

8. XAFS

8.1. Introduction

X線の吸収スペクトルを測定すると、急激にX線の吸収が増大する吸収端が現れるが、これは、内殻電子が光電子として励起され、飛び出すために生じるものである。

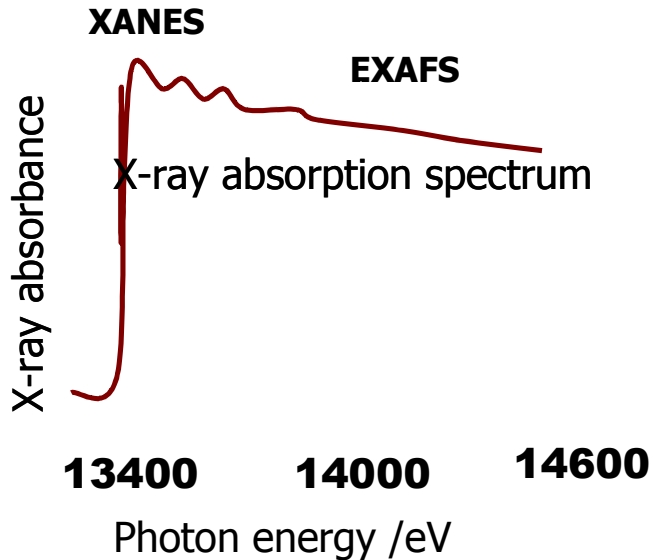


図 8.1-1 XAFS スペクトル

よく見ると高エネルギー側に振動構造が現れる。これがいわゆる XAFS(x-ray absorption fine structure)と呼ばれるものである。吸収端付近のものを XANES(X-ray near edge structure) 高エネルギー側のものを EXAFS(Extended X-ray absorption Fine Structure) とよぶ。XANES は、飛び出した電子が外側にある束縛状態に遷移したり、運動エネルギーの小さい光電子が回りの原子により多重散乱された結果生じるものである。

他方、高エネルギーの光電子により生じる EXAFS は一回散乱してもどってくることで、その構造が生じる

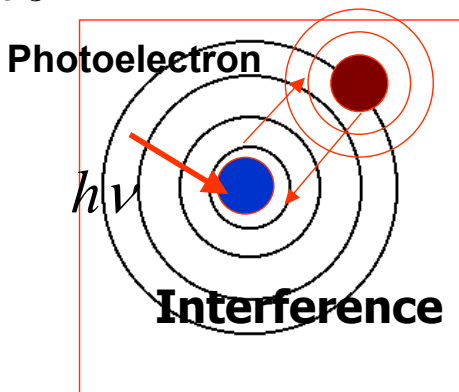


図 8.1-2 EXAFS の原理

その吸収係数 $\mu(E)$ は終状態の $|f(E)\rangle$ と状態密度 $\rho(E)$ により Fermi's Golden rule をつかって、次のようにあらわされる

$$\mu(E) \propto |\langle f(E) | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \rho(E),$$

(8.1-1)

ここで $|i\rangle$, $\boldsymbol{\varepsilon}$ and \mathbf{r} は始状態、偏光方向、電子の位置ベクトルである。この時に選択則としては、

$L = L \pm 1$ である。 L は始状態の軌道角運動量である。また、偏光方向をうまく使えば、方向により吸収係数が異なる。XANES では、状態密度と終状態の両方に関係を持つことから、XANES の情報は、終状態の状態密度と終状態の形を反映する。

たとえば、Mn の XANES を示すと、化学状態により、その構造や吸収端の位置が異なる。

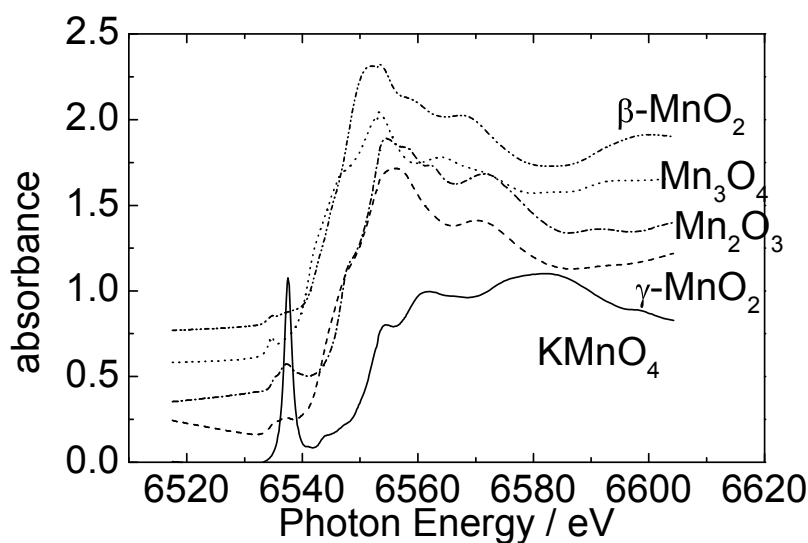
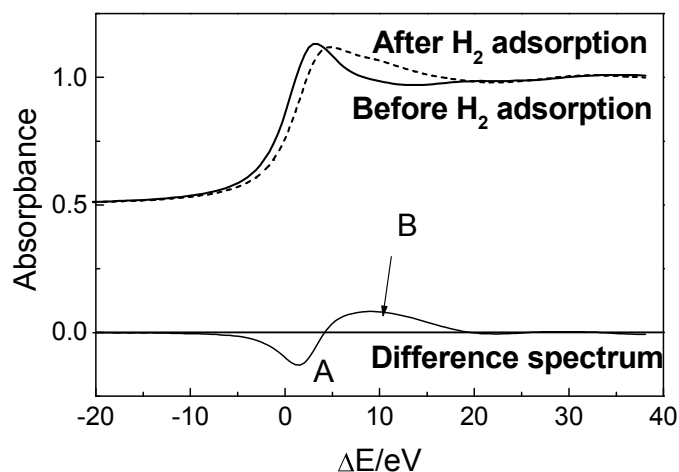


図 8.1-3 Mn の吸収端

一般に吸収端は、原子が大きい方ほど高エネルギー側に現れる。また、電子の運動エネルギーが小さい



ので、吸着水素の様なものに対しても XANES は大きく変化する。

図 8.1-4 Pt L 3 吸収端 XANES 水素が吸着すると Peak B が増える。

Pt の超微粒子に水素を吸着させて XANES を測定すると水素ピークに由来する Peak B が出現する。このピークは、水素吸着量に比例して増減する。

EXAFS 領域では、状態密度の変化が小さいので、むしろ終状態の変化が原因になる。終状態は、自由電子の項と周りの原子により散乱された項 $f_0(E), c >, f_{sc}(E), c >$ に分けることができる。

$$f(E) \gg f_0(E), c > + f_{sc}(E), c > ,$$

(8.1-2)

これを先の式に代入して、吸収係数を導くと

$$\begin{aligned} \mu(E) &\propto (|\langle f_0(E), c | \mathbf{r} | i \rangle|^2 + \langle i | \mathbf{r} | f_{sc}(E), c \rangle \langle f_0(E), c | \mathbf{r} | i \rangle + \langle i | \mathbf{r} | f_{sc}(E), c \rangle \langle f_0(E), c | \mathbf{r} | i \rangle^*) \rho(E) \\ &= \mu_0(E) + \mu_0(E) \chi(E) \end{aligned}$$

(8.1-3)

(ただし、 $f_{sc}(E), c >$ の2次の項は省略した。
となる。ここで $\chi(E)$ は EXAFS の振動であり、

$$\begin{aligned} \mu_0 &= |\langle f_0(E), c | \mathbf{r} | i \rangle|^2 \rho(E) \\ \chi &= (\langle i | \mathbf{r} | f_{sc}(E), c \rangle \langle f_0(E), c | \mathbf{r} | i \rangle + \langle i | \mathbf{r} | f_{sc}(E), c \rangle \langle f_0(E), c | \mathbf{r} | i \rangle^*) \rho(E) \end{aligned}$$

(8.1-4)

この式の後半の式を解き、全方向で積分すると

$$\chi(k) = S \sum_i N_i F_i(k) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp(-2r_i / \lambda_i) \sin(2kr_i + \phi_i(k)) / kr^2$$

(8.1-5)

をえる。これが EXAFS の基本式である。ただし、 k は波数で以下の式で与えられる。

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)}$$

(8.1-6)

$S, N_i, \sigma_i, \lambda_i$ and r_i は、減衰因子、配位数、DW 因子、平均自由行程、そして結合距離である。
 $F_i(k)$ and $\phi_i(k)$ は後方散乱因子、位相シフトである。これらは散乱原子の種類により変化する。

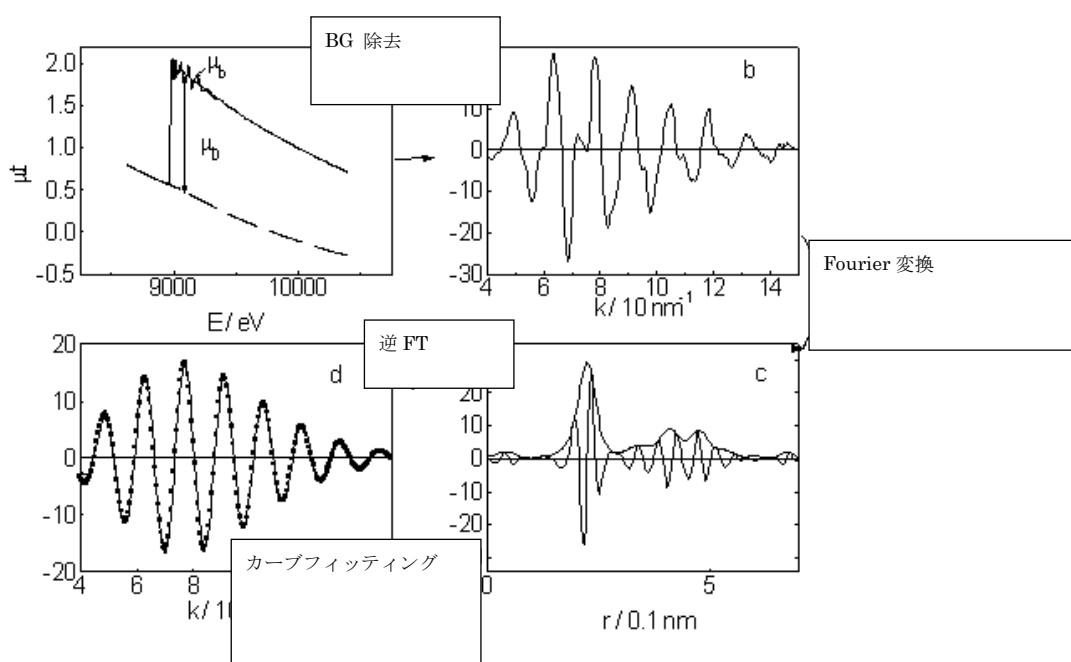


図 8.1-5 解析の流れ

8.2. XAFS analysis

図 8.1-5 に XAFS 解析を示す。最初になめらかなバックグラウンドを取り除く、その後、 $\chi(k)$ が sine の形をしているので、フーリエ変換すると動径分布関数をえる。この時に、位相シフト分ずれていることに注意する。 $F(k)$ and $\phi(k)$ を仮定して、curve fitting 法で構造因子を得る。 $F(k)$ and $\phi(k)$ は、理論的または経験的に求める。

8.3. Experimental techniques.

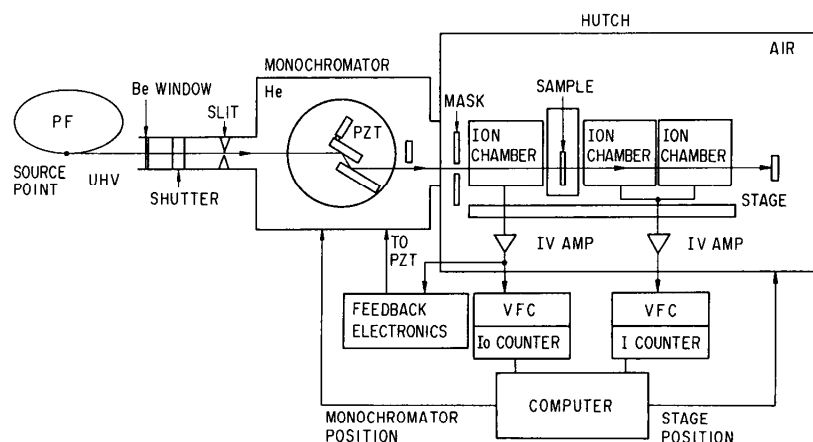


Fig.4-13. Experimental scheme for XAFS measurement in a transmission mode. Intensities of the incident and transmitted beam are measured by the two ionization chambers as the photon energy is scanned. In this system, the vertical positions of the two ionization chambers and the sample are controlled by a lifting stage so that the beam irradiates the same position.

図 8.3-1 EXAFS のセットアップ (BL10B at PF)

測定装置を示す。モノクロメータとして、 Σ_1 の単結晶が用いられる。単色化された光は、サンプルに照射され、前後の電離箱により入射 Ξ 線と出射 Ξ 線を測定する。

もし、濃度が $100 \mu\text{g}/\mu\text{m}^2$ 程度と小さい場合には、蛍光 Ξ 線を測定することで、高感度に測定が可能である。これは、内殻に空いたホール数が吸収係数に比例することを利用して、検出するものである。

これにより、高感度で $\Xi A \Phi \Sigma$ を測定できる。特に半導体を利用することで、高分解能で蛍光 Ξ 線を検出することができるため、さらに高感度化が進んでいる。

半導体検出器 ($\Sigma \Sigma \Delta$ の原理図) を図 8.3-2 に示す。v型半導体を用意し、逆バイアスを印可する。(すると、v型半導体内のキャリアである電子はプラス側にひかれ、通常は電流が流れない。ここに、光が入ると、電子が形成される。この最初の電子はエネルギーが大きいので、周りの原子により散乱され、2次電子を生じる。1つの ξ 線に対して電子が多数個生じ、パルスが発生する。このパルスの高さ(波高という)は、入ってきた ξ 線のエネルギーに比例することから、パルスの高さを計測することで、 Ξ 線のエネルギーを計測することができる。またパルスの数が入ってきた Ξ 線の数になる。(PIHAとは、Peak Height Analysisの略である)

検出用半導体検出器の数を増やすことで、感度を増すことができる。(図 8.3-3)

サンプルから放出される α 線は蛍光 α 線以外にも多数ある。半導体のエネルギー分析能を使うと、特定のエネルギーを持つ蛍光 α 線のみを検出することができる。(図 8.3-4)

こうすることで、エネルギー分解能を持たない検出器では、バックグラウンドが大きくなっているのが、 $\Sigma\Sigma\Delta$ を利用すると、高い感度で測定することができる。(図 8.3-5)

さらに分光結晶を用いると高感度化することができる。

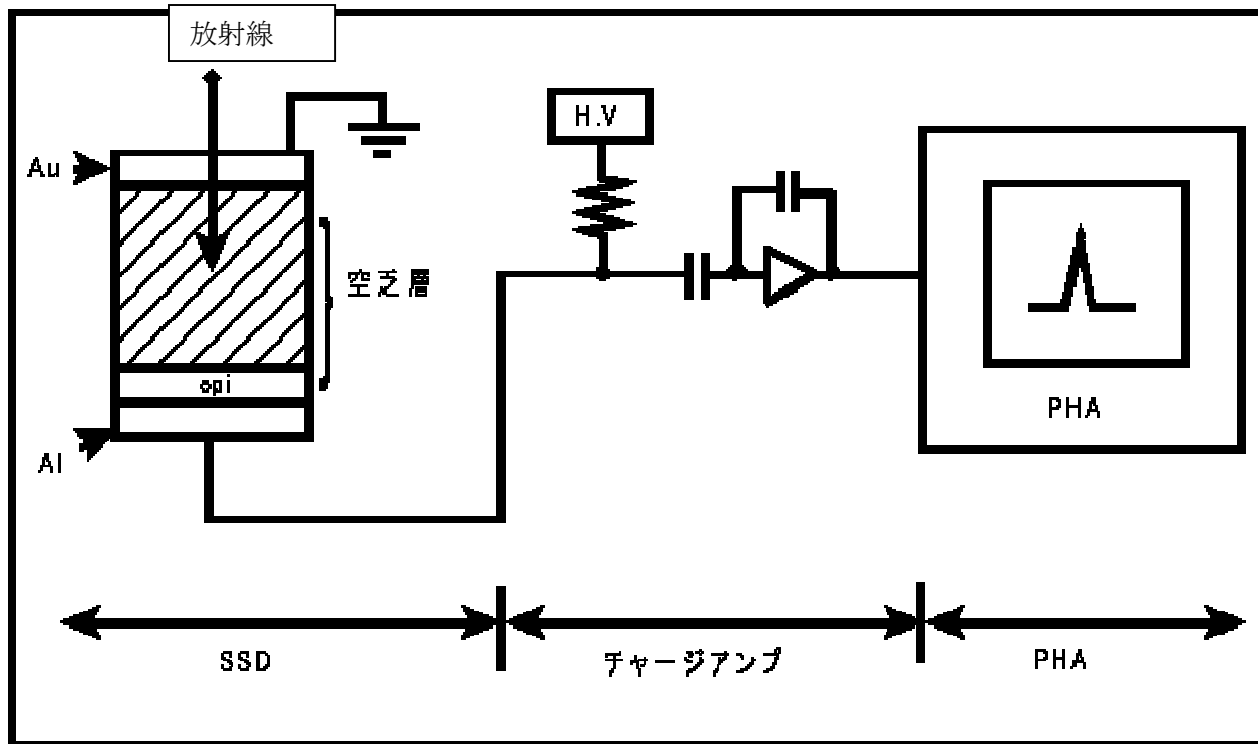


図3 SSD計測システム概念図

図 8.3-2 SSD の原理



図 8.3-3 多素子 SSD

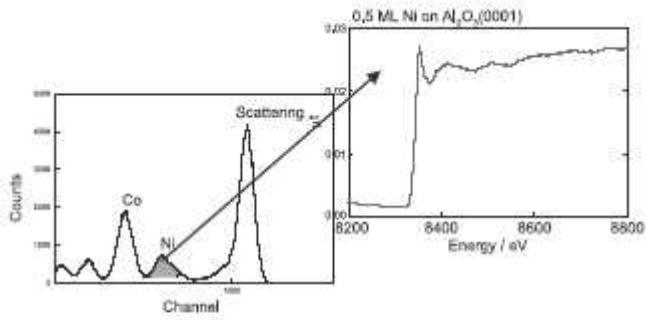


Fig. 3 Total reflection fluorescence XAFS spectra for 0.04ML Ni on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Lower panel is a result of pulse height analysis and upper panel shows XAFS spectra using the fluorescence signal.

図 8.3-4 波高分析

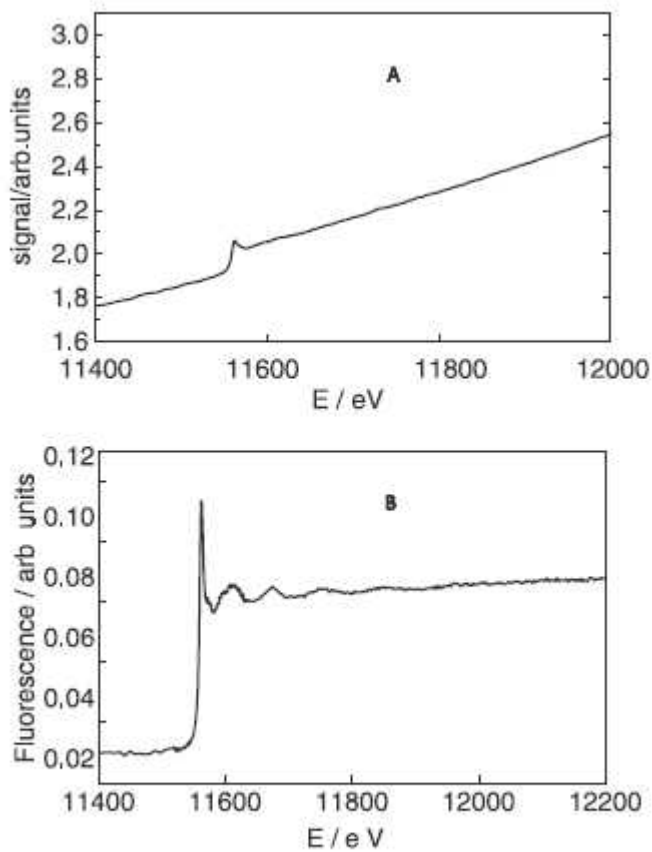


Fig. 6 Fluorescence XAFS from the Pt complex. (A) by Lytle detector (B) by SSD.

図 8.3-5 蛍光 XAFS A:エネルギー分解能なし B : SSDを利用

8.4. 偏光 XAFS

(8.1-1) に示すように、XAFS には電場ベクトルに対する偏光依存性がある。これを用いると、偏光方向のみの結合情報を得ることができる。

一般にK吸収端を叩いた場合、電場ベクトルと結合とのなす角 θ としてその強度変化を表すと、

$$\chi(k) = 3 \cos^2 \theta$$

と書ける。

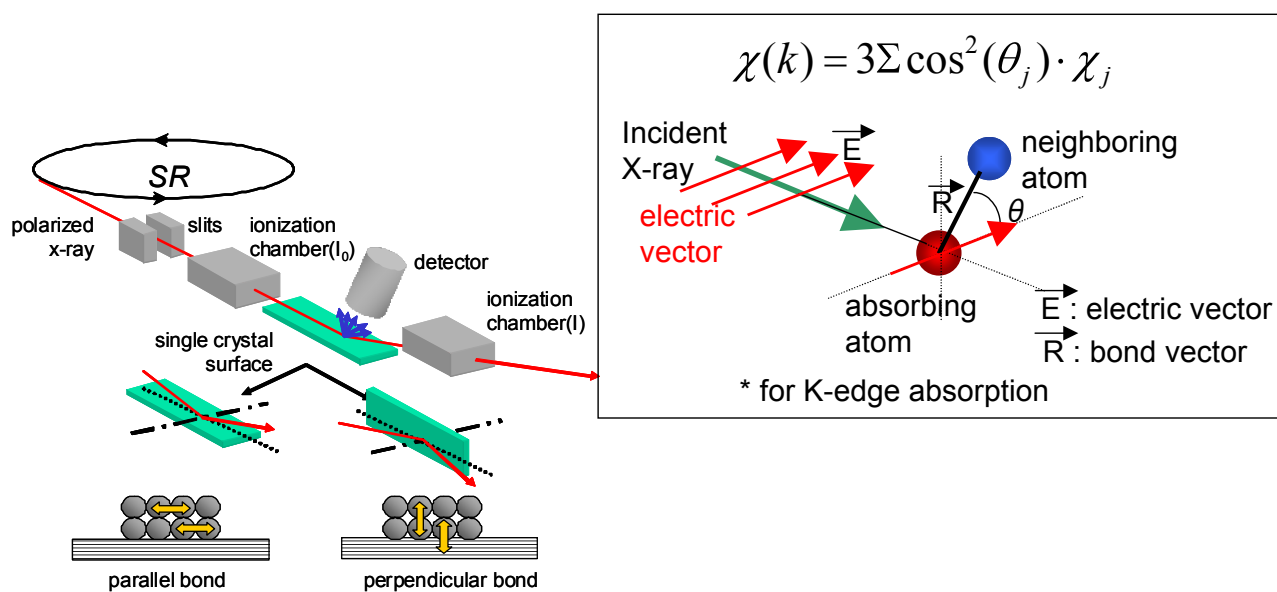


図 8.4-1 偏光 XAFS

これを利用すると、単結晶表面の物質の立体構造を知ることができる。

たとえば、Mo の酸化物を TiO_2 に載せた場合には、図 8.4-2 に示すような Mo ダイマー構造をもち、Cu を TiO_2 表面に載せると、3 角トライマー構造を取る場合があることを明らかにすることができる。

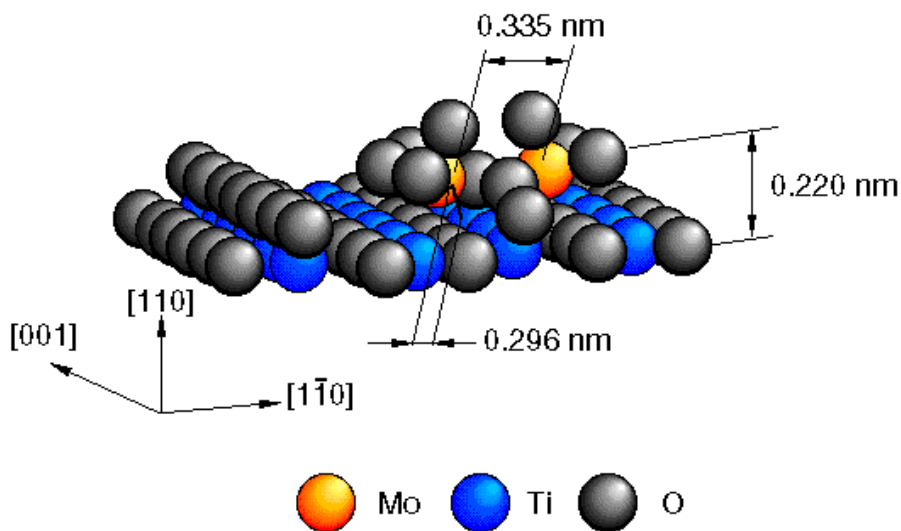


図 8.4-2 Mo ダイマー構造

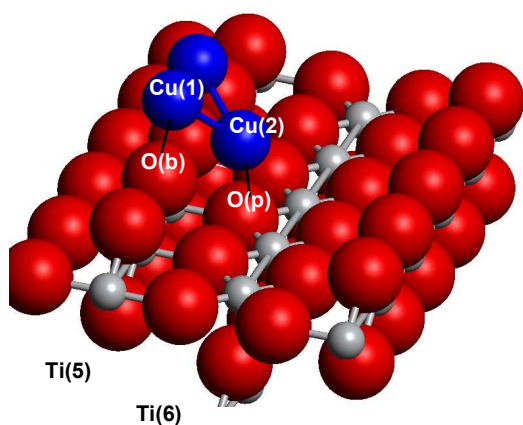


図 8.4-3 Cu トライマー構造 (1 Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura, W.-J. Chun, and K. Asakura, *J.Phys.Chem.* **107**, 12917-12929 (2003).)

8.5. in-situ XAFS 測定

X線は透過力が強いので、ガスや溶液が存在していても XAFS を測定することができる。触媒の反応は、高压ガス共存下で行われることが多い。ここに、in-situ XAFS 測定セルを示す。これを用いると反応条件下での測定が可能となる。たとえば、還元条件下で触媒構造が変化する様子を測定できる。(図 8.5-1、図 8.5-2)

また、液体流通下の EXAFS の測定も最近可能になった。この場合に、窓材としては、空気中で安定で、丈夫であり、熱にも安定なものが要求され、c-BN という素材を使うことで初めて脱硫触媒反応中の

XAFS の測定に成功した。(図 8.5-3、図 8.5-4)

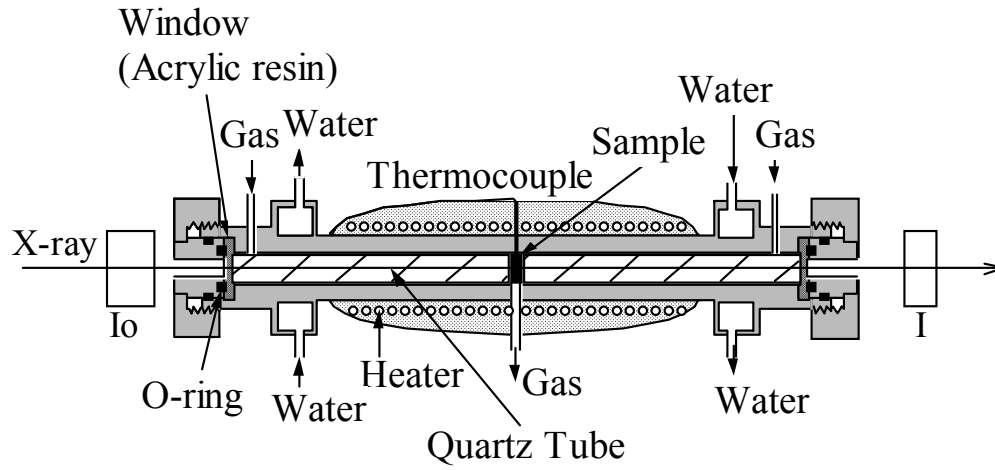


図 8.5-1 in-situ XAFS セル

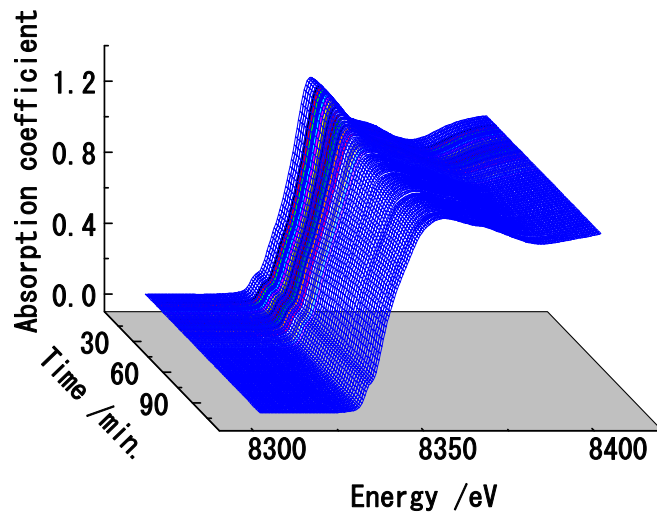


図 8.5-2 還元条件下の in-situ XAFS

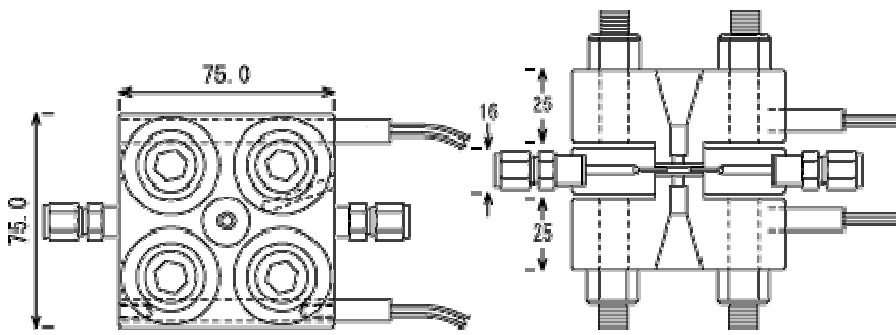


図 8.5-3 液相高圧高温用 XAFS セル

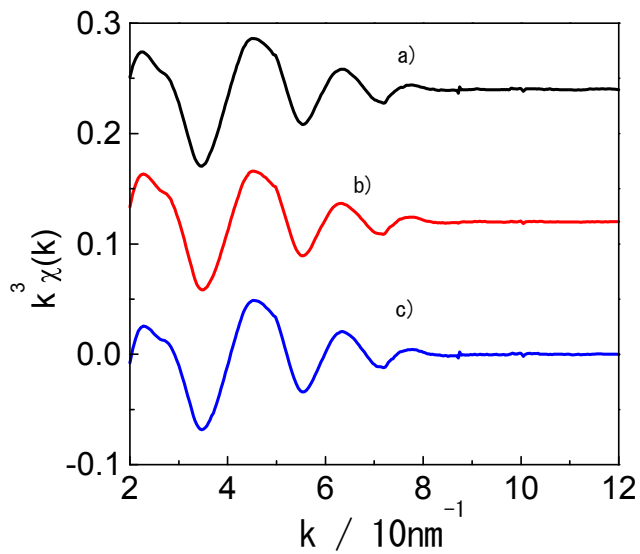
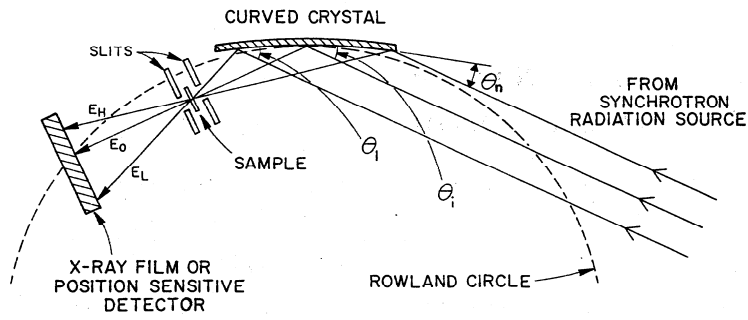


図 8.5-4 XAFS oscillations(a) before reaction, (b) 9 hours after the reaction initiation, (c)24 hours after the reaction initiation

8.6. 時間分解 XAFS

一つの XAFS スペクトルを取るのに 10 分以上の時間がかかる。そこで、全領域を同時に測定する分散型 XAFS が考案されている。一方で、素早くモノクロメータを回す方法も QXAFS として知られている。分散型 XAFS は、高速であるが、試料ムラに敏感であり、透過法しか適応できないが、QXAFS は高分解能で、蛍光法も併用できるが、速さに限界がある。DXAFS と QXAFS を組み合わせた TXAFS というものもある。



Geometrical arrangement of the dispersive X-ray absorption spectrometer. Refer to text for details. The glancing angle, θ_i , of the primary X-ray beam, varies continuously across the crystal surface (θ_1 to θ_n) and results in different X-ray energies being reflected from different points on the crystal surface.

图 8.6-1 分散型 XAFS

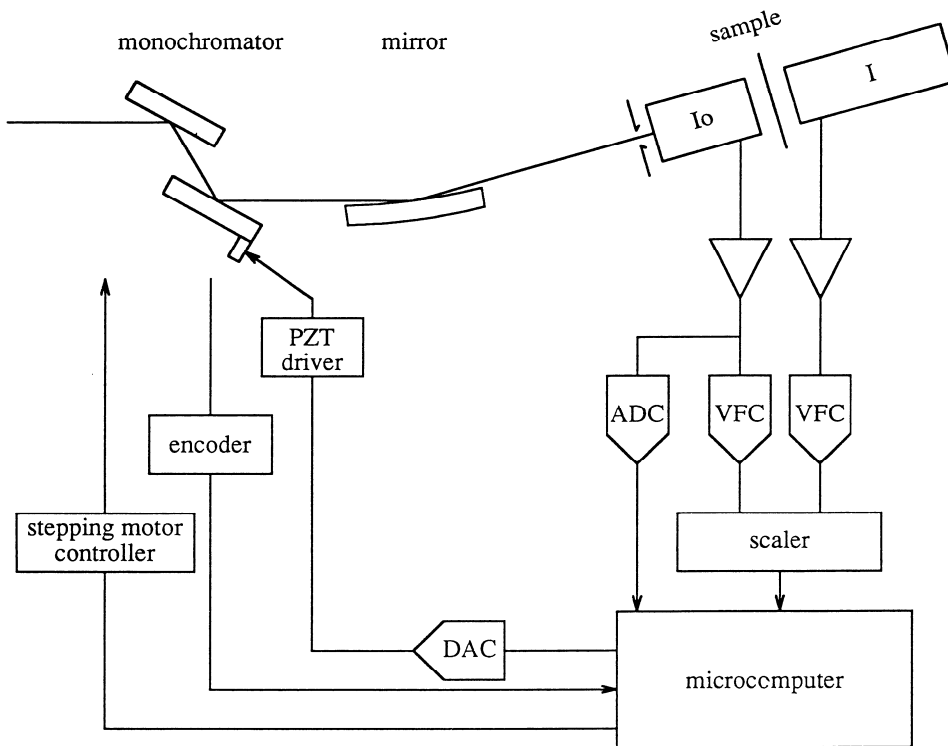


图 8.6-2 QXAFS

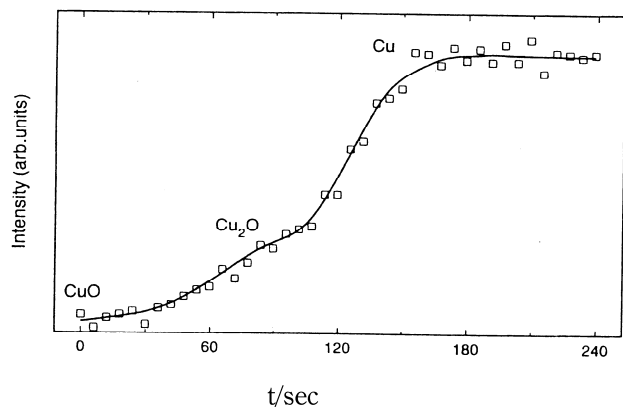
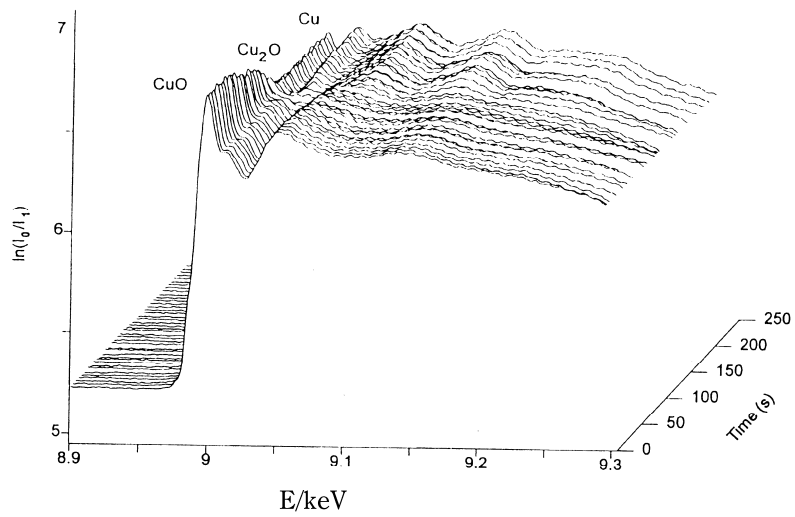


図 8.6-3 QXAFS の測定例