

実習 XAFS ビームライン：BL19B2

所属 (財) 高輝度光科学研究センター 氏名 本間 徹生

はじめに -XAFS って何?-

XAFS の測定実習をするにあたって、まず XAFS とは何か？ということについて簡単に説明します。

XAFS は X-ray Absorption Fine Structure の頭文字をとったもので日本語にすると X 線吸収微細構造となります。その意味はまさにその名の通りで、物質の X 線吸収における波長（エネルギー）依存性において微細な構造が出現することに由来しています。

始めに X 線吸収微細構造についてももう少し詳しく説明してみたいと思います。X 線は光（可視光線）と同様に電磁波の一種です。つまり空間を波として伝わっていきます。このときの波の波長が、数 $10 \sim 0.1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 程度のものが X 線です。電磁波は、物質を通過する際に物質を構成する原子核や電子と相互作用してそのエネルギーを失い吸収されます。X 線も同様に物質によって吸収されますが、吸収量は X 線のエネルギーによって変化します。そこで物質に入射する X 線の強度を $I_0(E)$ 、透過してくる X 線強度を $I_1(E)$ とすると、X 線吸収の X 線エネルギーに対する変化は、吸光度 $\mu(E) = \ln(I_0(E)/I_1(E))$ と表されます。吸収のエネルギー依存性（吸収スペクトル）は、 EuCl_2 を例にとると図 1 のようになります。この例は、今回の実習と関係があります。詳しくは、実習で説明致します。このスペクトルで、吸収が大きく変化するところを吸収端と呼びます。吸収端における急激な変化は、物質を構成する原子の内殻電子が X 線を吸収してエネルギーの高い準位に移ることに対応して吸収が急激に変化することに起因するので、吸収端のエネルギーは元素ごとにほぼ決まった値になります。後で具体例を紹介しますが、この特長によって物質の構造について元素選択的に調べる事が可能となります。また、吸収端近傍から高エネルギー側に微細な構造が現れます。つまり、この微細な構造を測定する手法が XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)です。

では、XAFS 測定で何がわかるのでしょうか？ ここで XAFS は、吸収端近傍と吸収端から数 10eV 以上の領域とでその微細構造の起源が異なることから、前者を XANES (X-ray Absorption Near Edge

Structure) 、後者を EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と分けて呼んでいます。

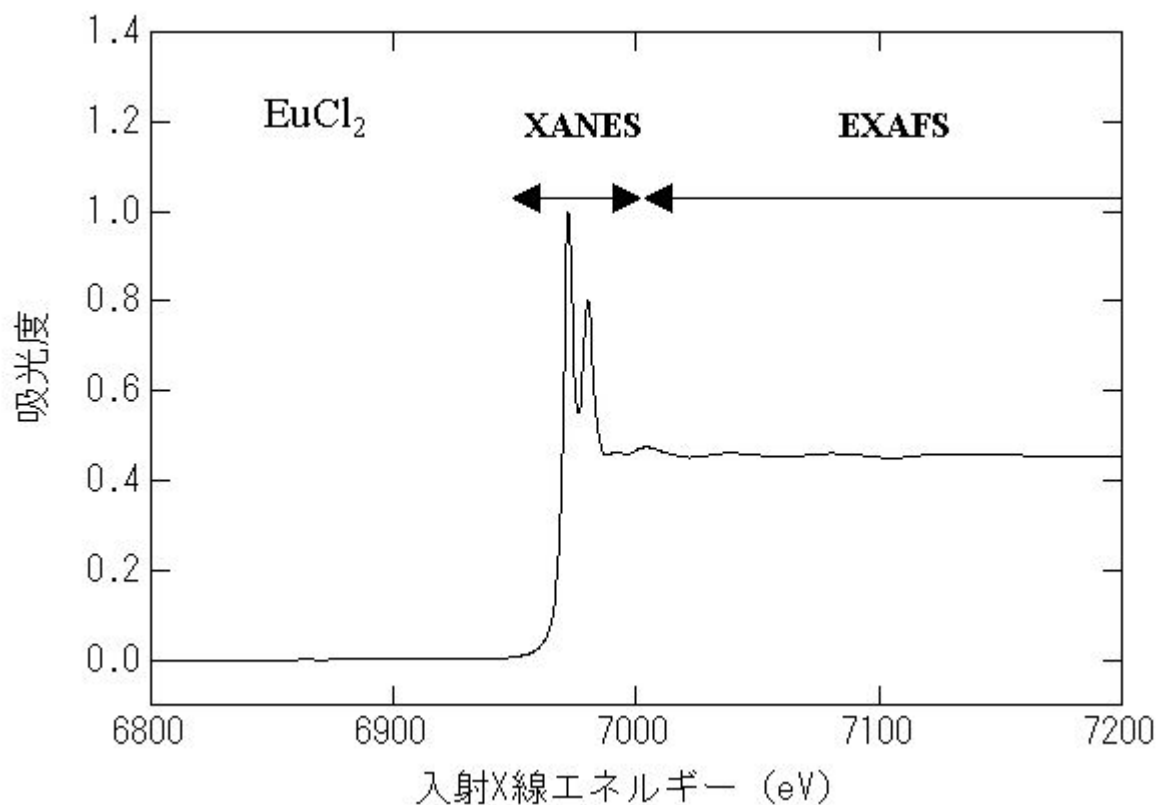


図1 EuCl₂の吸収スペクトル

EXAFS 領域についての説明から始めます。吸収スペクトルを見ると微細な振動構造を示すことがわかります。この振動構造を示す原因を考えてみます。原子が X 線を吸収して内殻電子が励起され光電子として原子の束縛から逃れ周囲に波として伝わっていきます。その波は、周辺の原子によって散乱されもとの波と干渉を起こします。その干渉の結果として電子の遷移確率が変化（変調される）し、振動構造が現れることになります。つまり、EXAFS は X 線を吸収する原子を中心とした周囲の環境を反映したもので、必ずしも結晶のように周期的な構造をとらない液体や分子のような物質においても観測されます。この EXAFS 振動を解析すると、ある原子を中心とした周囲の原子の数、原子の種類、原子間距離といった局所的な構造に関する情報が得られます。この現象は、量子力学的なもので理論

的に説明することは簡単ではありません。興味のある方は、教科書（例えば、「X 線吸収微細構造 XAFS の測定と解析」宇田川康夫編）を参考にして下さい。

次ぎに、XANES 領域について説明します。この領域は吸収端近傍ですから、X 線の原子による吸収によって内殻電子が原子のよりエネルギーの高い電子で占有されていない束縛状態もしくはイオン化状態より上の連続的な状態へ遷移する過程から生じています。つまり、X 線吸収原子の電子状態を反映していることから、その原子の電子状態（価数など）に関する情報が得られます。

XAFS 測定は物質科学の分野で話題のフラーレンやクラスレートの研究に用いられる一方、DVD 媒体材料開発や焼却灰中の重金属などの生活に身近なものにも用いられています。その他に具体的な例を実習において紹介したいと思います。

XAFS の測定方法について

ここで、今回実習で行う XAFS の測定方法について簡単に説明することにします。XAFS の測定方法には試料の状態（形状、目的元素の濃度など）に応じて、透過法、蛍光法、転換電子収量法などがありますが、今回は最も基本的な透過法による測定とデータ解析手順について実習して頂く予定です。そこで、以下の説明は透過法によるものです。他の測定方法については、紹介しました教科書等の文献をご参照下さい。

吸収スペクトルの測定は、X 線が試料に入射する前の強度 I_0 と試料透過後の強度 I_1 を測定し、上述の式から吸収のエネルギー依存性を計算するだけです。ですから、測定に必要なものは X 線光源と試料と検出器とそれに付随するエレクトロニクスのみです。X 線光源として今回の実習で利用するのは、偏向電磁石によって電子の軌道が曲げられその接線方向に放出される放射光を利用します。その光は広範囲のエネルギーを持った白色光なので、分光器を使って単色化して使用することになります。検出器としては、電離箱（イオンチャンバー）を使用します。電離箱は平行平板の電極間に入射した X 線が、電極間に入れられたガスを電離することを利用しています。ガスは使用するエネルギーによってヘリウム、窒素、アルゴン、クリプトンなどのガスまたはそれらの混合ガスを使用します。電離箱は、エネルギー分解能は全くないため、使用する際には入射 X 線の高次光や散乱 X 線が入らないよう

に気をつける必要があります。分光器から出てくる X 線の高次光は、ミラー（Pt コーティングミラーを使用）に適切な角度で X 線を入射することによってカットすることが出来ます。ところで、測定で最も重要なことは何かというと、適切な試料を準備することです。透過法による試料は、適切な吸収量にするために試料の厚みを調整する必要があります。また、試料の厚みにムラがあるとノイズのもとになるため一様な厚みになるようにしなければなりません。重要なことですが、今回の実習では試料調整を行う時間がないので、試料調整の方法に関しては、別の機会にしたいと思います。興味のある方は、先に紹介した教科書に詳しく書かれていますので是非ご参照下さい。この実習での測定試料はこちらで事前に準備したものを使用します。

測定の実際

実際に実習を行うビームライン BL19B2 の第一ハッチ内に設置された XAFS 測定システムの写真を見て頂きます。主に上流から入射 X 線を整形するための 4 象限スリット、 I_0 モニター用のイオンチャンバー、試料位置調整用各種ステージ、 I_1 モニター用のイオンチャンバー、ビーム位置確認用レーザーが設置されています。

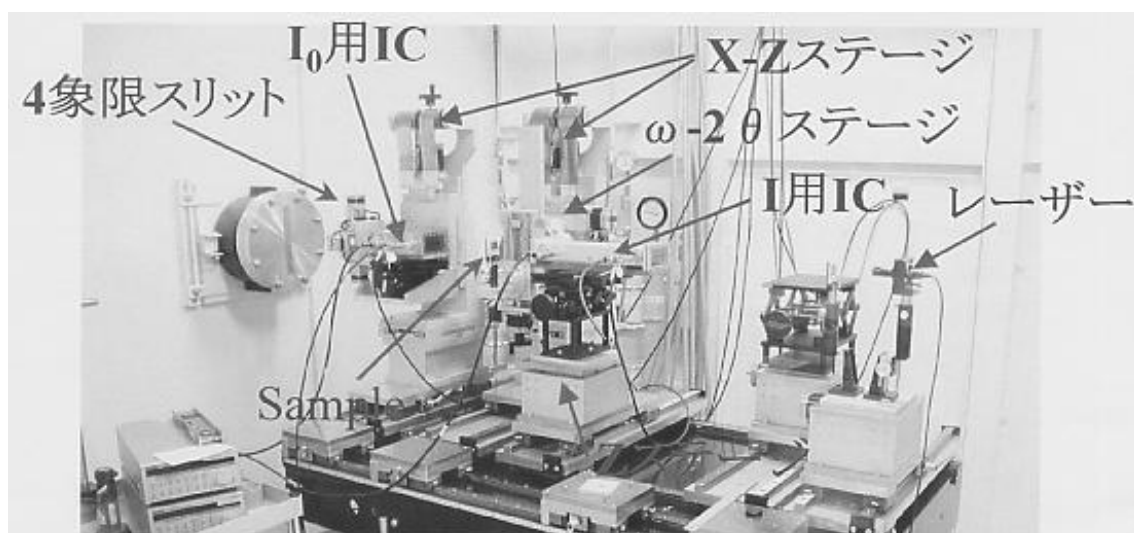
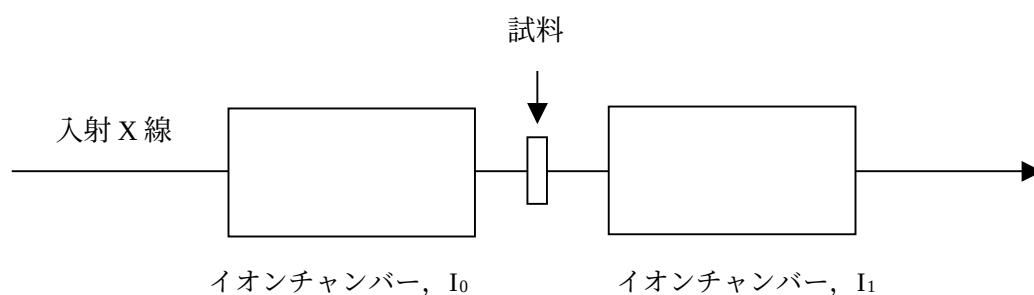


写真 BL19B2 第一ハッチ XAFS 測定システム

これらの機器のほとんどがパソコンから制御できるようになっています。目的のエネルギーに分光器を調整するところから XAFS 測定系の位置調整までを自動で行います。調整時間は通常 1 時間程度かかります。そこで今回は時間の節約のため、実習前に装置調整は完了しています。

透過法による XAFS 測定システムは、以下のような簡単な略図になります。



$$\mu(E) = \ln(I_0(E)/I_1(E))$$

測定の前に、目的元素の吸収端エネルギーに光学系の調整をします。まず、使用するエネルギーになるように分光器の結晶の角度を調整し、カットしたいエネルギーに合わせてミラーの角度と位置を調整します。その後、ミラーから反射された X 線の位置にスリット、試料、検出器の中心位置があうように調整します。この光学系および XAFS 測定系の調整後、イオンチャンバーに適切なガスを流します。 I_0 、 I_1 の検出効率がそれぞれ約 20%、約 90%となることを目安にガスを選定します。イオンチャンバー内のガスが完全に置換されてから試料をセットします。このときレーザーが光軸と一致するように調整しておき、そのレーザーを使用して試料の中心に X 線があたるように位置を調整します。これで、測定の準備は終了です。測定は、制御用パソコンのアプリケーションによって分光結晶の角度を変えながら、つまり入射 X 線のエネルギーを変えながら I_0 と I_1 の X 線強度を測定し、略図中の式によって吸収のエネルギー依存性を計算することになります。

測定結果の具体例を以下に示します。ここでは、実習で測定する蛍光体の参照試料として用意した EuCl_2 (Eu: +2 価) と EuCl_3 (Eu: +3 価) の吸収スペクトルを図 2 に示します。

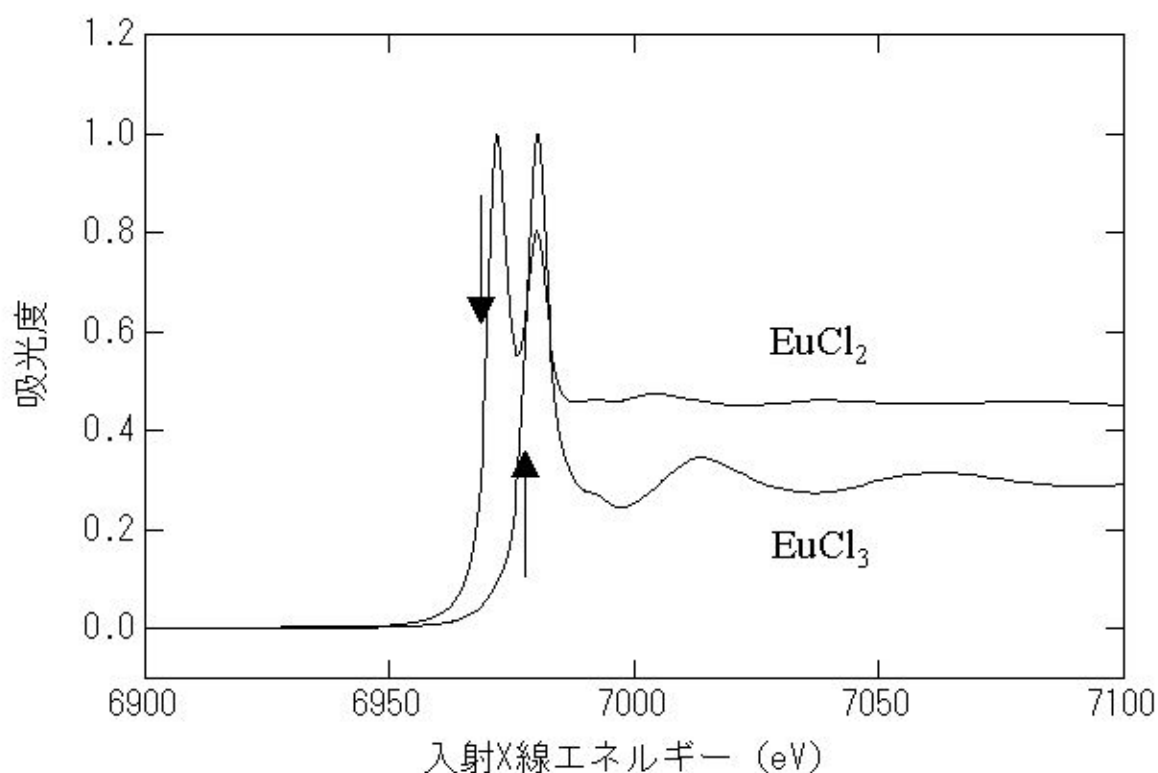


図2 EuCl_2 と EuCl_3 の吸収スペクトル

ここで、 EuCl_2 と EuCl_3 とで異なる点を上げてみよう。まず第一に、吸収の立ち上がり（吸収端：図中の矢印）のエネルギーが約 10eV ほど EuCl_2 より EuCl_3 の方が高く、また、 EuCl_2 では XANES 領域に大きなピークが二つあります。 EuCl_3 では EuCl_2 の高エネルギー側のピーク位置と同じエネルギー位置でピーク構造を示しています。これらは Eu の電子状態（主に価数）の違いを反映したものです。特にこの立ち上がりの違いは、化学シフト (Chemical shift) と呼ばれています。この化学シフトは、価数の違いつまり最外殻電子の個数の違いが内殻電子のエネルギー準位にわずかな変化を及ぼし、その結果として吸収端のエネルギーが変化することになります。また、吸収端直上のピーク構造は、Eu がそれぞれ +2 価と +3 価の価数状態にあることに対応しています。つまり Eu 化合物の価数状態を知りたければ、XAFS 測定によって得られる XANES 領域の振る舞いからその価数を推測することが出来ます。ところで、EXAFS 領域の振動の周期構造等が異なっているように見えるのは、Eu を中心とした周辺の Cl の配置や距離が異なることに起因しています。EXAFS 領域の解析については、今回の実

習では省きます。上述の教科書をご参照下さい。

実習では、プラズマディスプレイパネル(PDP)用の青色蛍光体として使用されている蛍光体(BAM： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)の X 線照射による劣化をその XANES の振る舞いから考察しましょう。

最後に

今年度下期に、試料調整と XAFS 測定の実習を行う研修会を計画しています。更に詳しく知りたいという方は、是非御参加下さい。開催日時等は後日 SPring-8 のホームページに掲載されます。