

## ◁海外情報▷

## BESSY 滞在記

広島大学理学部 横山 利彦

1991年10月下旬から1年4ヶ月の予定で、アレクサンダー・フォン・フンボルト財団の奨励研究員として、ベルリン自由大学のK. Baberschke教授のもとに厄介になっている。渡航の主な目的は、ベルリンの放射光施設BESSYにおける軟X線領域(2000 eV以下)のEXAFS (extended x-ray absorption fine structure, 広域X線吸収微細構造), 表面EXAFS, NEXAFS (near-edge x-ray absorption fine structure, 吸収端近傍X線吸収微細構造)に関する実験的研究である。

これまでの本誌の海外情報をいくつか読ませていただいたが、非常に立派なものばかりで、原稿書きを引受けてしまったことを後悔しているが、内容が非常に貧弱なことを御容赦いただいて、ありのままの滞在記を書いてみることにする。

ベルリンは、統一後、ドイツ連邦共和国の首都になり、人口でもドイツ最大の都市に膨張したが、市内は概ね閑静で広大な森(Grüne Wald)や湖(Wannsee)を近くに備え、日本の都市圏はもとよりヨーロッパの他の大都市と比べてみても自然は豊富である。ベルリン自由大学は旧西ベルリンのDahlem地区に点在し、非常に古い建物もあれば新しいものもある。学生の規模は6万人ということである。ふだんはここで予備実験や測定データの解析等を行い、BESSYのビームタイムがあればBESSYに通うという研究スタイルは、私が広島大学で行ってきたものと全く同一である。尤も、自由大学からBESSYまでは自転車で10分程度であるが、広島大学からフォトン・ファクトリーまでは自動車を使って一日仕事であるという大きな違

いはあるが。測定チェンバー等は工具に至るまで全て持ち込みになっている。

BESSYは通常0.8 GeVで運転され、初期電流値は400~800 mAである。寿命は300 mA時で3~4時間程度と大変短く、そのため3時間毎程度に入射が行われる。これが測定のスタイルを著しく制約していることはいうまでもない。1992年は、通常のビームタイムが28週間(月曜~金曜)、シングルバンチ運転(電流値は60~30 mA程度)が4週、リソグラフィー用のビームタイムが8週の予定になっている。各ビームタイムの割り当ては昨年うちに全て決定されている。毎日の運転時間は、概ね朝8時から早朝の4時くらいまでで、夜10時半ごろ最後の入射が行われる。ビームラインは直入射、瀬谷-波岡, TGM, PGM, SX-700, 二結晶分光等がありBaberschke研究室は主として3基のSX-700を使用して、EXAFS, 表面EXAFS, NEXAFSの実験を行っている。SX-700分光器のうちの1基SX-700IIは自由大学の所有であることも手伝って、ビームタイムは年間12週と比較的豊富に与えられている。マンパワーは教官1, 博士過程の院生3で、これに本年は私が加わった。ドイツは平均の勤労時間が世界一短く、渡航前はゆったりと研究できるのではと期待していたのだが、この期待は全く裏切られ、実験中のつらさはPFと同程度である。全くBESSYと関係のないドイツ人は、そんな所はドイツではないと口を揃えて言ってしまう。ビームの不安定性・短寿命などの要因を考えに入れると実験はPFよりつらいかもしれない。

私がBaberschke教授のもとにお世話になろうと

した理由は、軟X線領域 (250 eV~2000 eV) の EXAFS, 表面EXAFSを現在最も活発に研究しているグループであるからで、実際、最近の論文を調べてみてもほとんど独占的といってよいくらいである。これはもちろん非常に明るいSX-700分光器を豊富な時間使用できることによろうが、後に述べるように困難な実験であるがゆえの測定上のノウハウを確立している所もまた重要と思われる。その点今回の渡航は、研究以上に“学ぶ”ところが大きく有意義であると考えている。

EXAFSはX線の吸収端、数十eVから数百eVに現われる波打ち構造のことを言い、これを解析することで、吸収原子近傍 (~5 Å以内) の局所構造が決定でき、主として硬X線領域 (4000 eV以上) に対して研究されてきた。軟X線領域では試料の吸収が大きすぎるため、通常の吸収スペクトルの測定手段である透過法は一般的ではなくなる。そのため間接的な手段である電子収量法か蛍光X線収量法を用いることになる。

まずバルクの物質についてであるが、信号強度はいずれの手法を用いても十分に強い。電子収量の欠点は、この手法が表面敏感であることである。従って市販の粉末試料をそのまま測定しても信頼できるデータが得られにくい。試料のクリーニングが必要となる。また、絶縁体の場合はチャージングの問題が残る。一方、蛍光収量法でバルクの物質を測定する場合、自己吸収という原理的問題に直面する。自己吸収ということばはあまり適切な表現ではないが、説明すると以下のようなになる。検出器に入る蛍光X線収量  $I_F(E)$  は、試料が十分厚い場合、

$$I_F(E) = \frac{CI_0\mu_A(E)}{\mu_T(E) + g\cdot\mu_T(E_F)}$$

で与えられる。ここでEは入射X線のエネルギー、Cは比例定数、 $\mu_A(E)$ は吸収原子のその吸収端に由来する吸収係数 (実際はこれを測定した

い)、 $\mu_T$ は試料全体の吸収係数、 $I_0$ は入射光強度、 $E_F$ は蛍光X線のエネルギーである。gは実験の幾何的パラメータで、入射X線の入射角を $\phi$ 、蛍光X線の検出器に対する放出角を $\theta$ として、 $g = \sin\phi / \cos\theta$ で与えられる。EXAFSは $\mu_A(E)$ の増減で与えられる。しかし、試料中の吸収原子の濃度が非常に大きいと、分母の $\mu_T(E)$ が $\mu_A(E)$ と同じ振動構造をもってしまい、 $I_F(E)$ の振幅を大きく弱めてしまう。これをことばで言うと以下のようなになる。吸収が大きいと、入射X線の侵入深度は浅く、励起される原子の密度は高い。一方、吸収が小さいと、励起される原子の密度は低いが、入射X線の侵入深度は深く、励起される原子の総数は吸収が大きい場合に近づき、もし蛍光X線の脱出深度が十分大きければ (蛍光X線のエネルギーは吸収端エネルギーより小さいので脱出深度は入射X線の侵入深度より通常大きい)、観光される $I_F$ に大きな構造がなくなってしまうというものである。このような自己吸収の効果をできるだけ小さくするには、上式のgをできるだけ大きくとればよい。即ち、normal incidence, grazing emissionの状態での測定すれば良いことになる。但し、 $\mu_T(E)$ を得るためには文献にたよって計算するしかない。実験のみから分母の効果を全くなくすることは不可能である。

さて、電子収量と蛍光収量のいずれがバルクEXAFSの測定に適しているかであるが、これは試料にもよるであろうし、議論が分かれることと思う。電子収量はチャンネルトロンを取りつければよく (あるいは光の強度が十分であれば直接試料電流を計るだけでもよい) 何ととっても簡便である。またアナログ計測ならS/N比ははるかに高くなる。蛍光収量法は軟X線の場合、窓なしの半導体検出器を必要とし、高価かつ取扱いが大変である。パルス計測でパルス高の高分解選別を行う場合はアンプの飽和が問題になり計測率をあまりあげられず、S/N比を良くするには測定時間をかけるしかない。しかし、私のBESSYでの実験で得た

印象では、蛍光X線収量法に分があるように思える。粉末試料と単結晶試料の電子収量スペクトルが全く異なるのを目のあたりにすると、電子収量はどうも怪しいと考えてしまうのは当然であろう。また、これとは別に2次光の影響がある。測定したい吸収原子のEXAFS領域に他原子の2次光による吸収が入ると、電子収量法ではこれを避けることはできない。Auger電子収量法では避けられるが、これでは光電子が避けられない。しかし、蛍光X線収量法では、注目する原子の蛍光X線をパルス高分析して計測するのでこの影響ははるかに小さくなる。いずれにせよ、軟X線領域のバルクEXAFSの測定に関して、BESSYで学んだことは私にとって甚大であった。

次に、表面EXAFSの測定の話に移る。私はPFのBL11Bにおいて、S、Cl原子あるいはSを含む分子をNiやCu単結晶上に吸着させた系の表面EXAFS測定を行ってきた。測定手法は比例計数管を用いた蛍光X線収量法である。EXAFSでは電子収量、蛍光X線収量を問わずSignal-to-Background比を吸収端前後の収量比で表わしedge-jumpと呼んでいる。edge-jumpが大きいほど、当然のことながら測定は容易であり信頼性も高くなる。例えば、 $c(2 \times 2)$  S/Ni(100)系(Sは1/2原子層吸着している)でedge jumpは10程度である。EXAFSの測定は非常に長いエネルギー領域(最低400 eV)に及ぶので、そのエネルギー領域の分光器のtransmission functionは可能な限りなめらかであってほしい。 $I_0$ に鋭い構造があると $I/I_0$ に $I_0$ の構造が残ってしまい、全くデータにならない。BL11Bでもこの点に非常に苦労した経験がある。例えば、S-K吸収端(2470 eV)のEXAFSを測定すると、前置鏡に使用している $P_1$ の $M_{III}$ 吸収が2700 eVあたりに現われ、これが割り切れない。結局、 $I_0$ としては、NiやCuのL蛍光X線収量を用いると最適であることがわかって、現在はこれらの系の測定は容易であろうと思われる。

一方、BESSYでの実験も全く同じことで、但

し、はるかに深刻に悩まされている。窒素や酸素のK吸収端領域では、蛍光X線放出の確率がAuger崩壊に比べてはるかに小さい(1%以下)。従って、バルクの物質はともかく、表面EXAFSのように非常に希薄な系でしかも非常に高いS/N比を要する実験は、蛍光収量法ではむずかしい。通常、電子収量法(部分電子収量法、チャンネルトロンの前に阻止電場をかけ、低エネルギー電子をカットしてS/B比を上げる手法)を用いることになる。しかし、電子収量法ではedge jumpが0.05程度(O/Cu(100)系、Oは1/2原子層吸着)しかなく、 $I/I_0$ から $I_0$ の構造を除くのは大変である。実際には、清浄表面の電子収量スペクトルを何本か測定し、続いて吸着系を作成し、吸着系のスペクトルを何本か測定するという手順をとる。前者が $I_0$ 、後者がIになる。途中に入射が入ると、割り切れなくなるのが多く、一連の測定を一回の入射のうちになさそうとすると、寿命が3時間程度というのが大きな障害になってしまっている。非常に面倒な実験ではあるが、NiやCu単結晶上の窒素、酸素などについては極めて良質の表面EXAFSが得られている。但し、将来的には蛍光X線収量法による測定が望ましいのではないかと考えている。

高分解能のNEXAFSの実験もSX-700を用いて行われており、分解能は200 eV付近で0.1 eV程度が可能である。 $\pi$ 結合を有する有機分子では、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移が吸収端直下に現れるが、この遷移に振動構造がはっきりと観測されている。

当面のBaberschke研究室の課題としては、SX-700を用いた円偏光測定がある。最も新しいSX-700Ⅲは円偏光実験が行いやすいように設計されており、現在円偏光度等の基礎的測定が行われているところである。このエネルギー領域の実験例はすでにNSLSでSetteらによって、Fe、Co、Niの $L_2$ 、 $L_3$ 吸収端などの測定が行われており、今後発展が期待される領域である。SX-700Ⅲでは分光器の前にチョッパーとミラーを設置し、極めて容易に軌道面上方(左旋)又は下方(右旋)の円偏

光をとり出せるようになっている。Fe, Co, Ni の  $L_2$ ,  $L_3$  吸収は  $2p \rightarrow 3d$  双極子遷移に対する円偏光二色性が極めて強く現れ、若干変な話であるが、100%直線偏光（円偏光二色性が見られない）のスペクトルを磁化した試料に対して測定するのはむしろ非常に面倒である。

この領域の円偏光実験としては、 $3d$  遷移金属、 $4f$  遷移金属（ $3d \rightarrow 4f$ ）の他、スピンを有する（有機）分子、あるいは光学異性体等の研究が考えられ、興味はつきない。

今回の渡航では非常に多くの方々にお世話になっている。Baberschke グループでは、K. Baberschke 教授、D. Arvanitis 博士、L. Tröger 氏、M. Tischer 氏、T. Lederer 氏らに感謝したい。また、渡航前には、太田俊明教授（東大理）、黒田晴雄教授（東理大）、関一彦教授（名大理）、谷口雅樹教授（広大理）らにお世話になった。関先生には、また、本誌に滞在記を書く機会を与えていただいた。この場をお借りして感謝の意を表したい。

