

第14回関西 XAFS 研究会報告

西畑 保雄 (岡山大学理学部)

8月5日から7日にかけて2泊3日の日程で中国四国地区国立大学大山共同研修所にて第14回関西 XAFS 研究会が行われました。交通事情の悪い会場であるにも関わらず、50人の参加者がありました。その内、約3分の1は非会員でしたが、その後、多くの方に入会していただきました。今回の研究会では基調講演、EXAFSの解析に関するワークショップおよびいくつかの研究発表が行われました。ここではその概略を報告します。

基調講演では横山利彦先生(東京大・理)に「EXAFSによる非調和原子間ポテンシャルの決定」と題して熱振動の効果についてお話していただきました。熱振動はEXAFS信号を弱めたり、非調和振動がある場合は原子間距離を補正する必要があるなど問題が多いのですが、逆に非調和振動を積極的に利用して情報を引き出すことができます。講演では統計力学の基礎から話を起こし、二原子分子や三原子分子について4次までのキュムラントの導出をしてもらいました。そして実際に Br_2 や HgBr_2 の実験データから原子間ポテンシャルを見積もり、基準振動を考慮した解析の重要性を示されました。精密EXAFS解析の基礎と応用を学ぶことができたと思います。

第2回EXAFSの解析に関するワークショップでは事前に配布されていた未知試料のX線吸収スペクトルの解析を行って集まった9組のグループが発表し、その後、参加者全員で議論を行いました。課題および与えられたデータは次の通りです。

(1) 5員環, 6員環にはさまれたFe原子の周りの局所構造

未知試料はFe原子を含んでおり、そのFe原子は5員環と6員環にはさまれています。5員環と6員環でのFe-Cの距離の違いを求めてもらいます。ただし標準物質としてはフェロセン(Fe原子が2つの5員環にはさまれています。配位数 $N=5 \times 2$, 原子間距離 $R(\text{Fe-C})=2.06 \text{ \AA}$)のデータが与えられています。

(2) CuClとCuBrの混合物

未知試料はCuClとCuBrの混合物(固溶体ではない)であるが、その混合比を求めてもらいます。ただし標準物質として、CuCl, CuBrそれぞれの純粋な粉末試料のデータが与えられています。過去の国際ワークショップではEXAFSの理論, 実験, 解析方法等についての議論がなされてきましたが、1シェルモデルでは原子間距離については 0.01 \AA , 配位数については10%程度の信頼性があると言われてきています。ここでは2シェルモデルについて問題になる解析の手順や得られた結果の信頼性などについて議論しました。(1)では第1近接原子は5員環のC原子で $\pm 0.02 \text{ \AA}$ 程度のばらつき, 第2近接原子は6員環のC原子で $\pm 0.01 \text{ \AA}$ 程度のばらつきで求められました。(2)ではほとんどのグループが混合比1:1の結果を出していましたが、これは主催者側の回答2:1と大きく違っていたため大波乱となってしまいました。一方EXAFSだけではなくXANESの解析でも同じように1:1の解析結果が得られていました。また試料の均一化にいろいろ問題があり、完全に混ぜられていないのが原因ではないかという指摘もありました。精密にEXAFSを議論する場合にはベースラインとEXAFS関数の規格化の

重要性が再認識されました。モデルの妥当性を判断する基準として R 因子の定義や誤差の評価、許されるパラメータ数の評価など、これから検討すべきいくつかの重要な事項が指摘されました。今回のワークショップの詳しいまとめは近い将来、別の機会に報告する予定です。また新たに出てきた問題点については今後の研究会や講演会で順次取り上げたいと考えています。

話題提供ということで、野村昌治先生 (KEK-PF) に「PFでの XAFS 用ステーションの近況」について、特に新しく建設された BL12C の設計の思想と光学系、計測系の詳しい説明をしていただきました。S/N の良い XAFS スペクトルを測定するためには、試料の粒径や厚み、イオンチェンバーの感度の安定性 (印加電圧や光子数、ガスの流量等)、アンプのゲインなど、気を付けなければならない様々な要因についても言及がありました。渡辺巖先生 (大阪大・理) には「大気圧ヘリウム中転換電子収率 XAFS 法」として Auger 電子が雰囲気ガスの He をイオン化する現象を利用して、X 線に対し不透明な物質 (例えば MgO 基板上に成長した SrTiO₃ 薄膜など) の XAFS スペクトルを測定する方法を紹介していただきました。乾雅祝先生 (広島大・総合科学) には「高温高圧での XAFS」として Se の半導体-金属転移における構造変化について話していただきました。X 線回折と XAFS 測定の実験結果を紹介していただきましたが、特に XAFS 測定は ESRF で測定されたばかりのデータで興味深いものでした。私、西畑は「高エネルギー XAFS の問題点」として KTaO₃ の Ta や Pt 薄膜の K 吸収端のスペクトルの解析結果を紹介しました。実際に高エネルギー領域でも解析が充分可能な EXAFS 信号を測定することができ、高エネルギー XAFS の特徴

をふまえた上で、従来の EXAFS 関数があるまま適用できることを示しました。前田裕宣先生 (岡山大・理) は解析時に使用する理論値 (Teo, Mckale, FEFF) について実用上どの程度違うのかについて話していただきました。銅 (fcc)、鉄 (bcc)、フェロセンについて検討したところ、 $k=4\text{\AA}^{-1}$ 以上のデータを使用する限りにおいてはどの理論値を用いても大差はありませんでした。ただし $k=4\text{\AA}^{-1}$ 以下の低波数のデータを用いるときは Teo の理論値では対応できませんでした。実際上、解析結果に影響を与えるのは、むしろベースラインの引き方や EXAFS 関数の規格化等の信号の歪みに関係する処理の方です。また有限区間のフーリエ変換の際に問題となる信号の歪みの影響を少なくするために、EXAFS 関数の実験値と計算値を同じ条件で変換して比較する、二重フーリエ変換法を用いることが大変有用であることが示されました。

「XAFS のミステリー」は今回初めて企画されたものです。AgCl 系の物質の原子間距離と配位数が中性子回折と EXAFS の結果で大きく違うという問題については、EXAFS では非調和性を取り入れて解析するべきであることがアドバイスされました。また Ni や銅などの動径構造関数の第 1 ピークから第 4 ピークについて虚部の位相が反転しているという問題が出されましたが、これについては明確な答えは得られませんでした。この企画はこれからも続けていきたいと思っておりますので、新たな問題や解答などをこれからも募集したいと思います。

研究会の予稿集がわずかですが残っていますので、ご希望があれば実費でお渡しいたします。ご連絡ください。