた。彼らは Cu イオンは低温で4配位サイトに落ち着いているが高温相ではよりエネルギーの高い6配位サイトを占めるようになりサイト間の移動がイオン伝導に寄与すると考えている。最近我々は銅イオン導電性固体電解質 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ の Cu K 吸収スペクトルの温度依存性を測定した。この結果、Cu I 等の超イオ

⁴⁰⁾ f_i は異常分散項を含めれば一般に複素数である。

$f_i(k) = f_{oi}(k) + f_i'(k) + if_i''(k)$

図39 SiO₂ 上の Ru 金属の Ru L EXAFS スペクトルおよびフーリエ変換

a 還元状態, b 25°C 7.6 mmO₂ 雰囲気においた状態, c : 400°C で O₂ 中加熱, d : Ru 金属, e RuO₂

ン伝導体に比べて Cu のまわりの原子動径分布の温度変化ははるかに小さいことがわかった。

5.2 化学への応用

化学反応では触媒が反応機構において中心的役割を果たしていることが少なくない。触媒機構を明らかにするためには赤外吸収、ラマン分光、ESR、NMR や光電子、オージェスペクトル等の分光学的手法が組み合わされている。しかしいずれも直接的な構造解析手段ではなく触媒活性に深い関連のある中心金属の配位については不明な点が多かった。EXAFS の特長を生かして担持触媒への応用が数多く報告されている。将来は測定の高速化にともない中間生成物の構造やキネティクスへの応用も期待されている。触媒の構造は電子状態と深いつながりを持ったため XANES を並用することが行われている⁴⁵⁾。

図39(a)は SiO₂ 上の担持触媒である Ru 金属 (1%) を H₂ で還元した後測定した Ru L EXAFS、図の A はそのフーリエ変換の結果である。また図の b は 25°C で 7.6 mm の O₂ 雰囲気中にさらした状態、c は 400°C の O₂ 中に置いた状態のスペクトルである。d, e は比較のため示した Ru 金属、RuO₂ のスペクトルでこれらはデータ解析の際のモデル化合物として用いられた。

a) d) (D) の比較から SiO₂ 上の還元状態にある Ru 触

媒は Ru 金属と同じ結合を持っていることがわかる。a は d に比べて $\chi(k)$ の振幅が小さい理由は微粒子であるため表面付近の原子が多いことによると思われる。7.6 mm O₂ にさらした状態でも Ru-O 結合とみられるピークがあらわれているが、Ru-Ru 結合がかなり存在している。酸素中で 400°C に加熱することによって完全な酸化が起こり Ru-Ru 結合はなくなるのがわかる。この例では酸化の過程を追うために in-situ で測定されたものである。このような構造変化を示す系に対して直接原子配列を迅速に調べることができることは EXAFS 法の有利な点である。

EXAFS は溶液にも適用できるためイオンの溶媒和を調べることができる。これまでに CuBr₂ の濃い水溶液では Cu イオンのまわりに Br 原子が配位していることが EXAFS によって確かめられている⁴⁶⁾。ここでは A. Werner 達が KMnO₄ の水溶液について行った実験⁴⁷⁾を紹介する。

図40上段に固体の KMnO₄ および水溶液 (0.4 モル/l) の Mn K EXAFS スペクトルである。K 吸収端直前の鋭いピークは MnO₄⁻ イオンの離散的な分子軌道への遷移によるもので、6,600 eV までの領域で水溶液と固体で大きく異なるのはこの領域 (XANES) が、電子状

図40 KMnO_4 固体および水溶液の Mn K 吸収スペクトル

態や多体効果等の固体効果を反映しているためである。下段には規格化された EXAFS とそのフーリエ変換を示した。溶液状態で Mn 原子は $1.649 \text{ \AA}$ はなれたところにある 4 個の酸素原子に配位しており、うねり (beating) を利用したさらに詳しい解析の結果、 $1.634 \text{ \AA}$ 離れたところに 3 個の酸素原子、 $1.759 \text{ \AA}$ 離れたところに 1 個の酸素が存在することがわかった。このように吸収原子のまわりに互に接近した 2 つの結合距離を持つ原子が存在するときはそれらの間の干渉効果によりフーリエ変換の絶対値のピーク位置、強度は実際の原子位置、配位数と対応しない³⁸⁾ため注意を要するが逆に $\chi(k)$ のわずかなうねり (beating) を利用することによってわずかな結合距離の差を調べることができる^{47,48)}。

5.3 生物への応用

生体物質では活性中心が、特異的な生理機能に関係しており、これらの機能を理解する上で、中心金属原子の配位を研究することが重要な課題の一つである。

生物分野は、生体試料の単結晶構造解析が難しいこともあって、EXAFS による研究が最も期待されている分野である。これは①生体物質の単結晶づくりの困難さ、②分子量が大きいため、構造解析が複雑となり局所

的な原子配置を問題とする場合は誤差が大きくなること、③数千点というブラッグ反射を集めるのに時間がかかるため放射損傷が起こるなどの理由による。さらに「生きている」状態すなわち溶液の状態が生体物質に起こる様々な現象を調べるという基本的な要請の上からも EXAFS が有利である。ヘモグロビンはヘム蛋白の一つであり分子量 64,000 中に 4 個の Fe 原子が存在する。各々原子は、ポルフィリン環中の 4 個の N 原子の面内に存在し、もう 1 個の N 原子が Fe 原子に配位して 4 個のポルフィリン環をつないでいる。酸素分子の Fe 原子への配位しやすさは他のポルフィン環の Fe 原子がすでに酸素分子に配位しているかどうかに影響されることが知られている。酸素分子の配位によって構造が変化するかどうか、またどのようにして一方のポルフィリン環中の Fe 原子に配位した酸素分子の存在が他のポルフィリン環の Fe 原子に作用するかが重要な問題であった。Perutz 達は、酸化型では面内にある Fe 原子が還元型では面内からはずれるために N 原子との結合を介してポルフィリン環の Fe 原子同士が相互作用するという仮説^{49,50)}をたてた。これに対して Eisenberger 達はヘモグロビンとそのモデル化合物の酸化型および還元型について EXAFS を蛍光法によって測定した^{51,52)}。図 41 にヘモグロビン (Hb) およびモデル化合物 (PF) の酸化型および還元型に対する Fe K EXAFS を示した。これからヘモグロビンと PF は酸化型と還元型で構造が異なることがわかる。さらに詳しい解析の結果、ヘモグロビンの還元型では面内からのずれは $0.2 \text{ \AA}$ で Perutz 達の値よりもかなり小さい。

図 42 に、バクテリアフェレドキシンの (a) 単量体、(b) 2 量体、(c) 3 量体のモデルおよび EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換の結果⁵³⁾を示した。フーリエ変換の最も大きなピークは Fe 原子のまわりの S 原子によるもので、(b)、(c) ではこれより遠い所に Fe 原子によるピークが存在しているがこれを利用すれば単量体、2 量体、3 量体を区別することができる。単量体では $\chi(k)$ の振動は、最近接の S 原子のみによるので、S 原子の後方散乱振幅のプロファイルを振幅に反映した単純な振動となっているのに対して、2 量体以上では他に外側の Fe 原子による寄与があるため $\chi(k)$ は複雑なうねりを生じている。

このようなうねりを生じさせる構造パラメーターは必ずしも一意的には定まらないが、構造モデルがいくつかある場合にはそれらを区別するのに役立つ。

図 42 中点線は構造モデルの実施値 (実線) に対するカ

*5) 放射線照射によってできた電子が水分子に付加し H_2O^- となったもの。

図41 ヘモグロビン (Hb) およびモデル化合物 (PF) の Fe K EXAFS

図42 バクテリアフェレドキシンモデル化合物の構造と Fe K EXAFS

ープフィットの結果を示している。生物物質に対する EXAFS 実験で重要な問題は放射損傷である。放射光の長時間照射による効果として①試料の放射損傷および②水和電子*による酸化がある。分光学的手段あるいは生体反応により放射損傷の効果をモニターすることが望ましい。液体窒素温度付近で移動度が小さくなるために低温で測定することで水和電子の影響を減らすことができる⁵⁴⁾。

5.4 固体表面への応用

実験法の項でも述べたように、表面構造を調べる方法としてこれまで良く用いられてきたのは、二次電子収量を測定する方法と、オージェ電子収量を測定する方法の2つである。前者は、J. Stöhr を中心とした SSRL のグループがグラスホッパー型分光器を用いて行なってきた。これまで、表面酸化した Ni や Al の表面構造、Si(111)面上に吸着した O、GaAs(110)面上の O、Al(111)面上に単分子層以下で吸着した O 等の系の表面構造が調べられている。最初は単に O と基質の結合距離を求めるだけであったが、最近では、放射光の偏光性を利用することによって、O 原子の配位の仕方まで推定することができるようになってきている。

一方、後者の方法では、Citrin らの Bell 研のグループが硬 X 線領域で実験を行っている⁵⁵⁾。これらは、Ag(111)上の I の配位、Cu(111)上の I の配位、Cu(111)、(110)上での Te の配位の仕方の違い等の研究である。

また、最近 SSRL では、800 eV ~ 4.5 keV のエネル

図43 $c(2 \times 2)$ S/Ni(100) 及び、バルク NiS の EXAFS スペクトル

ギー領域をカバーする軟 X 線二結晶分光器 Jumbo が実用化されるようになり、軟 X 線領域に吸収をもつ元素の系についての EXAFS・SEXAFS が活発に行われるようになった。ここでは、その中の一例として、Ni(100)面上に $c(2 \times 2)$ で吸着した S の配位を決定した、Brennan らの実験²⁹⁾を紹介する。

清浄な Ni(100)表面に H_2S を吸着させ、150°C でアニールすると、安定な $c(2 \times 2)$ S の LEED パターンが

図44 $c(2 \times 2)$ S/Ni(100) 表面及び、バルク NiS 試料の EXAFS 振動部分

図45 k 空間から R 空間へのフーリエ変換

図46 Ni(100) 面上での3種類の可能な吸着サイト

得られる。これを試料として、Ge(111)結晶による分光で、SのK吸収端(2472 eV)から約450 eVまでのEXAFSスペクトルを得ることができる。これは、図23に示したようにオージェ電子収量法による測定の方が、 S/N 比も S/B 比も良い。 $c(2 \times 2)S/Ni(100)$ のスペクトルをNiS粉末のスペクトルと比較して図43に示した。S吸着系の方が振動の同期が短いことは明らかであり、これから、表面に吸着したSと基質のNiとの結合距離がバルクのNi-S距離に比べて短いことが定性的に結論できる。これはEXAFSの一つの大きな特長である。試料に対する入射角 θ を 90° 、 45° 、 10° に変えてS

EXAFSを測定し、この振動部分を取り出したのが図44であり、これらのフーリエ変換の結果が図45である。NiSのNi-S結合距離は $2.39 \text{ \AA}$ であることがわかっているので、位相シフトを同じと仮定すれば吸着SとNiとの距離を求めることができる。得られた結果は $2.23 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$ であり、バルクより約 $0.16 \text{ \AA}$ 短くなっている。

更に、図44の点線で囲んだ、S-Niに起因するピークだけを抽出し、フーリエ逆変換すると単一の正弦波曲線が得られる筈である。この振幅の k 依存性は式(7)に示したようになる。ここで、異なる入射角でのスペクトルの振幅の比をとると、次式のように、殆どのパラメータ

表1 $c(2 \times 2)S/Ni(100)$ の配位数とその比

入射角	実験値	理 論 値		
		(a) Hollow 型	(b) Bridge 型	(c) Atop 型
10°/45°*	1.16±0.10	1.20	4.31	∞
10°/90°*	1.15±0.10	1.09	1.59	1.94
10°	4.42±1.04 ^a	4.49	4.03	2.91
45°	3.77±0.79 ^a	4.13	2.53	1.50
90°	3.94±0.75 ^a	3.75	0.94	0

は消えて単に有効配位数 N^* の比となる[†].

$$A_i(\theta_1)/A_i(\theta_2) = N_i^*(\theta_1)/N_i^*(\theta_2)$$

有効配位数は式(48)で表わしたように、結合の方向と電場ベクトルの方向のなす角に依存しているから、入射角 θ の関数となる。S が Ni(100)面上に吸着する場合の配位の仕方として、図46に示したように、④四原子の間に挟まる hollow 型配位、⑤二原子の橋かけをする bridge 型配位、⑥一原子の直上に吸着する atop 型配位の3種類が考えられる。それぞれについて N_i^* は次式のように表わされる。

$$\textcircled{4} \quad N_i^* = 12 \cos^2 \beta \cos^2 \theta + 6 \sin^2 \beta \sin^2 \theta$$

⑥及び⑥

$$N_i^* = 6 \cos^2 \beta \cos^2 \theta + 6 \sin^2 \beta \sin^2 \theta \cos^2 \phi$$

結合距離は既に求めてあるので、それぞれの入射角について式から N_i^* を求めると、表1のようになる。実験値との比較から④の hollow 型が妥当な配位と結論できよう。なお、 N_i^* の絶対値は NiS の $N_i = 6$ として、NiS との比から求めたものである。

6. まとめ—将来の動向

これまで述べて来たように、EXAFS はその実験法も解析法もほぼ確立し、局所構造解析手段として定着してきた感がある。言い換えれば、どんな試料でも測定すれば即論文になる、いわゆる青年期は終わり、壮年期、熟年期に向かおうとしていると言えよう。これからの EXAFS の向かうべき方向がどうなるか、未熟な我々筆者には推測が困難であるが、当面考えられる動向として次のような事が考えられよう。

①理論面では、X線吸収端近傍の解釈が今後の課題となろう。これには、多体効果を考慮した、高い励起状態への励起と緩和を取扱うことが必要となる。X線吸収端近傍のスペクトル、XANES は原子の配向の角度を敏感に反映しているので、局所構造のより詳細な情報を得ることができる。(EXAFS では、この部分をすてている訳であり、実に勿体ない話である。)

②実験面では、構造の時間変化の追跡、いわゆるダイナミック EXAFS が今後の課題として興味深い。ここでもとりあげたエネルギー分散型の EXAFS は、数ミリ秒の測定時間を可能にしたが、これは、透過型の実験しかできない。表面構造のダイナミクスを調べる方法の開発が残されている。

③ いろいろな検出手段を併用した EXAFS、即ち、透過、蛍光X線、オージェ電子、二次電子、光脱離イオン等の検出手段で EXAFS を測定することにより、パルクと表面の構造の違いをより鮮明に描き出すことができよう。

④放射光の指向性を利用して、試料の局所分析と、局所的な構造解析を行うこと。これは工業面での需要が多い事が予想される。今年からフォトンファクトリーで共同利用実験が始まっている。本稿が少しでも放射光を利用してこれから EXAFS 実験を行うとしている人々の役に立てれば筆者らの幸とするところである。

〔文 献〕

- 1) R. de L. Kronig: Z. Phys. **70** (1931) 317.
- 2) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 1204.
- 3) C. A. Ashley and S. Doniach: Phys. Rev. **B11** (1975) 1279.
- 4) P. A. Lee and J. B. Pendry: Phys. Rev. **B 11** (1975) 2795.
- 5) E. A. Stern: Phys. Rev. **B10** (1974) 3027.
- 6) B. K. Teo and P. A. Lee: J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 2815.
- 7) J. Stöhr: SSRL Report 80/07 (1980).
- 8) P. A. Lee and G. Beni: Phys. Rev. **B15** (1977) 2862.
- 9) P. J. Durham, J. B. Pendry and C. H. Hodges: Solid State Comm. **38** (1981) 159.
- 10) G. Beni and P. M. Platzman: Phys. Rev. **B14** (1976) 1514.
- 11) J. Rehr, E. A. Stern, R. L. Martin and E. R. Davidson: Phys. Rev. **B17** (1978) 560.
- 12) T. A. Carlson: *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum, New York, (1975).

[†] (48)式参照のこと。

- 13) E. A. Stern, B. A. Bunker and S. M. Heald: Phys. Rev. **B21** (1980) 5521.
- 14) A. Liebsch: Phys. Rev. **B13** (1976) 544.
- 15) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 964.
- 16) S. Hunter: SSRP Report 77/04 (1977) 38.
- 17) J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown and P. Eisenberger: Solid State Comm. **23** (1977) 679.
- 18) J. B. Hastings, P. Eisenberger, B. Lengeler and M. L. Perlman: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1807.
- 19) M. Marcus, L. S. Powers, A. R. Storm, B. M. Kincaid and B. Chunce: Rev. Sci. Instrum. **51** (1980) 1023.
- 20) E. A. Stern and S. M. Heald: Rev. Sci. Instrum. **50** (1979) 1579.
- 21) S. P. Crumer and R. A. Scot: Rev. Sci. Instrum. **52** (1981) 395.
- 22) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 2223.
- 23) R. P. Phizackerley, Z. U. Rek, G. B. Stephenson, S. D. Conradson, K. O. Hodgson, T. Matsushita and H. Oyanagi: Submitted to J. Appl. Cryst.
- 24) S. Khalid, R. Emrich, R. Dujari, J. Shultz and J. R. Katzer: Rev. Sci. Instrum. **53** (1982) 22.
- 25) J. Stöhr, V. Rehn, I. Lindau and R. Z. Bachrach: Nucl. Instrum. and Meth. **152** (1978) 43.
- 26) J. Cerino, J. Stöhr, N. Hower and R. Z. Bachrach: *ibid* **172** (1980) 227.
- 27) J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau and P. Pianetta: Phys. Rev. **B20** (1979) 664.
- 28) Z. Hussain, E. Umbach, D. A. Shirley, J. Stöhr and J. Feldhaus: to be published in Nucl. Instrum. and Methods.
- 29) S. M. Brennan: SSRP Report 82/03 p. 27.
- 30) *Intern. Tables for X-ray Cryst.* Vol. IV, Kynect Press, Eng (1974).
- 31) 市田浩三・吉本富士市: スブライン関数とその応用 教育出版 (1973)
- 32) T. M. Hayes: J. Non Cryst. Solids **31** (1978) 57.
- 33) H. Oyanagi, K. Tsuji, S. Hosoya, S. Minomura and T. Fukamachi: J. Non-Cryst. Solids **35, 36** (1980) 555.
- 34) P. Eisenberger and B. Lengeler: Phys. Rev. **B 22** (1980) 3551.
- 35) P. Eisenberger and G. S. Brown: Solid State Comm. **29** (1979) 481.
- 36) G. S. Brown, P. Eisenberger and P. Schmidt: Solid State Comm. **24** (1977) 201.
- 37) P. A. Lee: Phys. Rev. **B 13** (1976) 5261.
- 38) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid: Rev. of Mod. Phys. **53** (1981) 769.
- 39) 大柳宏之, 細谷資明: 日本結晶学会誌 **22** (1980) 57
- 40) Y. Waseda: *The Structure of Non Cryst. Materials, Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, New York (1980).
- 41) Y. Waseda and S. Tamaki: Phil. Mag. **32** (1975) 951.
- 42) S. Miyake, S. Hoshino, T. Takenaka: J. Phys. Soc. Japan **7** (1952) 19.
- 43) T. Matsubara: J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 1076.
- 44) F. W. Lytle: Ann. Rev. Phys. Chem. **30** (1979) 215.
- 45) F. W. Lytle, P. S. P. Wei, R. B. Gregeor, G. H. Via and J. H. Sinfelt: J. Chem. Phys. **70** (1979) 4849.
- 46) A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, M. P. Fontana, G. Maisano, P. Migliardo and F. Wanderlingh: Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 504.
- 47) P. Rabe, G. Tolkiehn and A. Werner: J. Phys. **C 12** (1979) 899.
- 48) G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner and A. Werner: Phys. Rev. Lett. **39** (1979) 1411.
- 49) M. F. Perutz: Nature **228** (1970) 726.
- 50) J. L. Hoard: Science, **174** (1971) 1295.
- 51) P. M. Eisenberger, R. G. Shulman, G. S. Brown and S. Ogawu: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **7, 3** (1976) 491.
- 52) P. M. Eisenberger, R. G. Shulmun, B. M. Kincaid, G. S. Brown and S. Ogawa: Nature **274** (1978) 30.
- 53) R. G. Shulman, P. Eisenberger, B. K. Teo, B. M. Kincaid and G. S. Brown: J. Mol. Biol. **124** (1978) 305.
- 54) B. Chance, W. Pennie, M. Carman, V. Legallais and L. Powers: to be published in Anal. Chem. **122** (1982).
- 55) P. H. Citrin, P. Eisenberger and R. C. Hewitt: Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 309.

EXAFS に関する解説・総説リスト

英文のもの

- 1) E. A. Stern, J. Vac. Sci. Technol., **14**, (1977) 461.
- 2) R. G. Shulman, P. Eisenberger and B. M. Kincaid: Ann. Rev. Biophys. Bioeng. **7** (1978) 559.
- 3) E. A. Stern: Contemp. Phys., **19**, (1978) 289.
- 4) T. M. Hayes: J. Non-Cryst. Solids, **31** (1978) 57.
- 5) P. A. Lee: J. Phys. (Paris), Colloq., **39**, C4, (1978) 120.
- 6) P. Eisenberger and B. M. Kincaid: Science, **200**, (1978) 1441.
- 7) D. R. Sandstrom and F. W. Lytle: Ann. Rev. Phys. Chem., **30**, (1979) 215.

- 8) S. P. Cramer, K. O. Hodgson, Prog. Inorg. Chem., **25**, (1979) 1.
 - 9) B. K. Teo: Acc. Chem. Res., **13**, (1980) 412.
 - 10) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid: Rev. Mod. Phys. **53** (1981) 769.
 - 11) "Synchrotron Radiation Research" ed. by H. Winick and S. Doniach, Plenum Press(1980).
 - 12) "EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications" ed. by B. K. Teo, Plenum Press (1981).
- 和文のもの
- 1) 細谷資明, 川村隆明, 深町共栄: 応用物理 **47** (1978) 708
 - 2) 黒田晴雄, 藤川高志: 化学の領域**33** (1979) 276.
 - 3) 岩田深雪, 大柳宏之: 化学と工業**32** (1979) 298.
 - 4) 米沢富美子: 日本物理学会誌, **34** (1979) 589.
 - 5) 川村隆明, 細谷資明: 生物物理 **19** (1979) 213
 - 6) 飯塚哲太郎, 内多 契, 石村 巽, 大柳宏之: 生物物理**19**(1979) 223.
 - 7) 大柳宏之, 細谷資明: 日本結 晶 学 会 誌 **22**, (1980) 57.
 - 8) 大柳宏之, 細谷資明: 固体物理, **15**, 7 (1980) 415.
 - 9) 大柳宏之, 太田俊明: 表面科学 **2**, (1981) 57.
 - 10) 物理学論文選集215: 川村隆明, 細谷資明編日本物理学会
 - 11) 飯塚哲太郎: 日本物理学会誌**37** (1981) 455.
 - 12) 太田俊明, 日本金属学会誌 **20** (1981) 570.