

◁研究会報告▷

XAFS 8報告

新しい実験手法

主催者側で“Experimental techniques”と分類された報告は37件であったが、その他の報告中にも興味のある実験法が紹介されていた。その中のいくつかについて紹介する。

[XAFS 7で話題となった手法のその後]

まず、QEXAFS (Quick EXAFS) は前は時間分解測定や不安定状態の測定に用いた報告があったが、今回は1件のみであり、どちらかというところ時間分解・短時間測定というより、メカの悪さによる tune の不安定をカバーする方法として利用されている様な印象を持った。

一方、DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) は方法論として定着し、IrFe (100) 系の多層膜やゼオライト担持白金触媒へ応用され、site selectivity を利用した解析がなされていた。

最後に新しい手法とは云えないが DEXAFS (Dispersive XAFS) も欧州を中心に手法としては定着している。ただ、時間分解への応用はなく、小さなビームで同時測定という点に重心があり、データの質も向上してきている。ESRFからはアンデューレーターを光源として、0.025mm 径のビームを利用した高圧実験の準備状況が報告され、また LUREからは PtRh の線に穴をあけ、その中に試料を詰めて通電加熱し、温度因子の異方性等について議論した報告もあった。後述するように検出系の高速化の努力もなされており、時間分解への試みも依然続けられている。

[試料回りでの工夫]

最近、溶液用のセルに関する報告がかなりある。F. Villain らの光路長可変で試料をフローできるセ

ルは既に報文としても報告されているが、不安定な化学種や時間分解的な測定に応用される可能性を持っていて興味もたれる。XAFS の S/N は試料で決まることが多いので、この様な試料調製、セルに関する開発は重要であろう。

LB膜等の溶液表面に関する報告が阪大の渡辺らによってなされた。これは PF の BL7C のミラーを利用してビームを振り下げ、溶液表面で全反射させ、転換電子収量法 (CEY) で測定したものである。水平偏光のみならず鉛直方向の偏光と組み合わせると面白い結果を与えるだろう。表面回折との組み合わせ等今後が期待される。

B-12 coenzyme と呼ばれる Co の化学種をセルに流しながら、laser-photolysis と組み合わせた時間分解測定も E. Scheuring らによって報告されている。この方法は必要な試料の量は多くなり、測定に時間もかかるが、現在考えられる範囲では最短の時間分解能を持つ可能性を持っている。また、既存のシステムの比較的簡単な改良で対応できる点で、興味ある対象があれば実現可能性の最も高い方法だろう。

[磁気 XAFS]

方法論的には ESRF のグループによる二つの helical undulator で作った左右の円偏光を利用する光学系 (S. Paste ら)、信号処理系 (C. Gauthier ら) について報告された。左右の円偏光をチョッパーで切り替え、信号を lock-in 増幅する方法で、従来のスペクトルの差を測る方法より S/N が大幅に改善されるであろう。また、検出器には電離箱に代えて散乱体で散乱させた X 線をフォトダイオードで検出する方法をとっている。これは J. Goulon

お得意の方法である。また、I/V、V/F等を自作しノイズを低減している。この様に磁気XAFSについては光源から検出器まで一貫して設計しないと競争に勝てないかもしれない。

[分光器, 検出器]

この分野ではESRFとDaresbury研究所の活躍が目立った。S. Mulenderらはインチワークとフィードバック付きのピエゾを使ったdynamical sagittal focusを試みている。PFでも似た試みをしたことはあるが、曲率を変えたときのtuneの狂いをフィードバック付きのピエゾで修正する方式で修正に要する時間を短縮できよう。

M. Hagelsteinは従来のBragg caseの光学系を使ったDEXAFSでは高エネルギー域ではpenetrationのためエネルギー分解能が悪化するので、Laue caseの光学系を用いようと試みている。Si(311)を使った二結晶分光器と同等のエネルギー分解能を得たと報告されているが、強度についてのコメントはなかった。

DaresburyではDEXAFSの検出器用のVME規

格に準じた信号処理回路を内作しており、msでの時間分解測定を可能にしている。将来はパラレル読み出しの方向へ進むそうである。また、EG&Gと共同で30素子の蛍光XAFS用のSSDを作り、その信号処理系を内作している。これは従来spectroscopy amplifierとSCAを用いてエネルギー分析していたものをプリアンプの後で直接10MHzサンプリングの12bit ADCをかけてしまおうというもので、30kphotons/sの入力に対応でき、127kphotons/s入力時にも⁵⁵Feに対して225eVの分解能を有している。従来の処理系ではこの程度の入力には対応できないので、将来の高速化にとって重要な方法となろう。この様に今やメーカーの既製品では極限に到達できないため、欧州では信号処理系や検出器の開発に力が注がれているのに対し、いくつかの先進的なものはあるもののわが国の取り組みははなはだ心許ないものである。高エネルギー実験同様に放射光の中でも今後、回路設計・制作や計算機の利用という面が重要になるであろう。

(高エ研・放射光 野村 昌治)

理論・解析分野

1994年8月28日から9月2日にわたって、第8回X線吸収微細構造国際会議(8th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure)がBerlin自由大学で開催された。ここではこの会議での理論・解析分野の主な報告を簡単に紹介する。なお、本報告は9月16日の第1回東日本XAFS勉強会で筆者が行った報告内容とほぼ同一であることをお断りしておく。

P. Lagardeが述べたClosing remarksによると今回の会議はデータ解析のシンポジウムがあったこともあるが理論・解析の報告が480件中102件もあ

ったそうで、理論・解析分野の発展と確立が強く印象づけられた。彼のコメント中最も重要と思ったことは、多重散乱理論に基づいたスペクトルのシミュレーションの必要性である。これは応用分野でも多数報告があったことから、すでにある程度ルーチン化した手法であることがわかる。すなわち、EXAFSの通常解析を行い、構造のモデルを推定した後、そのモデルに対して多重散乱計算を行いモデルの妥当性を検証するものである。これについては筆者も全く同感である。一般のユーザーが利用可能なソフトとしてXANES領域・偏光依存性を含めた計算のできるFEFF6が既に頒

布されているので、多重散乱計算によるモデルの検証は利用可能な手法から必須の解析法になりつつある。但し、いくつかの問題点を Lagarde が指摘している。重要なのは軽元素の問題である。軽元素の散乱振幅は原子ポテンシャルの改良で徐々に正確になりつつあるように思うが、依然として(第4周期)重元素のように実験と非常によくあうといえる状況に至っていない。EXAFSをさらに信頼のあるものとするにはこのあたりの改良が強く望まれる。

Stern は解析の標準化に関する講演の中で、FEFFの評価を示した。FEFFの長所としては、もちろん実験との一致がよいことその他に、多重散乱を含めた計算が高速に行えることを挙げた。これは寄与の大きい多重散乱のみを有効に取り上げていることに起因するが、実際筆者も使いやすいと感じている。短所はポテンシャルが原子に対してSCF解であるが、計算対象のSCF解ではないことを挙げている。これは、例えばNaClという二原子分子の計算でポテンシャルの誤差が大きくなることを指摘したものである。これに伴い、FEFFを標準に用いると、実際の電荷が正の吸収原子の場合吸収端エネルギー ΔE_0 が負になり、電荷が負の吸収原子で ΔE_0 が正になる傾向が一般にあることになる。また、muffin-tin近似の限界も指摘している。特に吸収原子と第一近接原子のshielding potentialの重要性を述べた。さらに、本来異方的であるべきポテンシャルを(従って ΔE_0 も)等方的とする近似の問題も提起した。これらは今後の課題である。

EXAFS領域に現れる多電子励起効果に関する研究例も数多くあった。これは程度の差こそあれほとんどの重元素の吸収で確認され、EXAFSの解析上は憂慮すべき問題である。特に、第三周期元素(Si等)のKL端(K吸収と同時にL殻の遷移が生じる)、Br、Rb、4d遷移金属のKM端、第六

周期のLN端等に顕著に現れる。理論的な考察がFilipponiにより示された。また、多電子励起効果とともにEXAFSの解析上同様の問題を与えるatomic-XAFSについてRehrの講演があった。これは、固体中の吸収原子内での散乱により吸収強度に波打ち(Ramsauer-Townsend効果)が生じるものである。このatomic-XAFSの寄与は多電子励起効果に比べて大きくなりうることが指摘された。

これらの構造を無視して単に滑らかにバックグラウンドをひくとフーリエ変換の短距離域にゴーストピークが現れるだけでなく実際に解析に使用する領域にも悪影響が生じる。Bridgesはカーブ・フィッティングまで行いながらバックグラウンドをiterativeに決定する必要性を述べた。これについて簡単に述べると以下のようなものである。まず通常のスプライン関数でバックグラウンドをひき、これにより得た $\chi(k)$ の高波数部分(多電子励起ピークの現れない領域)を通常的手法でFEFF等の理論パラメータを用いてカーブ・フィッティング(寄与の大きい単一散乱のみを取り上げる)する。次にカーブ・フィッティングの結果を低波数域に外挿し、低波数域が最もよくあうようにバックグラウンドを引き直す。この一連の操作を繰り返すことにより適正なバックグラウンドを求めることができるというものである。この手法は理論パラメータの精度を過信している点と $\chi(k)$ の導出が不明瞭になり実験データに忠実でなくなる点から、さらに検討する必要性を感じた。

今回の会議でも非対称分布関数を取り入れた研究例は極めて多数あった。Crozierが初日のplenary講演でreviewを行い、現状を述べた。そもそも非対称分布の問題はEisenbergerらのZn単結晶にはじまり憂慮すべき問題として世に出たが、この問題はよほどの大きなdisorderを除きルーチン的にcumulant展開法により解析でき、3次のモーメントは構造パラメータの一つとしてむしろ積極的に利用されるようになった。応用例としてa-Ge

や超微粒子の例を挙げた。また大きな disorder をもつ系でも spline 法による解析や flexible model function の導入でかなり克服できるようになったとしている。彼はこの段階を第一段階とし既に現時点で達成できたと結論した。次のステップは分布関数と原子間ポテンシャルとの関係の理解であるが、これは研究が始まったばかりであるとした。2体の Einstein モデルを用いた結果と Miyanaga, Fujikawa らの 1次元鎖モデルを紹介した。また、少し特殊な例ではあるが double well ポテンシャルでのトンネル周波数決定例も紹介した。ポテンシャルと分布関数の対応に関する今後の研究が切に望まれる。

disorder 関連の plenary 講演はもう一件あり Yacobi が ferroelectric-antiferroelectric 転移における EXAFS について述べた。系としては KTaO_3 : Nb, PbTiO_3 , $\text{PbS}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ を取り上げ、X線回折と EXAFS の情報の相違に注目しながら原子分布の温度依存性を解説した。X線での原子分布は vector average で与えられるので反強

誘電体転移後は原子の変位は相殺されて 0 になるが、EXAFS では原子分布が scalar average で与えられるため転移に際しても原子の変位が残ることが見事に示された。

磁気円偏光二色性についても数多くの報告があった。Stöhr の plenary 講演で本手法が demonstration 目的の時期から物性研究目的の時期に完全に入っていることが示された。解析法も確立されつつあり、磁気モーメントがスピンと軌道部分に分離して求められるようになったことが強調された。

今回の会議で正式に International XAFS Society (IXS) が発足した。解析関連では、標準化(特に軽元素の解析、第2配位以降の解析)がさらにすすめられ、また、スペクトル及び文献のデータベース化が行われる予定である。日本の研究者もこれに積極的に協力していく必要性を感じた。

(東京大学理学部 横山 利彦)

応用分野

とにかく暑さが異常だった日本を出て Berlin についたときは、多くの人がコートを持っており列車から降りるときにはそれを着始めたのにはいささかびっくりしました。しかし、会議の最中は天気も良く朝夕少し冷え込むのを除けばとても過ごしやすかったと言えます。

会場で受け取った abstract 集を見てその参加者の多いことに驚きました。この会議は測定手段が中心課題でその応用分野の広がりは大いいため、普段はあまり聞くことのない自分に関心のある分野以外の研究成果を見ることが出来るという点でもおもしろい会議でした。

さて、私の担当は応用分野に関する会議の報告

ですが、先ほども書きましたように、この会議では広い範囲にわたる研究報告が発表されました。今回の会議ではどのようにこれらが分けられていたかといいますと、1. Bulk Crystals, 2. Surfaces and Absorbates, 3. Biology, 4. Disordered Systems, 5. Interfaces, 6. Materials Science, 7. Catalysts, 8. Magnetic XAFS と 8 分野に及びます。ちなみに他は Fundamental Aspects, Data Analysis そして Experimental Techniques の 3 分野となります。前回(1992年, 神戸)と比較すると特徴的なのは High Tc がなくなったことでしょうか(発表は 3 件ありました)。口頭発表は 3 会場のパラレルセッション、ポスターセッションも 2 日に分

けて約180づつ(ただし各回とも2日間に渡って掲示した)のスケジュールでありとても全部は見切れなかったので、この報告では一般的な傾向と私の興味ある分野に傾倒しがちなところはお許しいただきたい。

我々 XAFS を測定手段の一つとして利用している者は、新しい実験手法やデータ解析方法には常に興味を持って耳を傾けています。特に解析方法はここ数年国際組織による標準化が進められ、我々これをフォローするのに追われていたような気がします。今回の会議では FEFF, EX-CURVE, GNXAS といったプログラムを何らかの形で解析に取り入れている発表が多かった。単純に curved wave theory を用いて計算された phase shift, back scattering amplitude や electron mean free path 等のパラメータを解析に使っているものから、multiple scattering の計算結果を積極的に利用し、さらに higher shell までも考慮し実験結果と比較するような解析も多く見られた。Higher shell を取り入れた解析は、表面への吸着原子のサイトの決定には重要であり、また multiple scattering は表面での結合の角度や結晶中での結合角さらにナノオーダーの微小クラスターの解析に必要な情報であるため、これらが解析できるようになってきたことは大きな進歩といえよう。今後このような解析を取り入れた研究が増えることは確実であろう。ただし、これらの計算はあくまでモデルに依存した理論計算であり、解析結果が unique solution である保証はなく、今後の検討課題となるように思われた。また、higher shell や multiple scattering の解析が積極的に行われるようになった背景には、もう一つ測定データの質の向上もあり、測定機器の向上のみならず実験者の注意深い測定が可能ならしめている要因と考えられる。

Materials science の領域では、X 線回折等から

求められた格子定数より推測される原子間距離と EXAFS の解析より求められた原子間距離との違いについての議論があった。これは半導体系の解析から始まり、これまでも多くの研究者によって差のあることが報告されており、XAFS ならではの構造解析データである。Disorder 系についてはその限界が議論される一方、cumulant 法、splice 法そして asymmetric distribution function 法等を用いた解析の有効性についての議論も数多く続けられている。まだまだ誰にでも扱えるといったところまでは行っていないという印象はあるが、多くの努力が行われていることは確かであった。

XANES のデータ解析も EXAFS と同じように multiple scattering を取り入れた解析が増えている。将来 multiple scattering の解析が EXAFS も含め総合的に可能になれば、3 次元的構造解析という他の構造解析手法と比較し大きなアドバンテージをもてるであろう。さらに surface では全反射法や偏光依存性を用いた研究が多いことと、catalysts も含め in situ 測定が増えてきているような感じを受けた。

Magnetic XAFS は前回の会議同様今回の会議でも多くの応用例が報告されていた。しかも materials science のみならず biology の分野でも報告があった。現在測定装置の整備が進んでいる最中でもあり、ますます応用が広がっていく期待が持たれた。

以上、かなり大雑把な報告になってしまいましたが、最後に今回の会議ではこれまでの XAFS 研究の標準化の動きから、実験者が質の良いデータを取る努力をすると共に理論計算の発展があり、解析精度の向上ならびに多様化へ向けての新たなステップが見られた会議であった、という印象を受けたことを報告して終わりにしたいと思います。

(東北大学金属材料研究所 櫻井 雅樹)