

XAFS 測定並びに解析法習得のための演習

岩井由宇賀、鈴木啓斗、鈴木凌輔、原碧生、田渕雅夫 名古屋大学

キーワード:XAFS 測定の基礎、解析法の基礎、教育

1. 背景

名古屋大学大学院工学研究科物資科学専攻/工学部物理工学科 放射光応用物質科学グループの教員と して、年度を改めて新しい学生を迎えての教育を始めるにあたり、放射光利用経験や XAFS 測定の経験 が学生を対象にして、実際に放射光を利用した実験(XAFS 測定)の様子を実地で見学し、体験してもら う機会としてビームタイム申請を行い実施した。学生には放射光とはどの様な光なのか、それを利用す る測定にはどのようなものがあるか等を事前に教育し、特に XAFS 測定に関してはスペクトルが現れる 原理から測定法の概略、データ解析の考え方等などある程度踏み込んだ内容まで教育を進めた上で実地 見学に参加してもらった。この様にある程度の教育を経た上で、どのような試料についてどのような測 定を行うと興味深いか参加する学生自身にも考える機会を与え、試料準備にも参加し、得られたデータ 解析は参加した学生全員に行ってもらうこととした。

2. 実験内容

XAFS スペクトルが、対象元素の価数変化、配位元元素の種類、対象元素周りの構造変化に影響を受けることを知り、さらにそれぞれの場合についてその変化を解析する経験を得ること、また低エネルギーでの測定では高エネルギーカットミラーを使用することをその理由と共に知って実際に経験すること、透過測定のための適切な試料はどのようなものかを知ってそれを実際に準備すること、また正しく準備しなかった場合どのような影響が出るか、など様々なことを知り経験するために、ルチル、アナターゼ等の幾つかの4価のTi化合物や、TiO2、ZnO、ZnS粉末をBN希釈したペレットを準備し、測定を行った。またビームラインが保有する金属Ti箔、金属Zn箔も測定した。さらに、温度変化によってスペクトルがどの様に変化するかを知り、経験するために金属Cu箔を室温から77Kまで温度を変えて測定し、そのスペクトルの解析も行った。

3. 結果

様々な測定結果を得、スペクト ルを観察することで対象元素の価 数や周辺構造等が様々に変化した 時の変化を確認できた。また、試料 調整の良し悪しによってスペクト ルが変化することも体感し、丁寧 な試料調整が大切であることも経 験できた。

実施した測定の種類、数は多岐 に渡るため、ここではその中の一 つ、金属 Cu 箔を対象に温度を室温 から 77K まで温度を変えて測定し た結果を図 1 に示す。この結果を



図1 室温から 77K まで、温度を変えて測定した一連の金属 Cu 箔の X 線吸収スペクトル(左上)、規格化 XAFS スペクトル(右上)、そのフーリエ変換(左下)、R 空間の 1.5~3Åの範囲を逆フーリエ変換して得た規格化 XAFS スペクトル(右下)。

見ると温度を下げると振動の振幅が大きくなり、フーリエ変換結果(図1左下)では、各ピークの高さが 大きくなることが観察できる。この様な変化は、主に温度変化に伴うデバイワラ因子の変化(降温すると 小さくなる)によるもので良く知られた結果である。

得られた一連のスペクトルを演習問題的に解析することを試みた。金属 Cu の構造では、図1左下の約2.3Å付近のピークは最近接 Cu-Cu だけによるピークであることが分かっている。XAFS の教科書を 紐解くとこの様な場合、このピークを切り出して逆フーリエ変換した右下の一連のスペクトルを、「レ シオ法」と呼ばれる方法で解析することで最近接 Cu-Cu 結合のデバイワラ因子の変化や結合距離の変化 を知ることができることになっている。そこで実際にレシオ法を使った解析を試みた。以下、レシオ法 の考え方をできるだけ簡略化して紹介する。

測定値は当然実数値なので測定の結果得られたスペクトル $\mu(E)$ (図1左上) やそれを規格化し横軸を 変換しただけの重み (k^2) 付き規格化 XAFS スペクトル $k^2\chi(k)$ (図1右上)も当然、実数のスペクトルであ る。しかし、それをフーリエ変換して得たスペクトル $X(r) = F\{k^2\chi(k)\}$ (図左下)は複素数になる(図には 絶対値を取ったパワースペクトルを示した)。元が実数の関数であることは、ここには表示されていない r < 0 の領域のスペクトルが保証している。しかし、逆フーリエ変換して右下の図スペクトル $\chi'(k) =$ $F^{-1}{X(r)}$ を得る際には R < 0 の領域のスペクトルは使用しないので、 $\chi'(k)$ は複素数のスペクトルに なってしまう。それでもその実部 $Re{\chi'(k)}$ (図右下)は、(定数倍異なるものの) もとの $k^2\chi(k)$ と同等 のスペクトルになっていることは数学的に保証されていて、実際、右上の図と右下の図は見比べること ができる。

ここで XAFS スペクトル χ(k) は、一つの原子ペア(例えば最近接 Cu-Cu)について、次の様な理論式 で書けることが知られている(電子の平均自由行程が有限であることに由来する因子は省いた)。

$$\chi(k) = \frac{1}{kR^2} S_0^2 NF(k, \theta = \pi) \sin\{2kR + \phi(k)\} \exp(-2k^2 \sigma^2)$$

詳細は省くが、この式中のRは、考えている Cu-Cu 原子間距離を表し、デバイワラ因子 σ^2 は原子の熱振動の程度を表している。この式の中の振動部分(sin {…})以外(すなわち振幅部分)をまとめた A(k) を

$$A(k) = \frac{1}{kR^2} S_0^2 NF \exp\left(-2k^2\sigma^2\right)$$

と定義して $\chi(k)$ を次のように書き換えることができる。 $\chi(k) = A(k) \sin\{2kR + \phi(k)\}$

測定から得られた $\chi(k)$ は、様々な値の k に対して与えられた数値の集合に過ぎないので、その裏にある上式の A(k) を知ることはできない。しかし、フーリエ変換、逆変換を得て得られる $\chi'(k)$ は複素

スペクトルで、仮にそれをあらわにして $\chi'(k) = c(k) + is(k)$ と書くことにすると(cは cos 成分、sは sin 成分の意味を込めて いる) A(k) はその絶対値として与えられる。すなわち $A(k) = \sqrt{c^2 + s^2}$ となることを数学的に示すことができる。言 い換えると、 $\chi'(k)$ から振幅部分を $A(k) = \sqrt{c^2 + s^2}$ として、 また、振動部分(sin { $2kR + \phi(k)$ })も $\chi'(k)/A(k)$ として独立に 取り出すことができる。二つの測定で得られた $A_1(k) \ge A_2(k)$ について、両者の S_0^2 , N, F が等しいと考えられるなら(中心 原子種と、配位原子種、配位数が等しいと考えられるなら)、 両者の比(レシオ)を取ると、

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{R_1^2}{R_2^2} \exp(-(\sigma_2^2 - \sigma_1^2) k^2) \rightarrow \log \frac{A_2}{A_1} = (\sigma_1^2 - \sigma_2^2) k^2 + \log \frac{R_1^2}{R_2^2}$$



図 2 様々な温度での測定結果から得られた A(k) について、室温のAを基準(A₁)とし、各温度 でのAをA₂ として計算しプロットした結果。

となる。すなわち、横軸を k^2 に、縦軸を $\log A_2/A_1$ としてプロットすると、そのグラフの「傾き」 k から二つの状態のデバイワラ因子の差 $\sigma_1^2 - \sigma_2^2$ を求めることができる(指数関数(log)は非常にゆっくり 変化する関数で、 R_1^2/R_2^2 が e ~ 3 程度になってようやく 1 変わる。今の場合には、Rの変化はこれより 2 桁程度小さい。この様な値は無視できることが次に示す図 2 を見るとわかる)。これを実際に行った結 果を図 2 に示す。図を見ると温度を下げるにしたがって、グラフの傾きが大きくなること、すなわち σ_2^2

が 0 に近づいていくことが分かる。この結果をもう少し見や すくするために、縦軸を $(\log A_2/A_1)/k^2$ に取り直した結果を 図 3 に示す。この図では平坦部分の高さの差が室温でのデバ イワラ因子 σ_1^2 と温度を下げたときのデバイワラ因子 σ_2^2 の差 $(\sigma_1^2 - \sigma_2^2, \sigma_2^2 \sigma_1)$ を表している。経験的に室 温での σ_1^2 はおおよそ 0.005 程度だとわかっているが、図 3 を見ると、降温することでデバイワラ因子は急激に小さくな り、77K に至ると σ_2^2 は σ_1^2 より、0.0045 近く小さくなって 0 に近づいていることが分かる。

以上、ここで示したのは、今回のビームタイムで測定した 様々なスペクトルに対する解析の内の一つの例であるが、こ の他にも様々な状態の様々な試料に対する測定を行い、その スペクトルを観察し解析する基礎的な経験と、XAFS 測定と その結果得られる情報について、基礎的な知識を得ることが できた。



図3図2の縦軸をk²で割ってプロットしなおした。平坦部分の高さの違いがそれぞれの状態のデバイワラ因子の違いを反映している。