

応用講座2 XAFS

大阪女子大学理学部 渡辺 巖

1. はじめに

XAFSとは“X-ray Absorption Fine Structure”を省略したものである。日本語なら「X線吸収微細構造」となるが、測定実験の原理そのものは、化学実験室に通常備えられている可視・紫外領域の吸収スペクトル測定とまったく変わらない。単に測定波長領域がX線となっていることが異なるだけである。したがって、「X線吸収スペクトル」と言って何ら構わない。では、なぜ「…微細構造」などと仰々しい言い方をするのであろうか。それは、吸収スペクトルの形状、特に吸光度の微小な波打ちとかスペクトル・ピークの形が、試料中の注目する原子の幾何構造（結合距離、化学結合の数 = 配位数、結合の対称性など）を直接的に表現していることが多いからである。その点、可視・紫外領域の吸収スペクトルは幅広い吸収バンドやピークを与えるだけで、それから試料の構造を議論するのはとても困難である。

2. X線の物質による吸収

試料物質に照射されたX線は、試料と何らかの相互作用を行って試料を透過できない場合もあれば、試料を透過する場合もある。図1に示す様に相互作用にはいくつか異なったものが存在し、それぞれに試料との相互作用の強さが違う。その中で、X線の透過率はその波長に強く依存する相互作用がある。それは、蛍光X線や光電子、オージェ電子の放出を伴う「光吸収」過程である。

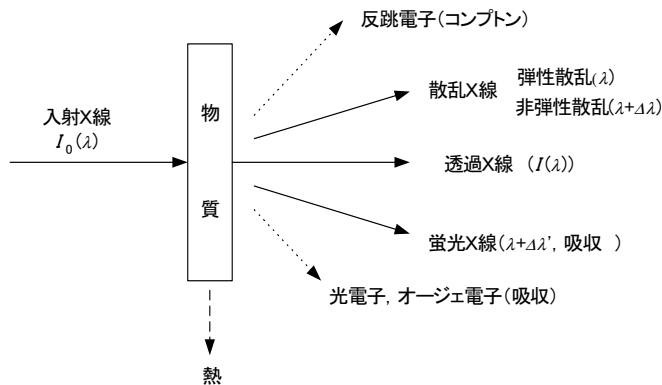


図1 X線と物質間の相互作用 (文献1より)

入射X線の波長 λ を変えながら透過X線の強度 $I(\lambda)$ を測定すると、X線の吸収スペクトルが得られる。これを我々は、吸光度 $\mu(\lambda)$ として図に描く。

$$\mu(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$$

式(1)

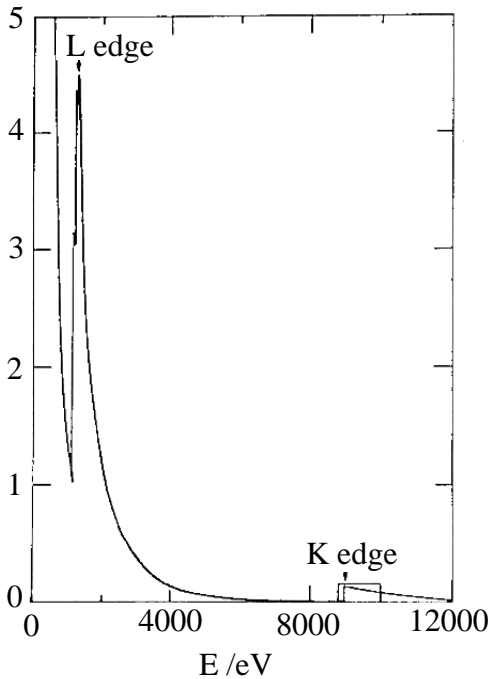


図2 金属銅箔の広エネルギー領域吸収スペクトル

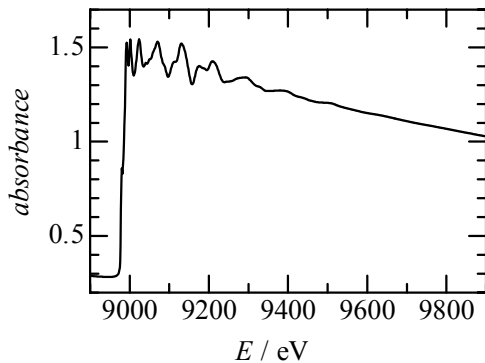


図3 金属銅のK端X線吸収スペクトル

例として、金属銅の吸収スペクトルを図2に示す。図の縦軸が $\mu(\lambda)$ であり、横軸がX線の波長（エネルギーに換算したもの）である。

この図を広い範囲でながめると、X線のエネルギーが増加するにつれ、吸光度が単調に減少していることが分かる。しかし、この図の範囲で吸収が急に立ち上がっている場所が2ヶ所ある。始めは、L edge と書かれており、第二のものにはK edge と書かれている。この様にX線のエネルギーが少し変化しただけで大きく吸光度が変化する領域でのスペクトルを扱うのがXAFSである。L edge は、Cu原子

の2s, 2p電子を励起するのに必要なエネルギー位置にあり、丁度このエネルギーのX線がこれらの電子を励起して試料に吸収されるために生じる。K edge は1s電子の励起によって生じる。Cu L端では吸収が非常に強く、試料の厚みを余程薄くしないとスペクトル測定ができないが、K端は数 μm 程度の厚さで透過スペクトルの測定ができる。図2のK端部分を拡大したものが図3である。吸収の立ち上がりした後、細かいスペクトル構造が沢山存在していることが分る。

3. XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)

吸収の立ち上がりエネルギー (E_0) は、吸収原子の価数によって変化することが知られているから、試料中の特定の元素の酸化数が簡単に分る。図4には例としてMnの酸化数が2価、3価、4

価、7価である4種の試料の吸収端付近のスペクトル例を示した。全てのスペクトルの同じエネルギー位置に縦線を示してあるから、酸化数が大きくなるに連れて吸収の立ち上がりが高いエネルギー方向（右へ）移動していることが分かるであろう。また、 KMnO_4 のスペクトルには、吸収端より低エネルギーに強く鋭いピーク（pre-edge peak）があるが、これは MnO_4 錯体が四面体配置を取るときに特徴的なもので、これを見ただけで錯体の対称性が判断できる。乾電池や充電電池には、マンガン酸化物がよく使用されているが、その Mn の充放電に伴う酸化数の変化を追跡するために、この XANES スペクトルが頻繁に使用されている。

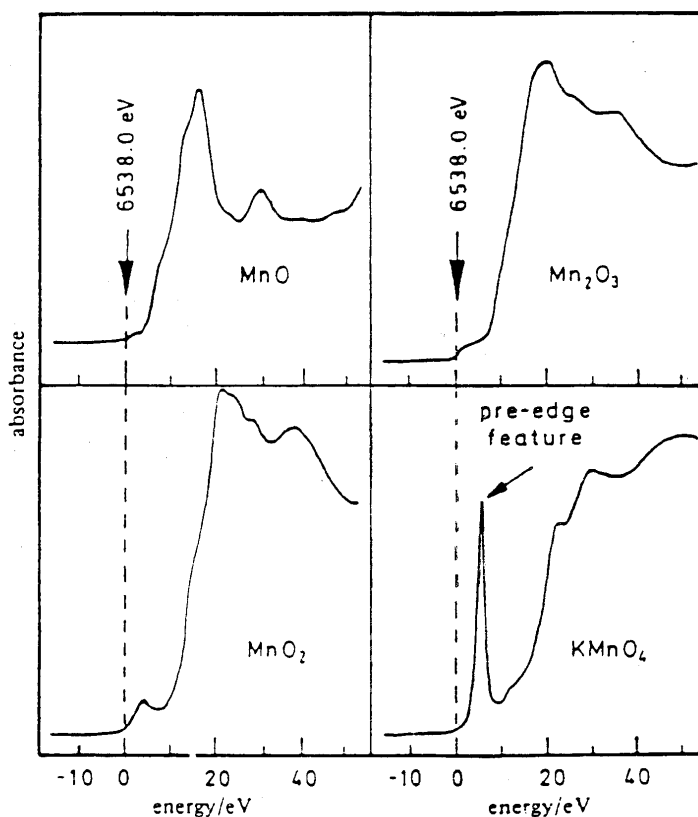


図4 種々の酸化数のマンガン錯体の XANES スペクトル
(文献 2 より)

4. EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

XANES から試料の定性的な情報が得られるのに対し、吸収端より数十 eV より大きなエネルギー領域、図 3 の大部分を占める領域、での吸収スペクトルの微細な波打ち、吸収強度の微妙な変動を解析すると、注目する原子から隣接する原子までの距離を具体的に知ることができる。それには、なぜこのような吸収強度の波打ちが起こるのかを知らなければならない。図 5 は、 Fe^{3+} イオン水溶液の吸収スペクトルである。スペクトルの吸収端 ($E_0=7100\text{eV}$) において急に吸収強度が増大するのは、このエネルギーが、丁度、Fe 1s 軌道電子をイオン化するのに必要なエネルギーであるからで、これより大きなエネルギー E を持つ X 線が試料原子に吸収された場合、余分なエネルギー、 $E-E_0$ は電子に与えられ、飛び出した電子（光電子）の運動エネルギーとなる。図 5 の光電子のエネルギーと書いた軸にこの ($E-E_0$) を示す。この運動する電子は、de Broglie の示した波動としての性格も

持ち、その波数 (k 、波長の逆数であり、1周期を 2π ラジアンとして表現したもの) は次式で表される。

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

(図5には波長そのものを示している。) 以後の詳細は教科書に譲るとして、この式によれば吸収

されるX線のエネルギー E が変化するに連れて飛び出す光電子の波長・波数が変化する。

図5の光電子の波長軸によれば、その波長がまさに原子間の結合距離と同じオーダーであることが示されている。さて、この光電子は、吸収原子Aから飛び出し

た後、隣接する原子Bに当たって散乱される。その散

乱波の一部は元の吸収原子Aに戻ってくるが、その時に、A - B 間の距離 (r) の往復距離 ($2r$) が光電子の波長の整数倍になれば、定在波が立つ。この時、吸収強度が大となる。

逆に半整数倍の時に往復の波は打ち消しあって吸収強度は小となる。

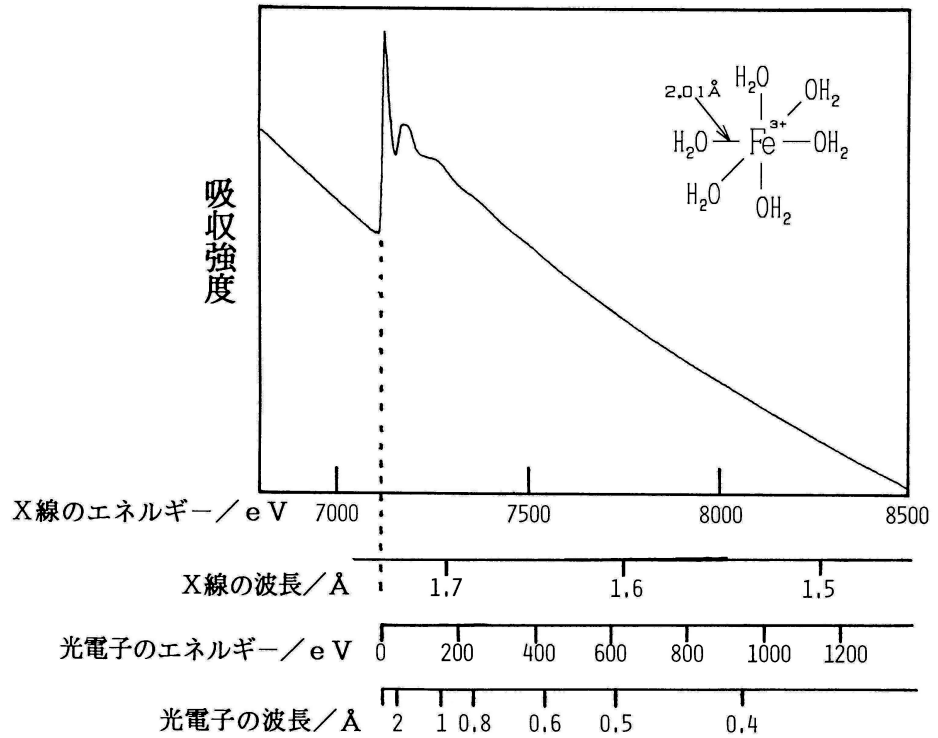


図5 X線の吸収時に関与する光電子のエネルギー、光電子波の波長 (試料は 2.01 Å の結合距離に酸素原子を配位させている Fe³⁺イオン)

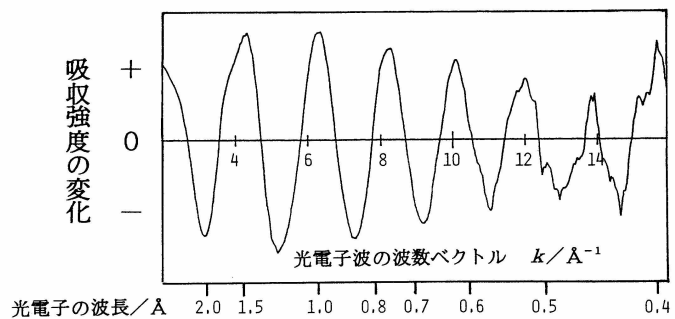


図6 光電子の波数あるいは波長に対する吸収の変化を抜き出し拡大したもの(試料は図5のもの)

この吸収強度の変動は $\sin(2kr)$ で表現できる。図 5 の吸収強度の変動のみを抽出すると(さらに振動振幅が小さくなる高いエネルギー領域部分を k^3 を掛けて拡大してやると)図 6 が得られる。図にある吸収強度の波打ちは、この様にして生じるのであるが、この現象が理解できてしまえば、実測のスペクトルを解析して隣接原子までの距離を知ることができることとなる。この EXAFS 解析に用いられる基本公式はつぎのものである。

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i}{k r_i^2} f_i(k) \exp(-2\sigma_i^2 k^2 - 2r_i/\lambda) S_0^2(k) \sin(2kr_i + \phi_i(k)) \quad \text{式(3)}$$

ここで、 $\chi(k)$ は吸収強度の変動量、 N_i は X 線の吸収原子から見て距離 r_i にある i 原子の数、 f_i は散乱原子から光電子波が後方散乱する確率であり、これは散乱原子の種類に依存すると共に k に依存する。 σ は原子間距離 r のゆらぎであり原子間結合の強さや温度に依存する。式(3)中での λ は光電子の試料中での平均自由行程であって試料の密度や k に依存するが簡単な関数で近似されることが多い。 S_0 は X 線の吸収のうち EXAFS 振動構造を生じない過程によるものの寄与を除くファクターであるが、かなり 1 に近いものである。最後の ϕ は光電子波が吸収原子と散乱原子で散乱する時に

位相ずれを起こすことを取り入れるためのものであり、これはこれらの原子の種類と k に依存する。

錯体のおおよその構造を知るには図 6 の横軸 k について、フーリエ変換を行えばよい。図 7 にそれを示すが、約 2 Å に強いピークが現れている。これは Fe-O 原子間距離に対応している。

式(3)で分かるように、EXAFS $\chi(k)$ スペクトルは多くの因子に依存した形状をしている。そこで実測スペクトルと最も良い一致を与える因子の値を求めることができれば試料中の注目する原子周辺の構造、配位原子までの距離、配位数などを決定できる。これが EXAFS 構造解析である。

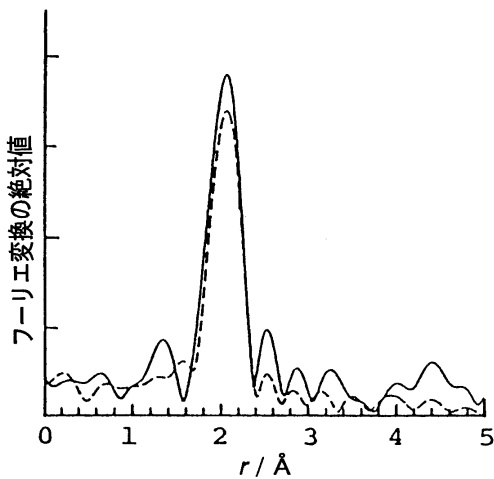


図7 Fe³⁺イオン水溶液 EXAFS フーリエ変換図

5. XAFS 解析法の特徴

X 線は、物質の透過能が高いため通常不透明であるとみなされる試料を外部から非破壊で分析可能である。これは、加熱装置、加圧装置などを用いて種々の雰囲気中・環境下で測定を行うこと

を容易にするし、触媒等の担体に薄く分散して存在する触媒活性物質の構造解析には威力を発揮する。電池については活物質に電池作用を行わせながら同時に解析することができる。試料の構造情報を得るのに（結晶回折法の様に）長周期構造を利用していないので、非晶質、液体、さらには気体状態の試料についても構造解析を行うことが可能である。X線の特性吸収エネルギーは元素毎に固有のものであるため、種々の元素の混合物となっている試料（例えば合金）であっても、試料中の特定の元素に注目した局所構造解析を行うことができる。上に列挙した特徴によって XAFS 解析法は、電子部品から金属含有酵素・生化学物質、溶液化学から地球科学、高分子合成触媒、工場・自動車排気ガス浄化触媒から産業廃棄物・焼却炉灰・汚泥などなど種々の物質について研究するために、なくてはならないものとなっている。

6. SPring-8 における研究例

XAFS は物理・化学における多くの基礎科学的研究に利用されているが、ここでは、我々の日常生活に関連した分野で使用されている例を紹介しよう。

図 8、9 は、自動車の排気ガスの浄化のための触媒研究で得られた EXAFS のフーリエ変換図である。CeO₂ 触媒に ZrO₂ を加えると触媒活性がより長期間に渡って持続するのであるが、その理由を知るために、Ce K 端と Zr K 端 EXAFS を測定したものである。測定された試料は調製法の異なる 3 種であり、CZ55-1<-2<-3 の順に触媒活性が高くなるものである。実は Ce K X 線のエネルギーは非常に高く、これの測定が容易に実施できることは他の施設と比較した時の SPring-8 の特徴の一つである。図 8 の Ce-Ce ないし Ce-Zr 間距離に対応するピークが触媒活性の高い物ほど不明瞭になり、ピークが 2 成分に分かれている様子が見られる。

一方、図 9 を見ると Zr-O 距離や Zr-Zr 距離に対応する

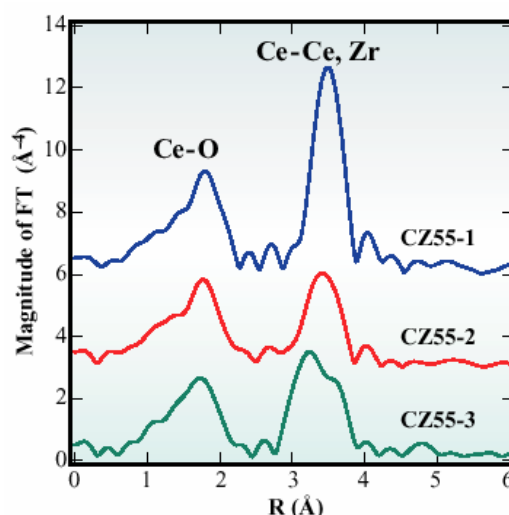


図8 CeO₂-ZrO₂触媒の Ce K 端 EXAFS
(文献 3 より)

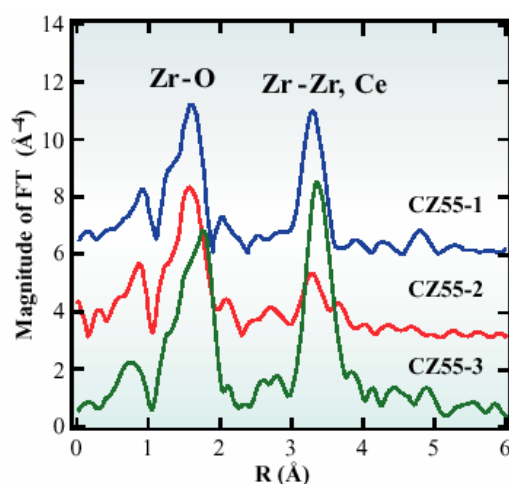


図9 CeO₂-ZrO₂触媒の Zr K 端 EXAFS
(文献 3 より)

ピークの位置、高さが試料によって大きく変化していることが分かる。これらの結果から、CZ55-1はCeO₂とZrO₂がそれぞれ分離して存在し、CZ55-2は不均一な混合状態、そして最も活性の高いCZ55-3はCeO₂とZrO₂が原子レベルで均一に分散していることが結論された。実用的で高性能な材料を設計し調製するための指針がこの様にして得られたのである。

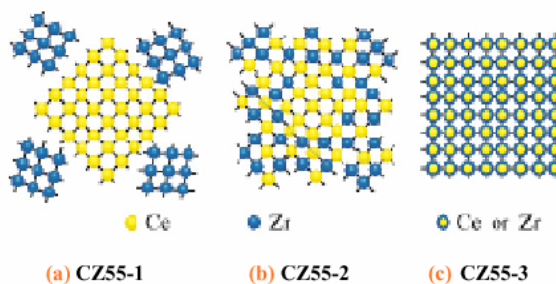


図10 CeO₂-ZrO₂触媒における構造モデル

(文献3より)

つぎの例は電気自動車開発を視野に入れた2次電池の開発に関するものである。ケータイ電話やノートパソコンなどに盛んに利用されているLiイオンバッテリーには、Li⁺イオンの吸着脱着が繰り返し効率よく行える物質が用いられている。しかし、よく知られているように、電池の充放電を繰り返すと、この吸着・脱着は効率が落ちてくる。電池は密封されていて物質の損失が起こらないにもかかわらずである。したがって、これは電池材料物質の構造が充放電の繰り返しによって変化するためであるに違いない。図11は電池に使用されているLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂中のNi K端XANESスペクトルを電池を分解せずに測定したものである。充電するとLi⁺イオンがこの材料から抜け出て、その代わりにNiが酸化される様子が分かる。吸収の立ち上がり

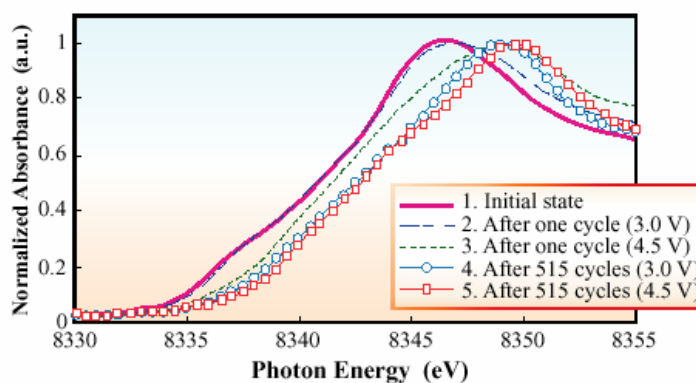


図11 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂中のNi K端XANESスペクトル

(文献4より)

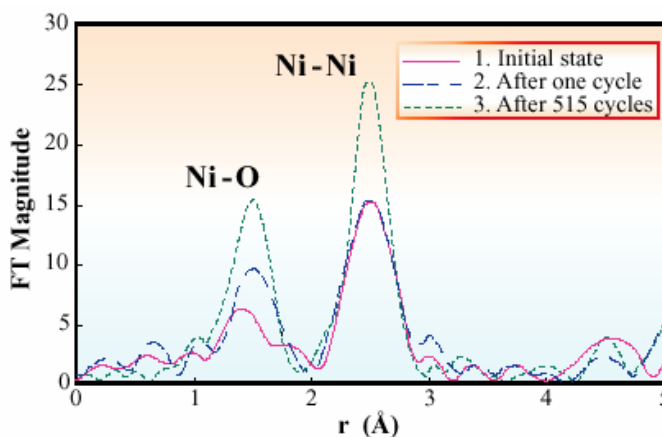


図12 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂中のNi K端EXAFSフーリエ変換図

(文献4より)

エネルギーが高エネルギー側にシフトしているからである。しかし、多数回の充放電の後では、もはやNiの価数が変化しなくなっている(カーブ4、5)。NiのEXAFSフーリエ変換スペクトルを

見ると(図12)初期のものはNi-O間結合に相当するピークが非常に小さいものが、充電池の機能を失ったものはこのピークが鋭く高くなっている。これらの結果は、Niが充放電に伴ってNi³⁺(配位構造が歪んだ八面体)Ni⁴⁺(対称性のよい八面体)の構造変化を繰り返さなければならぬものが、Ni⁴⁺の形状に安定化してしまうことを意味している。したがって寿命の長い電池の開発には歪んだ八面体構造であるNi³⁺に容易に戻ることができる構造や反応機構を持つ材料を探せばよいこととなる。XAFS解析を行いながら材料開発を進めることができれば開発プロセスの効率が格段に上がるであろう。

引用文献

- 1) X線吸収微細構造—XAFSの測定と解析、宇田川康夫編、学会出版センター(1993).
- 2) N. M. Brown, J. B. McMonegle, G. N. Greaves, J. Chem Soc. Faraday Trans. 80, 589 (1984).
- 3) Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, SPring-8 Research Frontiers, 46 (1999/2000).
- 4) T. Nonaka, SPring-8 Research Frontiers, 83 (1999/2000).