

高エネルギー領域の XAFS

西畑 保雄 (日本原子力研究所・関西研究所*)

SPring-8 も本格的に稼働し始め、ほとんど全ての重元素の K 吸収端の XAFS 測定をすることが可能になった。第三代大型放射光施設の中でも SPring-8 の XAFS 共用ビームラインでは平常的に 50 keV 以上で XAFS 実験ができ、高エネルギー領域での XAFS 実験の機会はますます多くなると予想されるので、今ここで高エネルギー領域の XAFS の特徴を紹介しておくことは意味があるのではないと思われる。

これまで重い原子の周りの局所構造を解析しようとすると、L 吸収端の XAFS を測定しなければならなかった。しかしながらランタノイドなどのように L_{III} 吸収端から L_{II} 吸収端までのエネルギー範囲が数百 eV と短くて解析が困難な場合や、化合物で他の元素の吸収端が邪魔をするような場合には高エネルギー領域の K 吸収端の XAFS 測定は研究の可能性を広げるという意味で有用ではないだろうか。また精密な解析に耐える透過法の良質なデータを得ようとすると、L 吸収端では膜厚の薄い均一な試料を準備することが難しいことが多かったが、K 吸収端では X 線の透過能が大きく、より厚い試料でよいので均一な試料の準備が容易である。さらに厳密には K 吸収端と L_{III} 吸収端では励起される光電子の対称性が異なる。しかも L_{III} 吸収端では p 電子が s 波と d 波へ励起されるが、通常は d 波のみを考慮する近似を行っている。一方で重元素の K 吸収端では内殻空孔の励起寿命の効果により、EXAFS 信号が鈍ってしまうと言われている。EXAFS 信号は吸収原子から放出された光電子と周囲の原子によって散乱された光電子の干渉によって生み出される。当然の事であるが、その干渉が起こるためには散乱された光電子が吸収原子に戻ってくるまで、吸収原子の内殻空孔が励起され続けなければならない。重元素は多くの電子を有しているために K 殻の空孔を埋める確率が高くなるため、空孔の励起寿命が短くなってしまふ。そのため光電子の干渉が起こりにくくなり EXAFS 信号が小さくなる。このような内殻励起寿命の効果は原子番号 Z が 40 以上の元素では無視できないと言われている。Cu などの K 殻のエネルギー幅 Γ は数 eV である。例えば $\Gamma=1$ eV の時、不確定性原理 ($\Gamma t \sim \hbar$) より、正孔の励起寿命は $t=7 \times 10^{-16}$ 秒と見積もられる。波数 $k=4 \text{ \AA}^{-1}$ の光電子が原子間距離 $r=3 \text{ \AA}$

の原子から散乱されて返ってくるのに要する時間は $\tau(=2mr/\hbar k)=1 \times 10^{-16}$ 秒であるから、この場合は十分干渉が起こり得る。ところが一方、Pt の K 吸収端では $\Gamma=50$ eV にもなり、光電子の干渉が困難であることが理解される。もちろん、より大きなエネルギーをもった (高波数の) 光電子は、より早く伝搬するので干渉が容易になる。結局、EXAFS 関数は内殻空孔の寿命の効果を考慮すると、寿命を無限大と仮定した EXAFS 関数 χ_0 のローレンツ関数 $g(E, \Gamma)$ (半値幅 Γ) によるたたみ込みで得られる。

$$\chi(E) = \chi_0(E) * g(E, \Gamma)$$

通常の調和振動解析で用いられる EXAFS 関数のパラメータのうち、このたたみ込みの計算で最も影響を受けるのは光電子の平均自由行程 λ である。

$$\begin{aligned} \lambda' &= [(1/\lambda) + (m\Gamma/\hbar k)]^{-1} \\ &= k/[\eta + (m\Gamma/\hbar)] \quad \because \lambda = k/\eta \\ &= k/\eta' \end{aligned}$$

このように平均自由行程が波数に依存すると仮定すると、内殻空孔の寿命効果を同じ関数系で取り扱うことができる。また、このことは寿命が短くなると光電子の平均自由行程が短くなることを表している。

図 1 に Pt 箔の K 吸収端の XAFS スペクトルを示す。測定は KEK-PF の BL-14A で透過法で測定されたものである。試料の厚みは 0.1 mm である。用いられたイオンチェンバーの検出ガスは I₀: Kr (17 cm), I: Xe (31 cm) で、検出効率それぞれ、約 8%, 50% と見積もられる。78 keV もの高エネルギーでは高調波除去のためにミラーを使うことはできない。分光器はフルチューンであったが、ガスの検出効率と光源の強度を考慮すれば、高調波の影響は無視できると考えている。比較のために図 2 に Pt 箔の L_{III} 吸収端の XAFS スペクトルを示す。K 吸収端は内殻励起寿命を反映して、100 eV 余りのエネルギー幅で立ち上がっている。EXAFS 信号の振幅も L_{III} 吸収端のものに比べればかなり減少しているが、抽出してみると、かなり高

* 日本原子力研究所・関西研究所 〒679-5143 兵庫県佐用郡三日月町三原323-3
TEL 07915-8-0921 FAX 07915-8-2740 e-mail yasuo@spring8.or.jp

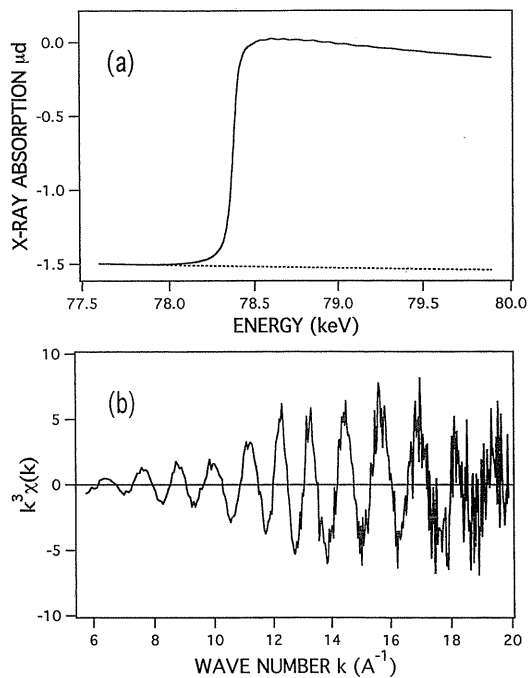


Figure 1. (a) XAFS spectrum near the Pt-K edge of Pt foil at R.T. (b) EXAFS function above the Pt-K edge.

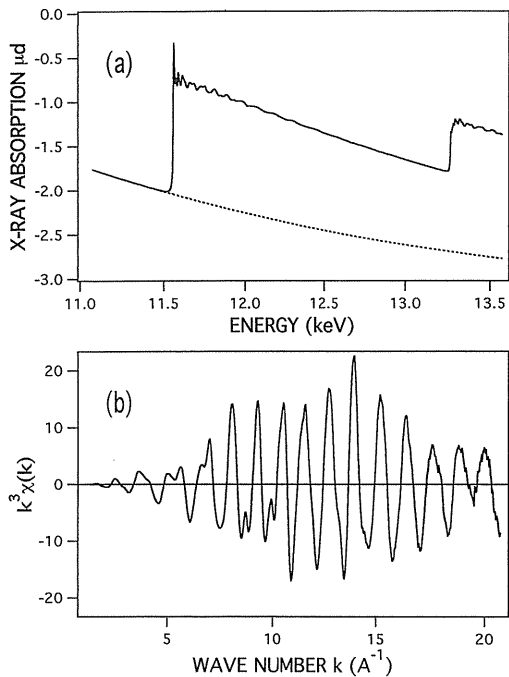


Figure 2 (a) XAFS spectrum near the Pt-L_{III} edge of Pt foil at R.T. (b) EXAFS function above the Pt-L_{III} edge.

波数まではっきりと EXAFS 信号が現れているのが分かる。解析においては McKale の理論値を用いた。単色光のエネルギー分解能がそれほど良くなかったこと、たたみ込みの計算で光電子の平均自由行程の変化のみを議論する際には光電子の後方散乱振幅や位相シフトが単調な関数で

Table 1. Local structure parameters estimated from EXAFS spectrum of K and L_{III} edges of Pt foil

Edge	N	R _{Pt-Pt} (Å)	σ ⁽²⁾ (Å ²)	η(Å ⁻²)	ΔE ₀ (eV)
K	12	2.772(4)	0.0053(2)	3.8(2)	53(2)
L _{III}	12	2.765(1)	0.0053(1)	0.99(2)	-0.3(3)

なければならぬことを考慮して、 $k > 10 \text{ \AA}^{-1}$ のデータでフィッティングを行った。表 1 に K 吸収端と L_{III} 吸収端の EXAFS の解析結果を示す。結晶構造は既知であるので、配位数は 12 に固定した。どちらの吸収端の結果も第 1 近接の原子間距離は文献値 2.774 Å に良い一致を示している。EXAFS で求められる原子間距離の精度は 0.01 Å と言われている事を考えても大変良く一致していると言える。温度因子の一致も非常に良い。光電子の平均自由行程に関しては、やはり K 吸収端の方が η が大きくなっており、伝搬中により早く減衰してしまうことを意味している。この減衰量は理論的に見積られる値と良く一致している。この解析では光電子のエネルギーの原点 E_0 を単純に吸収端の変曲点とした。内殻励起寿命の効果は低波数や位相シフトの単調でない領域で大きく影響するために、K 吸収端のエネルギー原点のズレ ΔE₀ が大きくなっているのではないかと推測している。以上の解析の詳細は昨年開催された SRI '97 のプロシーディング (J. Synchrotron Rad. (1998) 5 (in press)) に掲載されているので参照されたい。

解析に用いた McKale の理論値は内殻励起寿命が考慮されていないので、本格的に低波数領域の解析を行うためには、実際に EXAFS 関数のたたみ込み計算をしなければならない。一方、FEFF ではあらかじめ内殻励起寿命が及ぼす非弾性効果が考慮されているので、高エネルギー領域の EXAFS 解析には重宝されるかもしれない。しかし内殻励起寿命効果が無視できないエネルギー領域での XAFS 実験はまだ始まったばかりであり、理論を検証するという意味でも、まず実験データとの詳細な比較検討が必要である。高エネルギー領域では吸収端の立ち上がりが緩やかであるため、EXAFS 信号を抽出する際に、いかにうまく低波数側の振動を評価するかという事も重要になってくる。図 1 にも示すように Pt の K 吸収端の場合、EXAFS 信号は $k > 6 \text{ \AA}^{-1}$ でないと抽出できていない。第 1 近接原子が酸素や炭素のように軽い場合は大変不利である。そこでせつかく抽出した EXAFS 信号の振幅は出来るだけ正しく評価したいものである。EXAFS 信号の規格化は McMaster の方法が推奨されているが、これは吸収端近傍のエネルギー幅 Γ 程度の領域の変化は考慮されていない。高エネルギー領域の XAFS ではこの Γ の数倍のエネルギー範囲の変化は無視できないであろう。ローレンツ型の分散を仮定するならば、次のような補正が考えられ

る。

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu(E_0)} \left[\frac{\mu(E_0)}{\mu(E)} \right]_{McMaster} \\ \left/ \left\{ \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{E - E_0}{(\Gamma/2)} \right] + \frac{1}{2} \right\} \right.$$

また吸収端近傍のEXAFSをできるだけ正しく評価するためには、実験的にはできるだけエネルギー分解能の良い分光を行うことである。(+)、(-)平行配置の二結晶分光器では実際上、光学系に用いられるスリットでエネルギー分解能が決定される。SPring-8は高輝度光源であるため、スリット幅を絞っても強度を損することなく測定が行え

るので有利である。PtのK吸収端で7 eVもの高いエネルギー分解能で実験することが可能である。

以上、従来の低・中エネルギー領域のXAFSでは考える必要がなかったが、高エネルギー領域では考慮しなければならない点を幾つか述べた。SPring-8のXAFSビームラインは順調に立ち上がりつつあるが、上述したような高エネルギー領域でのXAFSの問題点をより詳しく検証できるような状況になるのも間もなくのことであると期待している。高エネルギー領域でのXAFSが確立されれば、重元素のXAFS実験が容易になることはもちろんであるが、その大きな透過能のために、重元素を含んだ単結晶試料の透過実験が今までよりも簡単に実現できることも期待される。

一口メモ

りん どう 竜 胆

リンドウ科リンドウ属の宿根草で、秋になると山野に青紫色、鐘状の花が咲く。竜胆とは「葉が竜葵(イヌホウズキ)に似て、胆のように苦いからである」と本草綱目(明の季時珍の著、52巻、1596年初刊)に載っている。苦い根は健胃剤として有名で、出雲風土記にもイヤミグサという名で出ている。中国から渡ってきたリンドウは長い年月と風土とが、この草をすっかり日本の秋の名花として育てた。

最近秋の園芸店には紫に限らず、ピンクや白い花のついたリンドウが並んでいますので、窓辺に置き、名を見ながら日本酒を一杯で、一句を作るのはいかがでしょうか。

(No. 26, K. Ohshima)

