

実験技術

EXAFS 解析の諸問題について

—「EXAFS の解析に関するワークショップ」報告—

西畑 保雄, 前田 裕宣
岡山大学理学部*

On Some Problems of EXAFS Data Analysis

—Report on the Workshop of EXAFS Data Analysis—

Yasuo NISHIHATA and Hironobu MAEDA
Faculty of Science, Okayama University

The workshop of EXAFS data analysis was held by the Kansai XAFS Society at Mt. Daisen, August 1995. Ten members solved two problems of 2-shell model: (1) the local structure around the Fe atom sandwiched between a cyclopentadienyl-ring and a phenyl-ring, (2) the ratio of the mixture $(\text{CuBr})_x(\text{CuCl})_{1-x}$. Their results were discussed at the meeting. Here we summarize the results and discussion, especially concerning some important procedures of precise EXAFS data analysis.

1. はじめに

平成7年の夏に関西 XAFS 研究会の主催で、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) の解析に関するワークショップが行われた。近年、EXAFS の利用者数は急激に増加し、EXAFS の実験技術もどんどん高度化、多様化していく傾向にある。よく知られているように EXAFS を解析することにより、ある特定の原子の周りの局所構造を知ることができる。測定方法は簡単で、シンクロトロン放射光を利用することにより、質の良いデータを得ることができる。最近ではラボラトリー EXAFS の装置も利用する機会が多くなってきた。しかしながら一方で、EX-

AFS の結果は回折実験などの他の実験結果に比べて信頼性が低いと認識されていることはないだろうか。このワークショップの目的は EXAFS 解析の現状と EXAFS の解析過程における留意点などを明らかにすることにより、EXAFS 解析の向上に資することにある。

これまでに EXAFS に関する国際ワークショップは2回開かれているが^{1,2)}、そこでは1シェルの解析に関して、配位数は10%、第1近接の原子間距離は0.01 Å程度の精度があると言われている。ここでは1シェルではなく、2シェルのモデルの解析を試みることにする。与えられた課題は次の通りである。

* 岡山大学理学部 〒700 岡山市津島中3-1-1
TEL/FAX 086-251-7848 e-mail maeda@cc.okayama-u.ac.jp

(A) 5員環と6員環で囲まれたFe原子の周りの局所構造

2種類のFe-C原子間距離を求める。標準試料としてはフェロセン(2つの5員環に囲まれたFe原子)のデータが与えられている。

(B) CuBrとCuClの混合物の混合比

未知試料のCu-K吸収端のスペクトルが与えられているので、その混合比を求める。標準試料としては純粋なCuBrとCuClのデータが与えられている。

これらはKEK-PFのBL7CでSi(111)二結晶分光器を用いて透過法で測定された室温のデータである。あらかじめ配布されたデータは10名の会員有志により解析され、議論された。

2. 解析の手順

光電子のエネルギーの原点である E_0 の決定法としては、数値的に微分を行い、吸収端の変曲点とする方法(7件)、吸収端のジャンプの1/2に相当するエネルギーに設定する方法(2件)、適当なガウス関数とのコンボリューションにより作った、なまされた吸収スペクトルと元のスペクトルとの吸収端領域にある交点とする方法(1件)などであった。EXAFS信号 $\chi(E)$ は次のように抽出される。

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_0(E)) / \mu_0(E)$$

ここで $\mu(E)$ は注目する原子の吸収端による吸収で、実験で求められる全吸収係数 μ_t から吸収端前の吸収係数 μ_v を引いたものである($\mu = \mu_t - \mu_v$)。 μ_v はVictoreenの経験式($A\lambda^3 + B\lambda^4 + C$)やMcMasterの経験式($AE^{-2.75} + B$)が用いられている。 $\mu_0(E)$ はEXAFS信号のない孤立した原子による吸収係数であり、cubic spline法(7件)、VictoreenやMcMasterの経験式を用いる方法(3件)、ガウス関数とのコンボリューションにより作った、なまされた吸収スペクトルと

元のスペクトルとの交点を通る、cubic splineを用いる方法(1件)、 μ の変調信号の包絡線の中点を取る方法(2件)などにより求められている。EXAFS信号 $\chi(E)$ の規格化に関しては上式の $\mu_0(E)$ ではなく、吸収端のジャンプ量 $\Delta\mu(E_0)$ を用いているグループもあった。過去の国際ワークショップでは次のようなMcMasterの方法が推奨されている¹⁾。

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu(E_0)} \left[\frac{\mu(E_0)}{\mu(E)} \right]_{\text{McMaster}}$$

[]内の吸収係数はMcMasterの表に記載されているもので、経験式などによって見積もられた $\mu_0(E)$ による系統誤差が入ってくるのを防ぐことができると考えられている。この方法は3グループに採用されていた。

EXAFS関数と構造パラメータはエネルギー E を波数 k に変換し、次のように関係づけられる³⁾。

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^{(2)} k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \times \frac{\sin(2kR_j + \phi_{ij}(k))}{kR_j^2}$$

ここで R_j は吸収原子から j 番目のシェルまでの距離で、 $F_j(k)$ の後方散乱振幅をもった N_j 個の散乱原子があり、 $\sigma_j^{(2)}$ は温度因子、 $\lambda_j(k)$ は光電子の平均自由行程、 $S_i(k)$ は吸収原子での多体効果による振幅の減少、 $\phi_{ij}(k)$ は全位相シフトを意味している。 $\lambda_j(k)$ は定数と置くこともあれば、 $\lambda = k/\eta$ として波数依存性をもたせることもある。

実験によって得られた $\chi_{\text{obs}}(k)$ はいくつものシェルの寄与を含んでいるので、一旦、 R 空間にフーリエ変換し、動径構造関数 $\phi(R)$ を得る。そして必要な範囲のみを逆フーリエ変換することによって得られた $\chi'_{\text{obs}}(k)$ から、目的とするシェルの構造パラメータを求めることができる。実際の

解析では、(1)あらかじめ標準となる試料で後方散乱振幅 $F_j(k)$ ($S_i(k)$, $\sigma_j^{(2)}$, $\lambda_j(k)$ を含んだ形で)、位相シフト $\phi_{ij}(k)$ を見積り、未知試料に適用する場合と、(2) $F_j(k)$, $\phi_{ij}(k)$ は理論値を用いて、 $S_i(k)$, $\sigma_j^{(2)}$, $\lambda_j(k)$ などの構造パラメータを評価し、未知試料に適用する場合がある (FEFF を利用する時のように $S_i(k)$, $\lambda_j(k)$ など理論値を用いることもある)。

フィッティングを k 空間で行ったのは 9 件。そのうちフーリエ変換によるデータの歪みを考慮して同条件で EXAFS 関数の計算値 $\chi_{\text{cal}}(k)$ にフーリエ変換を施していたのは 2 件であった。 R 空間でのフィッティングを行ったのは 1 件であった。

3. 解析結果

(A) 5 員環と 6 員環で囲まれた Fe 原子の周りの局所構造

標準試料のフェロセンのデータ解析から、後方散乱振幅 $F_j(k)$ および位相シフト $\phi_{ij}(k)$ を抽出し、それをそのまま用いたグループと、 $F_j(k)$ と $\phi_{ij}(k)$ はあくまで理論値を利用して得られた $S_i(k)$, $\sigma_j^{(2)}$, $\lambda_j(k)$ などの構造パラメータを用いたグループ、さらにその時に原子間距離 R_j も最適値にフィットして得られた構造パラメータを用いたグループなど様々であった。図 1 に典型的な解析例を示す。

図 1(a) は未知試料の Fe-K 吸収端の X 線吸収スペクトルを示す。 E_0 の設定は慎重にしなければならない。変曲点を E_0 とする場合、このスペクトルの吸収端近傍には変曲点が 3 箇所あるので、どれを E_0 に取るかによって波数 k の値が変わってくるが、フィッティング時にエネルギーの原点のズレ ΔE_0 を導入して補正することができる。抽出された重み付き EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ を図 1(b) に示す。典型的な範囲として $k=3\sim 14 \text{ \AA}^{-1}$ の領域のデータをフーリエ変換して得られた Fe 原子の周りの動径構造関数 $\phi(R)$ を図 1(c)

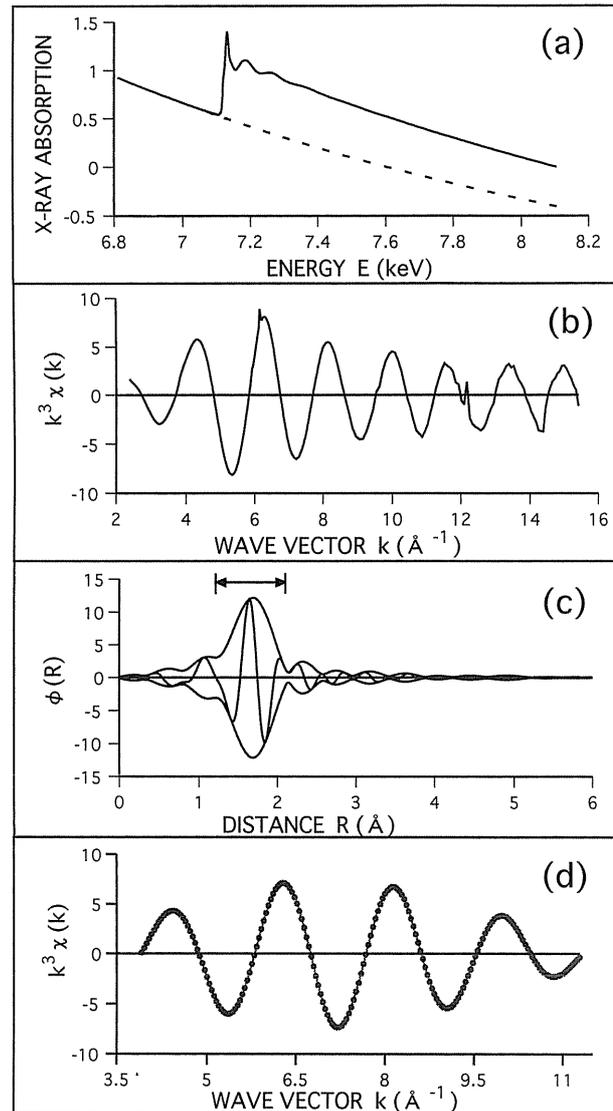


Figure 1. (a) X-ray absorption spectrum near the Fe-K edge of the unknown sample, (b) EXAFS oscillation weighted with k^3 , (c) radial structure function $\phi(R)$ (magnitude and imaginary parts of Fourier transform of the EXAFS oscillation.), (d) comparison of an EXAFS function $k^3\chi(k)$ of the 1st-nearest-neighbour C atoms around an Fe atom (dot) with a theoretical one (solid line).

に示す。このピークを逆フーリエ変換して得られた EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ のフィッティングの様子を図 1(d) に示す。結果の一覧を表 1 に示す。但しここではフィッティングの程度を表す R 因子は定義が統一されていなかったため載せていない。

解析にあたってはまず、1 シェルモデルによる解析を行い、配位数 11 の平均原子間距離を求め

Table 1. Local structure parameters of C shells around an Fe atom sandwiched by a cyclopentadienyl-ring and a phenyl-ring. Parameters with (*) were fixed. Thermal parameters with (#) are the difference from standard's.

Analyst	N	$R(\text{\AA})$	$\sigma^{(2)}(\text{\AA}^2)$	$\eta(\text{\AA}^{-2})$	$\lambda(\text{\AA})$	$E_0(\text{eV})$	$\Delta E_0(\text{eV})$
A	6*	2.059(2)	0.0011(3)	0.96*			10.9*
	5*	2.167(2)	0.0018(4)				
B	5*	2.06*	0.055			7118.6*	0.0*
	6*	2.108	0.061				
C	5*	2.059	0.054		7.0*		-0.4
	6*	2.102	0.056				
D	5*	1.99	0.0038	0.47*		7119.4*	6.8*
	6*	2.10	0.0008				
E	5*	2.070(2)	0.057(2)	0.52(1)		7116.4*	9.5(4)
	6*	2.111(2)	0.052(2)				
G	5*	2.090	0.0058	0.95*		7128.1*	0.7*
	6*	2.097	0.0061				
H	5*	2.084(3)	0.0057(2)	0.78(2)		7119.0*	9.4(3)
	6*	2.103(2)					
I	5*	2.028(1)	-0.0038(1)#		3.64(1)	7118.6*	
	6*	2.139(1)	-0.0037(2)#				
J	5.05	2.06	-0.0011#			7119.2*	0.0
	6.05	2.11	-0.0009#				

たところ、 $R_{\text{Fe-C}}=2.09 \text{ \AA}$ が得られた。この値は標準試料であるフェロセンの原子間距離 $R_{\text{Fe-C5}}=2.06 \text{ \AA}$ ⁴⁾ よりも長いので、ほとんどの人が 2 シェルモデルの解析においては 5 員環よりも 6 員環の C 原子の方が遠いとして $R_{\text{Fe-C5}} < R_{\text{Fe-C6}}$ の初期値を採用して解いていたようである。もちろん逆の関係の初期値 $R_{\text{Fe-C5}} > R_{\text{Fe-C6}}$ を採用しても計算

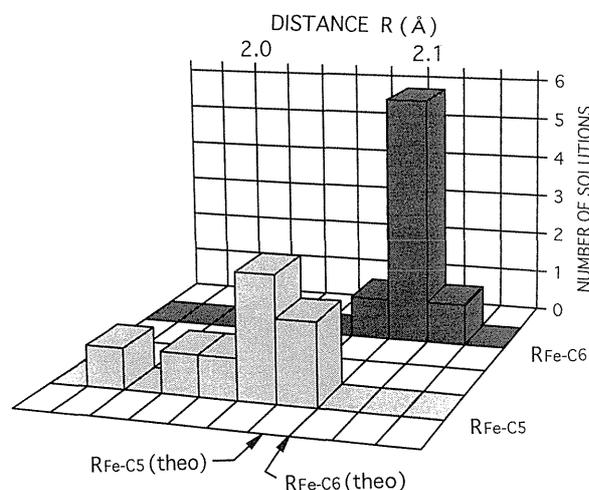


Figure 2. Histogram of solution on the interatomic distance between Fe and C atoms, $R_{\text{Fe-C5}}$ and $R_{\text{Fe-C6}}$.

は収束するが、温度因子が大変小さな値で収束してしまう。片方の 5 員環を 6 員環に変えることによってそこまで極端に温度因子が変化しないとすれば、 $R_{\text{Fe-C5}} > R_{\text{Fe-C6}}$ の解は棄却しなければならない。この状況は表 1 の A の結果が示している通りである。A の結果を除いて 0.02 \AA 刻みで度数分布を取ったものが図 2 である。配位数 5 の第 1 近接原子までの平均距離 $R_{\text{Fe-C5}}=2.06(3) \text{ \AA}$ 、配位数 6 の第 2 近接原子については $R_{\text{Fe-C6}}=2.11(1) \text{ \AA}$ となる (カッコ内は標準偏差)。この物質はまだ回折実験によって構造が明らかにされていない。理論計算によると $R_{\text{Fe-C5}}=2.087 \text{ \AA}$ 、 $R_{\text{Fe-C6}}=2.099 \text{ \AA}$ であることが予想されている⁵⁾。

(b) CuBr と CuCl の混合物の混合比

CuBr と CuCl は非調和性の大きい試料として知られている。標準試料を解析したところ、原子間距離が文献値に比べて 0.03 \AA 程度短く見積もられてしまうが、これは非調和解析をすれば補正される程度の量である。けれども非調和解析はま

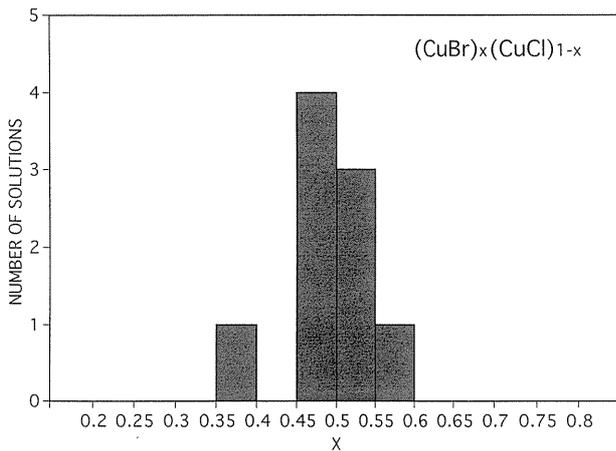


Figure 3. Histogram of solution on the ratio x in the mixture; $(\text{CuBr})_x(\text{CuCl})_{1-x}$.

だそれほど広く行われていないので、ここでは調和解析で話を進めることにした。

2つの標準試料のデータより得られた構造パラメータを用いて未知試料を解析する時、 ΔE_0 は固定せず、その他の構造パラメータはほとんど固定される場合が多かった。 ΔE_0 を固定しないのは、未知試料のスペクトルは2種類のスペクトルが重なっており、スペクトルから直接、エネルギーの原点が各々のシェルで正確に求められないのでフィッティングパラメータにするという考え方であろう。 N_j または $S_j(k)$ を評価することによってCuBrの比率 x が見積もられた。5%刻みで度数分布を描いたのが図3である。 $x=0.49(6)$ の結果が得られた。

この結果は最初に設定されていた混合比 $x=0.32$ と違うが、別の3件のXANESスペクトルの解析の結果からも1:1の割合が強く支持されており、これは試料の混合がうまくいっていなかったためと思われる。

4. 問題点

EXAFS 信号の規格化について

EXAFS 信号を正確に抽出することは大変重要なことである。吸収係数 $\mu = \mu_t - \mu_v$ を求める時にも、普通はエネルギー範囲の短い区間で μ_v を見

積もり、より広いエネルギー範囲まで外挿している。それでは k の大きいところで誤差（特に振幅の）が大きくなる可能性がある。そこで前述したようにMcMasterの吸収断面積の表を参照して補正することが勧められている。この補正法では吸収端のジャンプ量 $\Delta\mu(E_0)$ を正確に評価しなければならない。吸収端近傍の低エネルギー側と高エネルギー側において、それぞれ吸収係数のエネルギー依存性を求め、 E_0 における $\Delta\mu$ を評価する。 μ_0 は E_0 から内殻の励起寿命 γ （数eV）の10倍程度ではほぼ一定になると思われるが、正確に $\Delta\mu$ を見積もるために吸収端に充分近く、またホワイトラインなどの吸収端近傍に特徴的な構造に影響されないエネルギー領域を選ばなければならない。特に高エネルギー領域のXAFSでは γ が数十eVになるのできちんと考慮する必要がある。

EXAFS 信号のフーリエ変換による歪みについて

未知試料の $\chi_{\text{obs}}(k)$ を2回フーリエ変換することにより、注目するシェルの原子のみの寄与からなるEXAFS関数 $\chi'_{\text{obs}}(k)$ が得られる。これを理論値 $\chi_{\text{cal}}(k)$ と直接比較すると、フーリエ変換による信号の歪みを考慮できていないので良いフィッティングはできない。そこで $\chi_{\text{obs}}(k)$ と $\chi_{\text{cal}}(k)$ を1回ずつ同条件でフーリエ変換するのが R 空間でのフィッティングの考え方である。一方、あくまで構造パラメータは k 空間の表式 $\chi(k)$ で定義されていることを考えると、 $\chi_{\text{cal}}(k)$ も2回フーリエ変換することにより同じ歪みをもたせ、 $\chi'_{\text{cal}}(k)$ と $\chi'_{\text{obs}}(k)$ を比較した方が直感的に分かりやすいという考え方もある（二重フーリエ変換法）。ここでは過去の国際ワークショップにも推奨されている、二重フーリエ変換法について述べてみる。

「課題(A) 5員環と6員環で囲まれたFe原子の周りの局所構造」の表1のGのデータを利用する。 $k=3\sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフィッティングの

Table 2. Local structure parameters of C shells around an Fe atom sandwiched by a cyclopentadienyl-ring and a phenyl-ring. Parameters of G1 and G2 were estimated by conventional fitting (comparison of χ_{cal} with χ'_{obs}), while those of G3 were estimated using the double Fourier transform technique. Parameters with (*) were fixed.

	N	$R(\text{\AA})$	$\sigma^{(2)}(\text{\AA}^2)$	$\eta(\text{\AA}^{-2})$	$E_0(\text{eV})$	$\Delta E_0(\text{eV})$	R-factor(%)
G1	5*	2.098	0.0058	1.09*	7128.1*	2.4*	23.5
	6*	2.106					
G2	5*	2.034	0.0000	1.09*	7128.1*	2.4*	19.5
	6*	2.161					
G3	5*	2.087	0.0059	0.95*	7128.1*	0.7*	5.8
	6*	2.100					

計算をし直した3種類の結果を表2に示す。上2つは $\chi_{\text{cal}}(k)$ と $\chi'_{\text{obs}}(k)$ を比較した結果。3番目は $\chi_{\text{cal}}(k)$ と $\chi'_{\text{obs}}(k)$ を比較した二重フーリエ変換法の結果である。ここでは第1シェルと第2シェルの温度因子は等しくしている。また光電子の平均自由行程を表す変数 η とエネルギーの原点補正 ΔE_0 はそれぞれの1シェルモデルの値で固定している。したがってここでは変数は $R_{\text{Fe-C5}}$, $R_{\text{Fe-C6}}$, $\sigma^{(2)}$ の3個である。ここでは R 因子は次のように定義している。

$$R = \frac{\sum [k^n \chi_{\text{obs}}(k) - k^n \chi_{\text{cal}}(k)]^2}{\sum [k^n \chi_{\text{obs}}(k)]^2} \times 100$$

G1 と G2 の結果は明らかな初期値依存性を示している。G2 の温度因子は極端に小さくなり、物理的な意味をなさなくなっている。また R 因子は20%前後の大きな値で収束している。一方、G3 の二重フーリエ変換法では原子間距離も温度因子も妥当な値であり、ここでは初期値依存性はなかった。 R 因子も数%と良い値で収束している。

二重フーリエ変換法について、今度はシミュレーションの例を示したい。Fe 原子の周りに8個のFe原子が $R=2.482 \text{ \AA}$ の距離に存在するモデルを考える。 $\sigma(2)=0.0050 \text{ \AA}^2$, $\eta=1.00 \text{ \AA}^{-2}$, $\Delta E_0 = -9 \text{ eV}$ とおいて $\chi_{\text{obs}}(k)$ (ここでは $\chi_{\text{cal}}(k)$ と等しい) を作った。後方散乱振幅と位相シフトは

McKale の理論値を用いた。 $k=2.52 \sim 16.00 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して得られた動径構造関数を図4(a)に示す。 $R=1.49 \sim 2.49 \text{ \AA}$ の範囲のピークを逆フーリエ変換した $\chi'_{\text{obs}}(k)$ についてフィッティングを行った。

表3に示すS1, S2は $\chi_{\text{cal}}(k)$ を $\chi'_{\text{obs}}(k)$ にフィッティングした結果である。ただしS2は η と

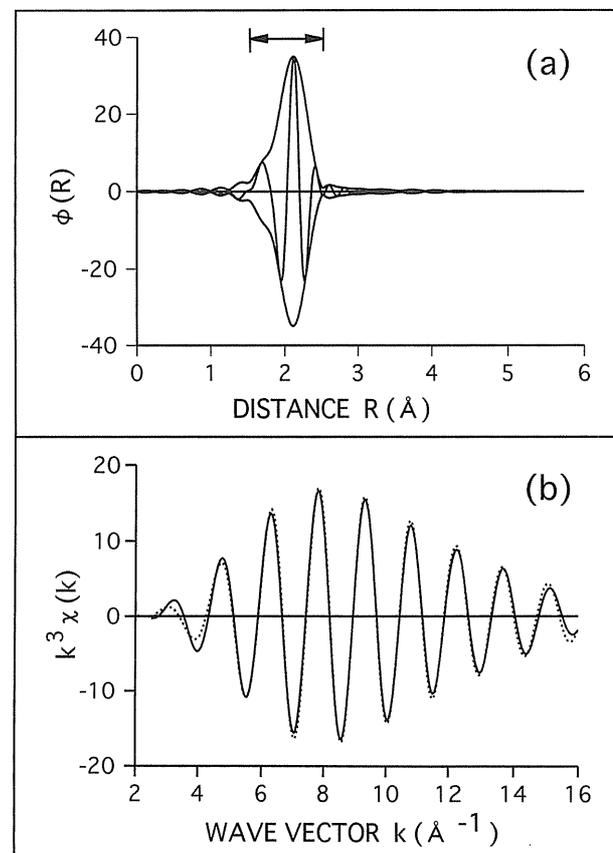


Figure 4. (a) Radial structure function $\phi(R)$ around an Fe atom in a simulation, (b) comparison of $k^3 \chi_{\text{cal}}(k)$ (dot) with $k^3 \chi'_{\text{obs}}(k)$ (solid line).

Table 3. Local structure around an Fe atom was estimated for an Fe shell which consists of 8 Fe atoms in a simulation. Parameters of S1 and S2 were estimated by conventional fitting, while S3 and S4 by the double Fourier transform technique. Parameters with (*) were fixed.

	N	$R(\text{\AA})$	$\sigma^{(2)}(\text{\AA}^2)$	$\eta(\text{\AA}^{-2})$	$\Delta E_0(\text{eV})$	R-factor (%)
model	8 Fe atoms	2.482	0.0050	1.00	-9.0	
S1	11.2(12)	2.482(1)	0.0056(2)	1.43(13)	-9.2(3)	4.7
S2	7.7(1)	2.482(1)	0.0049(1)	1.00*	-9.0*	5.7
S3	8.0(8)	2.482(1)	0.0050(2)	1.00(12)	-9.0(2)	0.03
S4	8.0(1)	2.482(1)	0.0050(1)	1.00*	-9.0*	0.03

Table 4. Fitting results of Ferrocene were compared for theoretical standards (backscattering amplitude and phase shifts) by Teo & Lee, McKale and FEFF. Parameters with (*) were fixed.

Standard	N	$R(\text{\AA})$	$\sigma^{(2)}(\text{\AA}^2)$	$\eta(\text{\AA}^{-2})$	$E_0(\text{eV})$	$\Delta E_0(\text{eV})$	R-factor (%)
Teo & Lee	10*	2.050(3)	0.0052(2)	0.99(5)	7129.1*	8.2(8)	23.3
McKale(1)	10*	2.057(3)	0.0054(2)	1.17(5)	7129.1*	-3.3(8)	22.2
McKale(2)	10*	2.061(3)	0.0053(2)	1.04(5)	7129.1*	-1.6(7)	3.8
FEFF	10*	2.051(3)	0.0050(2)	0.92(5)	7129.1*	-7.1(7)	3.5

ΔE_0 をモデル値に固定したもの。一方, S3, S4 は二重フーリエ変換法で, $\chi'_{\text{cal}}(k)$ を $\chi'_{\text{obs}}(k)$ にフィッティングした結果である。ここでも比較のために S4 では η と ΔE_0 をモデル値に固定したものを示す。図 4(b) には S1 と S3 の $\chi_{\text{cal}}(k)$ と $\chi'_{\text{cal}}(k)$ を示している。図 4(a) から分かるように Fe 原子のピークのほとんどをフーリエ変換しているにも関わらず, 表 3 の結果は信号がフーリエ変換それ自体によって大きく歪んでいることを示している。少なくとも 1 シェルモデルに限りは, R や ΔE_0 のような EXAFS 関数の位相情報は失われていないが, N , $\sigma^{(2)}$, η のような振幅に関する情報はかなり歪むことが分かる。先に述べたような 2 シェルモデルでは, このような EXAFS 信号の歪みは振幅だけではなく, 原子間距離の評価にも影響を与えることは容易に想像できる。また R 因子が大きいことは真の解以外にも収束する傾向性 (初期値依存性) が大きいことと矛盾しない。

理論値の選択の影響

フィッティングに後方散乱振幅と位相シフトの

理論値を用いる場合は, XAFS の国際会議では球面波を用いた FEFF を推奨している。しかしまだ Teo & Lee (平面波近似) や McKale (部分的球面波近似) の理論値を使っている人も多いと思われるので, その比較を試みた。ただしここでは FEFF (Ver. 3.25) の理論値として, 後方散乱振幅と位相シフトのみを用いている。標準試料のフェロセンについての解析結果を表 4 に示す。フィッティングは $k=4\sim 13 \text{\AA}^{-1}$ の範囲で行った。

表中で Teo & Lee と McKale (1) は二重フーリエ変換法を用いていない。McKale (2) と FEFF は二重フーリエ変換法を用いたものである。原子間距離 R は 0.01\AA 以内で一致し, $\sigma^{(2)}$ も偏差の範囲内で一致している。 η も実用上差し支えない程度には一致しているように思われる。理論値の選択の影響で, 特に問題にされているのは配位数の評価の問題である。FEFF では光電子の平均自由行程 λ の理論値も計算しているが, McKale の後方散乱振幅を用いる場合は λ のエネルギー依存性をもたせる ($\lambda=k/\eta$ として導入する) ことで, かなりの部分が修正可能であることを, 表 4

は示している。McKale の理論値を用いる際の λ の補正に関しては他にも報告があるので参照されたい⁶⁾。しかしながら、ここでは詳しく述べないが、実際には EXAFS 信号に非調和性がある場合、高次の非調和項の存在が配位数の見積りに大きく影響していることは見逃せない。また低波数での解析が重要になる軽原子や、広い実空間の範囲での多シェルの解析で多重散乱を考慮しなければならないような場合は FEFF を用いなければならないのは言うまでもない。

EXAFS 関数の振幅の正しい見積りに関して言えば、むしろ実験的な要因の方がより大きな影響を与える場合がある。試料薄膜のピンホールや入射 X 線の高調波成分の存在は EXAFS 関数の振幅を小さくするように寄与する⁷⁾。最新の X 線キャピラリーによるマイクロ XAFS の結果は、良く調製された粉末の標準試料でさえ、ピンホールどころではない大変な吸収係数の空間むらがあることを示している⁸⁾。このことは實際上、配位数 N_j や S_i の評価を困難にするので、その見積りはかなり慎重にしなければならないことを示唆している。

5. おわりに

このワークショップでは、2 シェルのモデルの原子間距離と配位数について、どの程度の精度で求められるものなのかを実際のデータを解析することによって検討した。Fe 原子の周りの C 原子について、その原子間距離は $\Delta R = \pm 0.01 \sim \pm 0.03 \text{ \AA}$ の分布を示した。また $(\text{CuBr})_x(\text{CuCl})_{1-x}$ の混合比については $\Delta x = \pm 6\%$ であった。特に目新しい事項はなかったかもしれないが、EXAFS 関数の規格化、構造パラメータの評価時におけるデータの歪みの影響、後方散乱振幅と位相シフトの理論値の違いによる影響について議論した。こ

れらの議論により、これからの EXAFS の精密解析における基本的な留意点を幾つか整理できたと思っている。EXAFS は、ただ単に近接原子の距離を調べるだけではなく、本質的に格子振動の非調和性に敏感であることが回折実験と大きく異なるところである。この手法は将来、温度因子の精密解析等を通して、固体の相転移研究などにももっと広く応用される可能性を持っているのではないかと信じている。

最後に、大山に集い、このワークショップに参加して下さった皆さんに感謝します。また特に、データ解析を快く引き受けて下さった以下の10人の方々に感謝します。

中井生央 (鳥取大・工), 奥田雅巳 (三菱化学(株)・横浜総研), 田口武慶 (理学電機(株)・設計部), 川内滋博 (阪大・理), 笠谷祐史 (静岡理工科大), 宮永崇史 (弘前大・理), 八尾 健 (京大・エネ科), 吉田朋子 (理工総研), 前田裕宣 (岡山大・理), 西畑保雄 (岡山大・理)
(順不同, 敬称略)

文献

- 1) F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern (山口博隆, 大柳宏之, 桑原裕司訳): 日本結晶学会誌 **31**, 263 (1989).
- 2) G. Bunker (山口博隆, 大柳宏之, 桑原裕司訳): 日本結晶学会誌 **33**, 77 (1991).
- 3) B. K. Teo: EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (Springer-Verlag, 1986) 26.
- 4) P. Seiler and J. D. Dunitz: Acta Cryst. **B38**, 1741 (1982).
- 5) J. Yasui, H. Maeda, S. Emura, M. Imahashi, K. Shoki, K. Shiomi, T. Kodama and N. Fukushima: XAFS IX, PS1-158 (1996, Grenoble, France).
- 6) M. Vaarkamp, I. Dring, R. J. Oldman, E. A. Stern and D. C. Koningsberger: Phys. Rev. **B50**, 7872 (1994).
- 7) 野村昌治, 小山 篤: BL6B, 7C 利用の手引き (KEK-PF, 1993) 96.
- 8) S. M. Heald, D. L. Brewster, B. Barg, K. H. Kim, F. C. Brown and E. A. Stern: XAFS IX, C4-02 (1996, Grenoble, France).