

放射光を使って 原子間の距離を測る

X線吸収スペクトルに現れる 原子間距離情報

X線は物質内部に深く侵入し、電子と作用することで、原子間の距離や原子どうしの結びつきについての情報をもたらします。この情報から、私たちは物性(物の性質)の予測や新しい物質の開発につながるヒントを手にすることができます。

図1に示すスペクトルは、銅の薄膜にX線を照射し、そのエネルギーを連続的に変化させながら吸収されたエネルギーの割合を測ったものです。鋭いピークの立上がり、それに続くなだらかなスペクトル構造は、X線が銅原子の最も内側を回るK殻(1s軌道)電子と衝突してエネルギーを失ったことによるものです。立上がり(「吸収端」と呼ばれます。)付近を拡大すると新たなスペクトル構造が見えてきます。これはXANES(ゼーンズ、X線近吸収端構造)と呼ばれ、銅のK殻電子がX線を吸って空いている軌道(非占有軌道)へもち上げられたことによるものです。非占有軌道の様子は、X線吸収原子の酸化状態やまわりにある原子と結合するときの電子状態を反映し、電気伝導や磁気的性質とも深く関わっています。このため、XANESは物質によって異なり、「物質の指紋」とみなされます。

一方、吸収端から~9600 eVにかけての振動構造はEXAFS(エグザフス、広域X線吸収微細構造)と呼ばれます。これは図2で見られるように、X線吸収原子から発生した光電子の波と近接原子で散乱される光電子の波が、波長の長さによって打ち消しあったり強めあったりすることから、X線吸収スペクトルに振動構造となって現れるものです。この構造をコンピュータ解析することで、X線吸収原子からそのまわりにある銅原子までの距離やその個数(配位数)を決めることができます。

XANESとEXAFSをまとめてXAFS(ザフス、X線吸収微細構造)と呼びます。XAFSは、X線

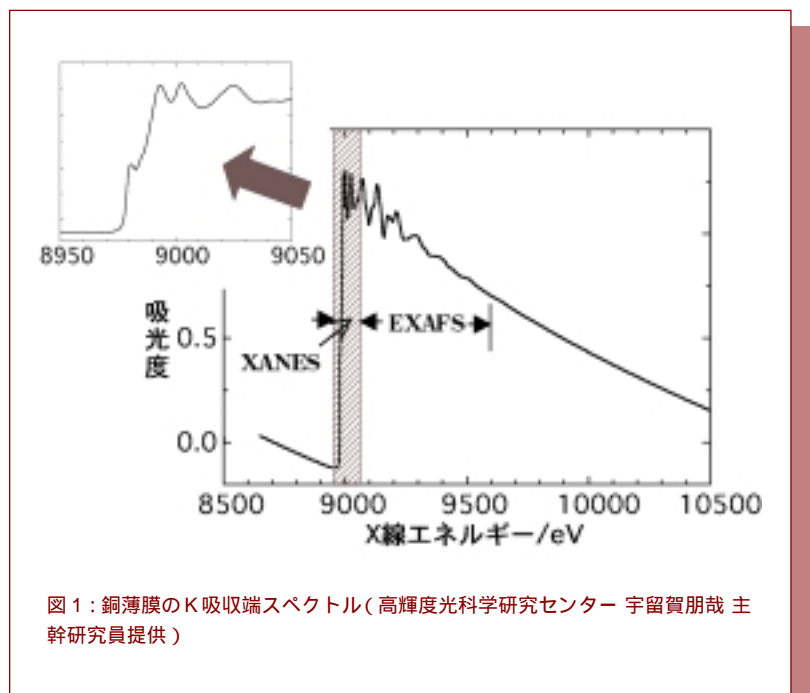


図1: 銅薄膜のK吸収端スペクトル(高輝度光科学研究センター 宇留賀朋哉 主幹研究員提供)

~光の丘から~ Spring-8 テクノ

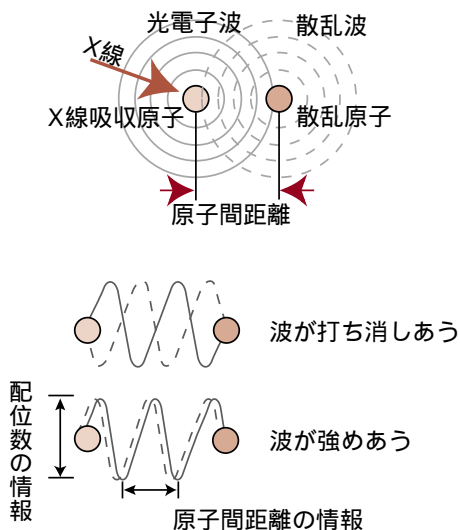


図2：光電子波が散乱波と干渉する様子。散乱されてX線吸収原子に戻る波が、もとの光電子波と干渉してEXAFSの振動構造を与えます。X線吸収原子から発生した光電子の波と近接原子で散乱される光電子の波が、波長の長さによって打ち消しあったり強めあったりします。これによりX線吸収スペクトルの強度が変動し、変動の周期から原子間距離を、変動の大きさから配位数を知ることができます。

エネルギーを元素固有の結合エネルギーと一致させ、共鳴的に吸収させることで可能となる放射光ならではの実験技術です。次に、EXAFSによる研究例を紹介します。

次世代燃料電池材料の高温安定構造

環境にやさしいクリーンなエネルギー源として、燃料電池が大変注目されています。この電池では、化学反応のエネルギーを直接電気エネルギーとしてとりだします。家庭用、自動車用、携帯電話用などをめざして開発が進められていますが、実用までには多くの技術的な問題が残されています。固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、利用できる燃料の多様性と高効率でシンプルな発電システムの構成が可能なることから、世界中の電

気・電力会社がきそって開発に取り組んでいます。

SOFCは水の電気分解とは逆に、電池内部で水素を酸素と電気化学的に反応させて電気エネルギーをつくります（図3）。空気極では空気中の酸素がイオン化し、電解質中を燃料極に向かって移動します。燃料極では酸化物イオンと水素ガスが反応して水を生じます。このさいに、外部回路へ電気エネルギーがとりだされます。発電時のSOFCは1000にもなります。このため、電極にはこのような高温でも安定に動作する材料を使わなければなりません。酸化セラミックスの一つ、ランタンストロンチウム・マンガンナイト(La, Sr)MnO₃は、高温域でも安定な空気極材料として有望視されています。しかし、なぜ安定であるかはわかっていませんでした。安定性を理解するためには、結晶構造の変化を原子レベルで調べることが必要ですが、1000もの高温ガス中におかれた結晶の構造をさぐることは大変困難だったからです。

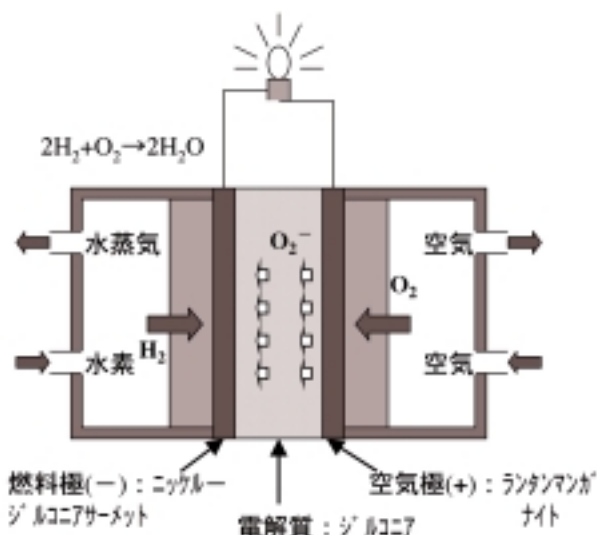


図3：固体酸化物形燃料電池(SOFC)の構造と発電のしくみ。空気極(+極)で取り入れた酸素を燃料極(-極)で水素ガスと反応させ、直接電気エネルギーをとりだします。発電時の電極部分は約1000になります。

SPring-8の放射光は、加熱装置を透過するほど強力な高エネルギー X線であるため、加熱中の試料の EXAFS 実験が可能です。また、ランタンのような重い元素の構造解析にも利用できます。電力中央研究所の山本融主任研究員らの研究グループは、産業界専用ビームライン(サンビーム、BL16B2)において、高温での EXAFS 実験に取り組み原子間距離を求めました。その結果、Mn - Mn、Sr - O、La - O 間距離の温度変化は(La, Sr)MnO₃の熱膨張率の変化と一致する、電気特性に関係する Mn - O 間距離は温度の影響を受けにくい、などが明らかになりました(図4)。また、結晶の骨格を形づくる MnO₆ ブロックは、高温になるほどひずみが小さくなって正八面体の構造に近づくこともわかりました(図5)。このことが、高温域での構造安定性をもたらすと考えられています。

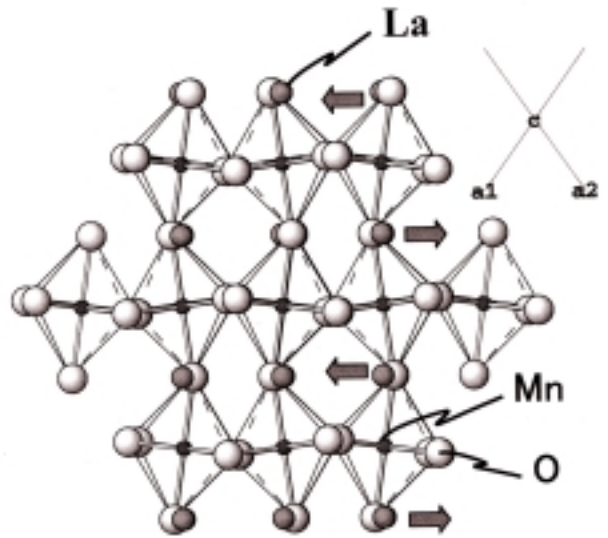


図5：結晶構造中の原子の位置関係。6個の酸素原子に囲まれたマンガン原子は、MnO₆八面体の構造をとります。高温では、これが正八面体構造に、また、Mn - O - Mnの並びが一直線に近づくことがわかりました(矢印は酸素原子が移動する方向。電力中央研究所 山本融 主任研究員提供)。

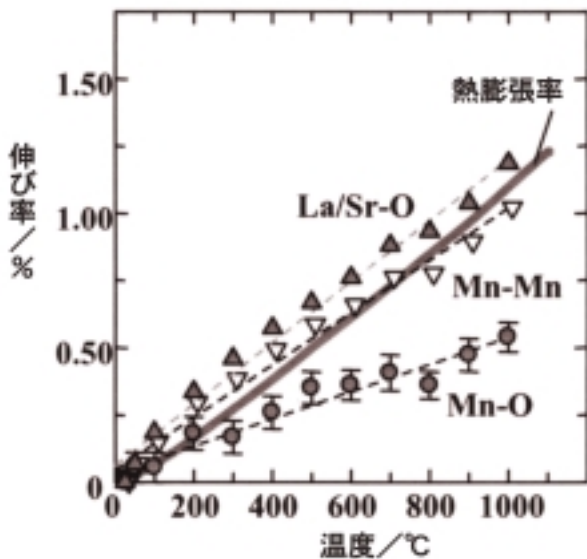


図4：La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃における原子間距離および熱膨張率の温度変化。Mn - Mn、Sr - O、La - O 間距離は、熱膨張率の変化と一致します。一方、Mn - O 間距離は変化量が小さく、温度の影響を受けにくいことがわかります(電力中央研究所 山本融 主任研究員提供)。

EXAFS によるあらたな挑戦

SPring-8では、放射光のすぐれた特性(高輝度、高強度、高エネルギー、高平行性など)を生かし、新しいXAFS研究に挑戦しています。その一つがDAFS(ダフス。Diffraction Anomalous Fine Structure)で、XAFSとX線回折法(XDS)を組み合わせた実験技術です。結晶に単色X線を照射すると、反射X線が多数の回折斑点(ラウエ・スポット)を作ります。各々のラウエ・スポットは、特定の結晶格子面から反射されたX線の集まりです。ここで、一つのラウエ・スポットのみでEXAFSスペクトルを測定すると、特定の結晶格子面にある近接原子どうしの距離が求められます。これまで、EXAFSスペクトルを測定できるほどのスポット強度が得られなかったため、DAFS実験を行うことは困難でした。SPring-8のような

高強度のX線を用いることで初めて可能になった技術です。

マイクロXAFSは、X線ビームを数 μm のサイズ(1 μm は1mmの1000分の1)にしぼって微粒子や微小領域をねらい、エネルギー走査を行う測定技術です。マイクロEXAFSでは、X線マイクロビームを試料上の同一場所にたもちつつ、

広いエネルギー範囲を走査しなければなりません。そのため、エネルギー走査に同期させて、X線集光系とX線分光器を調整する必要があります。とても難しい技術ですが、ナノマテリアルの研究には欠かせない手法で、超LSI、カーボンナノチューブなど、時代をリードする先進材料分野での応用が期待されています。

プラスワン講座

スペクトルから原子間距離を求める手順

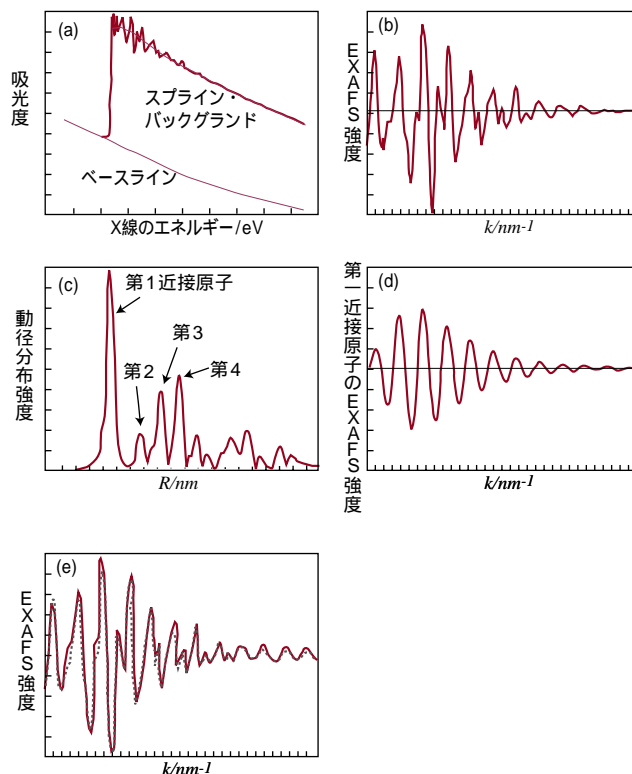
X線吸収原子のまわりの構造を決めるためには、フーリエ変換と呼ばれる数学的手法を用いて行います。

まず、X線吸収スペクトルから余分な信号を差し引いて、EXAFSによる信号のみを取り出します(図(a)、(b))。この操作のキ・ポイントは、 $E-E_0$ (E : 照射X線エネルギー、 E_0 : 吸収端エネルギー) から決まる図2

の光電子波の波長を、波数 k になおすことです。次に、フーリエ変換で波数 k を距離 R になおし、原子間距離の情報が得られるようにします。これによって、第1近接原子、第2近接原子、第3近接原子などは、図(c)に示す分布になります。ピークの高さからは、配位数についての情報が得られます。さらに、逆フーリエ変換という操作を行って、近接原子グループごとのEXAFS関数を取り出します(図(d))。最後に、全ての近接原子グループからの寄与をたし合わせて、EXAFS理論計算との照合を行います(フィッティング、図(e))。

理論計算では、原子間距離、配位数などを変数(構造パラメータ)として取り入れ、EXAFS関数の計算を進めます。この関数が、逆フーリエ変換によるEXAFS関数(図(e)の点線)によく一致するまで計算をくり返し、最適な構造パラメータの組み合わせを決めます。この解析によって、原子サイズの約100分の1の精度で原子間距離を決めることができます。

理論計算では、原子間距離、配位数などを変数(構造パラメータ)として取り入れ、EXAFS関数の計算を進めます。この関数が、逆フーリエ変換によるEXAFS関数(図(e)の点線)によく一致するまで計算をくり返し、最適な構造パラメータの組み合わせを決めます。この解析によって、原子サイズの約100分の1の精度で原子間距離を決めることができます。



EXAFS スペクトル解析の流れ (模式図)

- (a) X線吸収スペクトル
- (b) EXAFS 関数 (nmはナノメートル。1nmは1mmの100万分の1)
- (c) フーリエ変換して求めた動径分布関数(フーリエスペクトルとも呼ばれる)
- (d) 逆フーリエ変換して求めた第1近接原子のEXAFS関数
- (e) 理論計算によるEXAFS関数(実線)とのフィッティング