講 座

放 射 光

Ⅲ. 放射光による計測

2. XAFS (X線吸収微細構造)

太田俊明

東京大学大学院理学系研究科化学専攻
113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Key Words: X-ray absorption fine structure, X-ray absorption near edge structure, near edge X-ray absorption fine structure

1. はじめに

X線領域の吸収スペクトルは、内殻電子の結合エネルギーに相当するエネルギーで鋭い立上りを示し、その後緩やかに減衰していく。この吸収スペクトルは一般に微細な構造をもっていることから、X-ray absorption fine structure (XAFS) と呼ばれ、放射光の利用によって飛躍的に発展した分光手法の一つである^{1),2)}。XAFS は、吸収端近傍の X-ray absorption near edge structure (XANES), または、near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS)* と呼ばれるものと、それより上の幅広いエネルギー領域の extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) の二つに分けられる。実験的にはまったく同じ手法で得られる XANES と EXAFS であるが、両者は互いに相補的であり、これらをあわせることにより、物質の局所的な電子構造、原子構造につ

いて詳細な情報が得られる。XAFS は、触媒、非晶質物質、液体、表面、生体物質などさまざまな系に応用されているが、ここでは、最近われわれが行った表面への応用例を紹介する。

2. XAFS の実験法

EXAFS, XANES を測定するには連続 X 線源が必要であるが、その意味で放射光は理想的な光源である。目的によって最適の測定法を選ぶことになるが、基本は分光光学系と検出法である。X 線分光器は 1.5 keV 以上のエネルギー領域ではもっぱら結晶分光器、それ以下では主に回折格子分光器が用いられる。

硬 X 線領域の最も基本的で信頼性の高い手法は透過法である。透過法では、試料の直前のイオンチェンバと透過後のイオンチェンバで I_0 と I を測定する。しかし、EXAFS では、吸収端の立上りに比較して 2-3 桁小さい微細な構造変化を観測するため、試料の厚さが適正で、かつ、厚みムラがないよう注意を要する。

蛍光 X 線の収量は X 線吸収により生じた内殻電子の空孔の生成量、つまり、X 線の吸収確率に比例する。蛍光 X 線は元素に固有のエネルギーを持つので、蛍光 X 線収量を選択的に計測すれば、その元素に由来する吸収スペク

[†] Synchrotron Radiation. Ⅲ. Measurement by Synchrotron Radiation. 2. XAFS. Toshiaki OHTA: Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan.

* XANES が一般的名称であるが、特に分子(吸着)系では NEXAFS がよく用いられる³⁾。

表 1 XAFS 実験法

測定法	代表的な検出器
透過法	イオンチェンバ
蛍光 X 線収量法	シンチレーションカウンタ, 比例計数管, 半導体検出器 (SSD)
全電子収量法	チャンネルトロン
部分電子収量法	阻止電場つきチャンネルト ロン
オージェ電子収量法	電子エネルギー分析器
脱離イオン収量法	飛行時間差イオン検出器

トルを効率よく測定できる。蛍光法の最大の利点は、吸収法より検出感度をはるかに高いことである。非常に希薄な溶液、不純物、担持触媒、生体物質系などに有効に利用されている。この手法は表面敏感とはいえないが、バルクからの蛍光 X 線が無視できる系では、薄膜、表面吸着物質などの XAFS 測定にも利用されている。

一方、X 線の照射によって放出される電子の収量も、X 線の吸収確率と比例関係にある。その中の典型的なものがオージェ電子収量である。電子の脱出深度は入射する X 線に比べてはるかに浅いので (0.5 - 5 nm)、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。また、X 線吸収によって脱離するイオン収量も、主にオージェ過程を経て進行するので、吸収係数に比例すると考えられている。したがって、イオン収量の検出は、信号強度は小さいものの非常に表面敏感な EXAFS となる。以上の実験手法を表 1 にまとめて示した。

3. XAFS から何がわかるか

X 線の吸収確率 (線吸収係数, μ) は, Fermi の黄金則と双極子近似から式 (1) のような比例関係で表される。

$$\mu \propto |\langle \varphi_c | \varepsilon \cdot r | \varphi_i \rangle|^2 \quad (1)$$

ここで、 ε は光の電場ベクトル、 r は電子の位置ベクトル、 φ_c 、 φ_i は始状態、終状態の波動関

数である。可視・紫外光の吸収スペクトルとの大きな違いは、始状態が原子に局在した内殻電子の波動関数になることである。また、終状態はエネルギーの高い状態にまで及び、飛び出した電子 (球面波) と周囲原子によって散乱された電子の散乱波の重ね合わせで表される。X 線吸収における遷移は原子的な性格が強く、物質の結合状態の変化は比較的小さな変化としてスペクトルに現れる。

3.1 XANES

吸収端近傍の X 線吸収スペクトルは、空軌道や伝導帯への遷移に対応する。金属では、内殻の空軌道が自由電子によって遮蔽されるので、伝導帯の状態密度を反映したスペクトルを与える。これに対して、半導体や絶縁体になると、励起によって占有された軌道は局在した内殻空孔のクーロン場の影響を受けて低エネルギー側にシフトする。この励起子的な振舞いは、スペクトル構造を伝導帯の状態密度から大きく変えてしまう。一方、分子では、図 1 (a) に N_2 の K 吸収の例⁴⁾を示したように、イオン化閾値より下に鋭い π^* 励起が、イオン化閾値近くで Rydberg 遷移が、そして連続状態で反結合性 σ^* の幅広いピークが観測される。この状況は固体表面に吸着した分子についても当てはまる。また、応用例に示すように、XANES のピークのエネルギーシフトは化学状態の変化を反映し、ピーク強度の変化は空準位の空き具合、すなわち、その準位への電荷移動の程度を表している。

放射光利用 XANES の最も大きな特徴は、偏光性の利用にある。放射光は軌道面で直線偏光し、軌道面を上下にはずれた方向には楕円偏光がでている。最近では、円偏光を発生するアンジュレーターも作られており、放射光から任意の偏光特性を持った光を取り出すことが可能になった。K 吸収スペクトルは、球対称の 1s 軌道から方向性を持った p 型連続状態への遷移に対応するが、放射光の直線偏光性を利用す

図 1 N_2 の K-XANES スペクトル⁴⁾
 (a) N_2 ガス (電子エネルギー損失分光による)
 (b) $N_2/Ni(110)$ の N K-XANES 偏光依存性
 上段: 直入射, 下段: 斜入射
 A: π^* , B: σ^* , XPS: イオン化閾値

れば、電気ベクトルの方向に遷移モーメントが向いているとき、その遷移は最大となる。図 1 (b) の $N_2/Ni(110)$ の系では、分子軸に平行な遷移モーメントを持つ $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移が斜入射で強くなり、分子軸に垂直な遷移モーメントを持っている $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移が直入射で強くなることから、 N_2 分子が基板に垂直に吸着していることがわかる。

一方、右回り、左回りの円偏光は、磁気量子数 $m \rightarrow m \pm 1$ なる遷移の選択則を持つので、 $m \rightarrow m+1$ 遷移と $m \rightarrow m-1$ 遷移で吸収強度に偏りがあれば円二色性を生じる。これは、磁性を持った遷移金属の L 吸収などに現れ、その二色性の解析から、吸収原子のスピンモーメント、軌道モーメントを分離して求めることができる。この手法は XMCD または、MXCD⁵⁾ と呼ばれ、磁性材料のユニークな評価法として最近注目されている。

3.2 EXAFS

光電子の運動エネルギーが十分大きい EXAFS 領域では、 ϕ_i は周囲の原子に 1 回後方散乱されて吸収原子に戻ってくる過程のみ (1 回散乱近似) 考えればよい。また、散乱原子を点で置き換え (点散乱近似)、光電子の球面波を平面波とすれば (平面波近似) ϕ_i は簡略化され、式 (1) は簡単な表式となる。一般に、EXAFS は吸収係数 $\mu(E)$ ではなく、光電子の波数 k に対する波打ち構造を式 (2) のように抽出して表す。そうすると、 $\chi(k)$ は上述の近似から式 (3) のように表される⁶⁾。

$$\chi(k) = [\mu(k) - \mu_0(k)] / \mu_0(k) \quad (2)$$

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin\left(2kR_j + \phi_j(k) - \frac{4}{3}C_{3,j}k^3\right)$$

$$A_j(k) = \frac{F_j(\pi, k) S_{0,j}^2}{k R_j^2} \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda_j(k)}\right) \cdot \exp(-2C_{2,j}k^2) \quad (3)$$

ここで、 $\mu_0(k)$ は原子の吸収係数、 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、和は配位している原子についてとる。光電子は、吸収原子を飛び出し、原子 j により散乱され、再び吸収原子に戻ってくる間に位相を $2kR_j$ 進めるが、吸収原子および散乱原子 j のポテンシャルから位相シフト $\phi_j(k)$ を受ける。EXAFS の振幅部分 $A_j(k)$ の中で、 $F_j(\pi, k)$ は原子 j による後方散乱振幅、 S_0^2 は内殻電子遷移における多電子励起過程および内殻

空孔状態の寿命などを考慮した因子である。 $\exp(-2R_j/\lambda_j(k))$ は、電子が経路を往復する間に非弾性散乱されることによる減衰項であり、 $\lambda(k)$ は電子の平均自由行程を表す。最後の項は、熱振動による散乱原子位置の揺らぎの効果を示すもので、 C_2 は EXAFS における Debye-Waller 因子である。

式(3)では、熱振動の非対称性を考慮するために Cumulant 展開を用いている。 C_2, C_3 は Cumulant 係数で、次式のように表される。

$$C_2 = \langle (R_0 - R)^2 \rangle_{av} = \sigma^2$$

(Debye-Waller 因子)

$$C_3 = \langle (R_0 - R)^3 \rangle_{av} \quad (4)$$

EXAFS の解析から、吸収原子の周りの原子までの距離 R_j とその有効配位数 N_{eff} が求められる。 N_{eff} は乱雑な系、微結晶試料、非偏光 X 線では、そのまま配位数になるが、直線偏光した放射光を光源にして配向試料の K-EXAFS を測定すると、偏光依存性が現れる。この理由は、K 吸収では $s \rightarrow p$ 連続状態の遷移になり、放出する電子は X 線の電場ベクトルの方向に偏っているので、その方向にある周囲原子の散乱が強調されるためと説明できる。偏光依存性の解析によって、吸収原子から散乱原子の方向についての情報が得られる。また、これは表面吸着系における原子の吸着サイトの決定にも利用されている。

一方、EXAFS の温度変化の測定から、熱振動の効果、すなわち、特定の結合の強さ（フォノンの堅さ）に関する情報が得られる。今、特定の結合対の有効ポテンシャルを、非対称性を考慮して式(5)のように表すと、

$$V(r) = \frac{1}{2} \alpha (r - R)^2 - \beta (r - R)^3 \quad (5)$$

C_2, C_3 は次式のように関係づけられる⁷⁾。

$$C_2(T) = \frac{\hbar}{2\sqrt{\mu\alpha}} \coth \left[\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right]$$

$$C_3(T) = \frac{\beta}{\alpha^2} \left(\frac{\hbar^2}{\mu} \right) \left[\frac{3}{2} \coth^2 \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right) - 1 \right] \quad (6)$$

ここで、 μ は換算質量、 ω_E は Einstein の特性振動数である。二つの温度間の差、 $\Delta C_2, \Delta C_3$ がわかれば、式(6)から、特定の結合対のポテンシャルのパラメータ α, β , および、 ω_E が求められる。

4. XAFS の応用例

4.1 金属表面吸着原子の熱振動異方性

Ni(100), Ni(110) 面上で S 原子は安定な hollow site 吸着構造をとることが知られている(図2参照)。われわれは、これらの原子吸着系に対して、偏光依存表面 EXAFS の温度変化を測定し、いろいろな S-Ni 結合対の強さを調べた^{8),9)}。図3は、 $c(2 \times 2)$ S/Ni(100) の直入射(NI), および斜入射(GI) EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換スペクトルである。メインピーク(0.2 nm)は S-Ni 1(第1層)の寄与、斜入射(15°)スペクトルの 0.3 nm のピークは、その偏光依存性から S-Ni 2(第2層)の寄与によるものである。まったく同様に S/Ni(110) の解析も行った。そして、スペクトルの温度変化から、式(5), (6)を用いることによって、S と第1層、および第2層 Ni との結合対の有効ポテンシャルの形状を見積もり、そ

$c(2 \times 2)$ S/Ni(100)

$c(2 \times 2)$ S/Ni(110)

図2 Ni(100), Ni(110) 面上の S の吸着構造

図 3 c(2×2)S/Ni(100) の S K-EXAFS の温度変化⁸⁾

(a) 直入射スペクトル (b) 斜入射スペクトル (c) フーリエ変換スペクトル

の結果を図 4 に示した。Ni(100) では、S-Ni1 に比べて S-Ni2 の結合は弱く非対称性が大きい。これに対して、Ni(110) ではむしろ逆の傾向がみられる。このことは、Ni(100) 面上で S は表面垂直方向に大きな振動をしているが、Ni(110) 面上では逆に表面平行方向の方が大きな振動をしていることを示している。

4.2 分子吸着系の構造と電子状態

SO₂ は金属への吸着に際し、 π 電子受容体と

図 4 XAFS 温度変化から求めた S-Ni 原子対の有効ポテンシャル⁸⁾

1, 2 は第 1 層, 第 2 層の Ni を示す。また、零点で規格化してある。

n 電子供与体の両方の性質を持つ興味ある分子である。その吸着構造は、これまでもさまざまな手法で調べられているが、確定的な結果は得られていなかった。われわれは、Ni, Pd, Cu 単結晶のいろいろな指数面に対する SO₂ 分子の吸着構造と、その表面での反応性を調べた^{10)–13)}。図 5 (a) に、多層吸着 SO₂, (b), (c) に Ni(100) および Pd(100) 表面に単分子層以下吸着した系についての S-K NEXAFS を示した。多層吸着系のスペクトルから明らかなように、 π^*, σ^* 遷移による二つのピークが観測される。単分子層以下の吸着系では、顕著な偏光依存性を示した。これから、Ni(100) 基板上では SO₂ は分子面を基板に平行に吸着していることがわかった。入射角 55° は偏光依存性が消失する角度であり、そのスペクトルをランダムに配向した多層吸着系のスペクトルと比較すると、 π^* のピーク強度の著しい減少が見られる。これは、前述したように、基板から π^* 準位に電荷移動が起こり、空準位の空きが少なくなったためと考えられる。この強度減少の度合いから電荷移動量を見積もることができ、Ni(100) 基板で約 1.2 e の電荷移動があることが明らかになった。この系の表面 EXAFS のフーリエ変換スペクトルを図 6 に示した。0.1 nm のピーク* (次頁脚注参照) は S-O 結合、0.2 nm の

図5 多層および金属上単分子層以下吸着のSO₂のS K-NEXAFS スペクトル¹³⁾
(a) SO₂ 多層吸着, (b) 0.41 ML SO₂/Ni(100), (c) 0.35 ML SO₂/Pd(100)

図6 SO₂/Ni(100)のS K-EXAFSのフーリエ変換スペクトル¹⁰⁾
0.1 nm, 0.2 nmのピークは、それぞれS-O, S-Ni 散乱の寄与によるもの。位相シフトの補正は行っていないので実際の結合距離より短い値になっている。

図7 S K-EXAFSによって決定されたSO₂/Ni(100) および SO₂/Pd(100)の吸着構造¹³⁾

ピークはS-Ni結合による寄与である。偏光依存性から、S-O結合は表面に平行に向いていることがわかり、NEXAFSの結果と一致した。S-O結合距離は0.151 nmと求まり、多層吸着系のS-O結合距離(0.143 nm)に比べて明らかに伸びている。これは、先のNEXAFSによって明らかになった反結合性軌道への電荷移動を反映するもので、吸着分子系で結合の伸びを直接観測した初めての実験である。また、S-Ni結合のピークの偏光依存性から、Sがbridge siteに吸着していることも見いだされた。一方、同族の元素であるPd(100)表面上でのSO₂分子吸着系のNEXAFSは図5(c)に示すように、Niの場合と異なり、一つのS-Oは基板に平行に吸着し、もう一方は垂直に立っていることがわかった。このことは、基板の電子状態の微妙な違いが吸着構造に影響を与える興味ある例である。図7に、表面EXAFSで決定されたSO₂の吸着構造を模式的に示した。

* 位相シフトの補正をしていないため、実際の距離より短めにする。

5. 今後の展望

ここでは、XAFS の表面への応用の 2 例を挙げたにすぎないが、XAFS はさまざまな物質系に応用されており、放射光の性能が向上するにつれてさらに大きな手法の発展と応用の展開が期待されている。特に注目すべき発展の方向としては、

(1) 特殊条件下での *in situ* XAFS: 高温, 極低温, 強磁場, 電場, 高圧, 特殊ガス雰囲気下での *in situ* 測定はさらに活発になろう。

(2) マイクロ XAFS: 放射光の高輝度化に伴い, 局所領域 ($0.1 - 0.01 \mu\text{m}$) の XAFS 測定の実験が可能になった。今後 $10 - 1 \text{ nm}$ オーダーにビームを絞って構造解析することも夢ではなくなり, メゾスコピック系の局所構造解析など幅広い応用が期待される。

(3) 時間分解 XAFS: XAFS の最も遅れている分野であるが, 放射光のパルス性を利用して, one shot での XAFS 測定ができるようになれば, ナノ秒スケールの反応機構の追跡も可能となる。

(4) 他の手法との併用: XAFS は局所構造解析手法であるが, 物質の総合的な構造評価には他の解析手法との併用が望ましい。X 線異常散乱, X 線定在波, X 線表面回折などさまざまな手法に加え, 電子やイオンをプローブにした手法との併用は有効であろう。

文 献

- 1) たとえば, 宇田川康夫編: “X 線吸収微細構造”, 学会出版センター (1982)
- 2) Koningsberger, D. C. and Prins, R. eds.: “X-ray Absorption: Principles, Application and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES”, Wiley, New York (1988)
- 3) Stöhr, J.: “NEXAFS Spectroscopy”, Springer, Berlin (1992)
- 4) Stöhr, J. and Outka, D. A.: *Phys. Rev.*, **B36**, 7891-7905 (1987)
- 5) Ebert, H. and Schütz, G., eds.: “Spin Orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids”, Springer, Berlin (1995)
- 6) 石井忠男: “EXAFS の基礎”, 裳華房 (1994)
- 7) Frenkel, A. J. and Rehr, J. J.: *Phys. Rev.*, **B48**, 585 (1993)
- 8) Yokoyama, T., Hamamatsu, H., Kitajima, Y., Takata, Y., Yagi, S. and Ohta, T.: *Surf. Sci.*, **313**, 197-208 (1994)
- 9) Kiguchi, M., Yokoyama, T., Terada, S., Sakano, M., Okamoto, Y., Ohta, T., Kitajima, Y. and Kuroda, H.: *Phys. Rev.*, **B56**, 1561-1567 (1997-I)
- 10) Yokoyama, T., Terada, S., Yagi, S., Imanishi, A., Takenaka, S., Kitajima, Y. and Ohta, T.: *Surf. Sci.*, **324**, 25-34 (1995)
- 11) Terada, S., Imanishi, A., Yokoyama, T., Takenaka, S., Kitajima, Y. and Ohta, T.: *ibid.*, **336**, 55-62 (1995)
- 12) Nakahashi, T., Terada, S., Yokoyama, T., Hamamatsu, T., Kitajima, Y., Sakano, M., Matsui, F. and Ohta, T.: *ibid.*, **373**, 1-10 (1997)
- 13) Terada, H., Sakano, M., Kitajima, Y., Yokoyama, T. and Ohta, T.: *J. Phys.*, **7C2**, 703-705 (1997)