

液体構造解析としての XAFS

川北 至信 (九州大学大学院理学研究院*)

1. 序

液体及びアモルファス物質の構造解析の1手段として XAFS 分光法は重要な位置を占め続けている。長距離秩序を持たない構造不規則系にとって、その物性を決めている大きな因子は短範囲の化学秩序であり、とりわけ原子間結合の性質を知ることは、液体物理において本質的である。研究対象物質がたとえ単原子液体の場合であっても、この原子間結合の性質の見極めは一筋縄では行かない。単純液体と呼ばれるアルカリ金属の場合、融点直上では1原子の周りには10個程度の最近接原子が等方的に配位していると考えられている。高温の極端条件での液体ルビジウムの回折測定から、温度上昇とともに生じる膨張過程において最近接原子がそれ程原子間距離を変えずに配位数を減らしていく、つまり原子が一つずつ抜けていくことが知られているが、ある密度で最近接配位に折れ曲がりが見られる報告がある¹⁾。もちろん、半金属や半導体にいたっては、事情はもっと複雑である。多くの半金属物質では、構造因子 $S(k)$ の第一ピークが波数 k の大きい側に肩や非対称な裾をもつ形状を有しており、これらは剛体球モデル等の単純液体では決して説明できない特徴である。その起源については、局所的に必ずしも等方的でない結晶に似たクラスターが存在する可能性がしばしば指摘されている。またカルコゲン族の液体半導体では、共有結合で結ばれた分子を形成しており、原子間相互作用は分子内と分子間で大きく異なる。このような物質では、比較的強い結合を選択的に解析できる XAFS 法と、分子間などの中距離相関の情報を含む回折法の相補性が液体モデルの構築に威力を発揮する²⁾。

2種以上の構成原子からなる液体混合系については、XAFS の元素選択性により各構成元素周りの局所部分構造を知ることができる。部分構造を調べる手段としては、その他に X 線異常散乱や中性子同位体置換法が挙げられる。前者は吸収端近傍での原子散乱因子が入射 X 線のエネルギーに対して異常分散を示すことを用いて、X 線エネルギーの異なる2組以上の回折スペクトルから当該元素周りの部分構造を浮き彫りにするわけであるが、そのコントラストはそれ程大きなものではなく(せいぜい数%のオーダー)、特に波数 k の大きな領域では散乱強度自体も弱いこと、また到達できる散乱角は大抵限られているの

で、吸収端のエネルギーによっては最大の波数が必ずしも大きくないことにより、局所構造の測定には必ずしも向いていない。アモルファス物質の多くには中距離相関の指標となっている FSDP (first sharp diffraction peak) が構造因子の低波数領域に存在するが、そういったより広い範囲での部分構造を異常散乱から得ることができる³⁾ という意味で、むしろ XAFS と相補的であると考えられる。一方同位体法は、スポレーション中性子源を用いれば XAFS と同等な高波数領域まで測定可能で非常に強力な方法であるが、なにぶん高価な実験であること、用いることができる同位体が限られていることなど制約も多い。以上の点から、回折法で得られた構造をより詳しく見るために XAFS 分光法は欠かせない存在である。

本稿では、これまで関わってきた XAFS 実験の中からいくつかの話題を拾い紹介したい。

2. 液体用測定セル

まず我々が液体の測定に用いている石英ガラス製透過測定用試料容器を Fig. 1 に紹介する。測定部は、底を厚さ 0.3 mm まで研磨したガラス・カップ2つを、適当な厚みのグラファイト・スペーサーを挟んで、T 字管の両端に融着する方法で、最適な試料厚になるように製作されている。バルク試料を測定部に真空封入し、電気炉により昇温溶解させた後、セルの上部に予め封入されている高純度アルゴン・ガスをプレーカブル・シールを破ることによって導入し、液面を抑えて数10 μm の狭隘な隙間に液体を押し込む。

3. 液体テルルの局所構造

テルルは前節でも触れたカルコゲン族に属し、固相では2配位共有結合で結ばれた3回ラセン鎖構造を有する半導体であるが、融解すると金属的振舞いを示す。回折実験から得られた2体分布関数 $g(r)$ (Fig. 2) は固相の共有結合距離と同程度の2.9 Å 近傍に鋭い第1ピークをもつが、その長距離側はせいぜい1程度までしか下がらず第2近接殻とのオーバーラップが大きい²⁾。そのため最近接殻の配位数は、約30年前に砒素と同様な3配位ネットワーク構造が提案⁴⁾されて以来、回折実験技術や粒子線源の高度化等により高波数領域への構造因子の探査が進むに連れ

* 九州大学大学院理学研究院 〒810-8560 福岡市中央区六本松 4-2-1
TEL/FAX: 092-726-4734 E-mail: kawakita@rc.kyushu-u.ac.jp

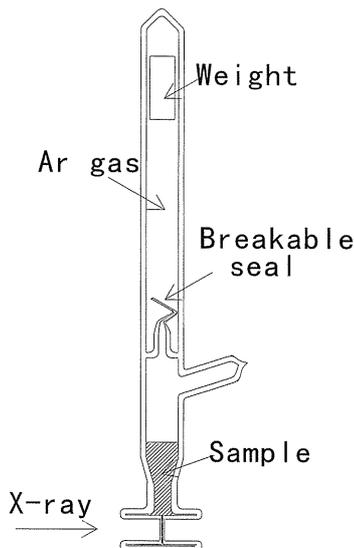


Figure 1. The cell for the XAFS measurement of high temperature liquid sample.

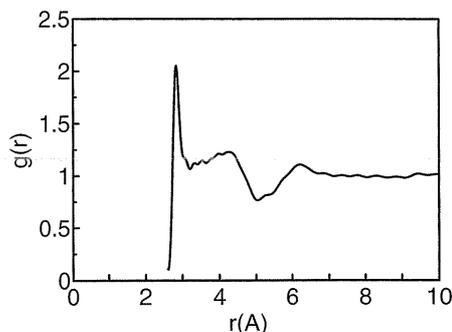


Figure 2. The pair distribution function of liquid Te obtained from neutron diffraction method.

て、2.5配位、2配位、1.8配位などと減少してきた。一方、数年前、XAFS データ解析において、結晶と同様なガウス分布形状をもつ一つの最近接殻のみを仮定した場合、1配位という回折実験からは考えられない配位数を示した。どうして単体の液体 Te の構造解析、それも最近接に限った解析が難しいのか？ 結論から言うと、この液体は2配位共有結合から成る鎖状構造を有しており、その意味では固体構造と良く似ているが、融解に際しすでに鎖は数原子程度から成る短い鎖に切断されている。しかも隣接する鎖間の相互作用が強く、鎖間での電荷移動が頻繁に生じるために、鎖内の共有結合に長・短2種類のボンドが出来ている。回折実験による2体分布関数では、長・短2種類の鎖内共有結合からの寄与と、隣接鎖からの寄与をうまく分離できないために最近接配位数に関して結論を出すことが出来なかった。一方 XAFS 解析で単純なガウス分布を仮定したのでは、高波数側での減衰が激しい長い共有結合の寄与を見落としてしまうために極端に小さな配位数しか得られなかった。

この液体テルルの XAFS 解析には、非モデル依存のキ

ュムラント (cumulant) フィッティング法を用い、Stern らによる動径分布導出のための手法を適用した⁵⁾。具体的な手順を箇条書きすると以下ようになる。

(a) 電子の平均自由行程 $\lambda(k)$ による減衰項の、後の解析に与える影響を最小に抑えるため、あらかじめ XAFS スペクトルを結晶の共有結合距離 R_c を用いた減衰項 $\exp(-2R_c/\lambda(k))$ で割る。 $\lambda(k)$ には FEFF コード⁶⁾より計算される関数を用いている。

(b) フーリエ・フィルター法により、最近接の情報のみを XAFS スペクトルから取り出す。ただしこの際、後方散乱関数の振幅 $B(k)$ 及び位相情報 $\phi(k)$ を消去するフーリエ変換 APCFT (Amplitude- and Phase Corrected Fourier Transform)⁷⁾

$$F(r)^{\text{APCFT}} = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) \frac{k\chi(k)}{B(k)} \exp[i(2kr + \phi(k))] dk \quad (1)$$

を施し、フィルターされた XAFS スペクトル $\chi^*(k)$ から後方散乱関数の影響を取り除く。ここで、 $W(k)$ は窓関数である。また、APCFT において用いた後方散乱関数の振幅と位相は、FEFF コード⁶⁾より計算した振幅、位相を、結晶テルルの解析結果が既知の構造を与えるように、補正したものを用いた。

(c) 得られた $\chi^*(k)$ に対し cumulant 展開関数

$$T(k) = \exp\left(C_0 - 2k^2C_2 + \frac{2}{3}C_4k^4\right) \cdot \sin\left(2kC_1 - \frac{4}{3}C_3k^3\right) \quad (2)$$

との最小二乗フィットを行う。この際、 $\chi^*(k)$ のフーリエ変換による歪みを考慮して、 $T(k)$ の方も(2)と同じ変換領域で逐次フーリエ・フィルターを施す。Te のような重元素ではその内殻励起寿命が短いため、低波数側で振幅が小さい。これを補正する方法は、本誌に西畑氏の解説⁸⁾があるが、この解析では寿命と大凡の結合長から内殻励起寿命の影響が大きいと見積られる吸収端から90 eV 以下の領域をフィッティングから外し、 5 \AA^{-1} 以上の比較的高波数領域のみを解析に用いた。

(d) $\chi^*(k)$ のうち 5 \AA^{-1} 以下の歪められた波数領域を、キュムラント・フィッティングにより得られた係数を用いて補い、あらためて波数0からスペクトルの最大波数までをフーリエ変換すると、動径分布が得られる⁹⁾。

このようにして XAFS 測定より得られた Te の過冷却液体状態における動径分布を Fig. 3 に示す。解析で得られた分布と配位数及び中性子回折のデータを考慮すると、液体 Te は過冷却下のより低い温度でほぼ短い共有結合だけから成る2配位鎖状構造を有するが、温度上昇と共に鎖が短くなるにつれ長い結合が現れると考えられる。上述

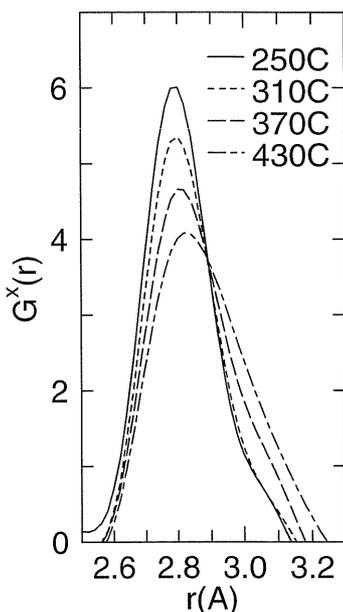


Figure 3. The radial distribution functions of supercooled liquid Te.

の電子論的な理解には、アルカリを添加したときの構造変化など、さらなる情報が必要であった。その研究については、以前本誌に投稿した記事を参照されたい¹⁰⁾。

キュムラント・フィット法は、波数0の周りでのキュムラント展開を用いているため、あまり乱れが大きい場合、高波数領域で関数が発散してしまう。液体テルルの場合も分布の非対称性はかなり大きいわけであるが、長・短2種類あるとは言え強い共有結合による分布の重ねあわせに由来した非対称性であるため、解析は破綻しなかったと考えられる。また、この解析では 5 \AA^{-1} 以下で充分減衰してしまうような大きな乱れは除外されており、その結果としてテルル鎖内の相関のみを見ることに成功していると考えている。

4. 化合物形成液体合金

Ⅲ族、Ⅳ族など多価金属とTeの液体合金の中には、その電気伝導度や磁化率の組成依存性が化学量論的組成近傍で鋭い極小を持つ物質があり、“化合物形成液体合金”と呼ばれている。液体In-Te混合系の場合、2:3組成で伝導度の極小が見られるわけだが、一方で融点から温度を上昇させていくと、化学量論的組成を中心とした組成領域での伝導度は著しく大きくなり、極小組成を2:1組成近傍に譲ってしまう¹¹⁾。これまで全散乱の測定は行われてきたが、その具体的な構造モデルは確立されるには至っていなかった。そこで我々はXAFS測定より得られる局所構造の情報を中性子回折による全散乱測定の情報に加味して、構造モデルを提出した¹²⁾。

In, Teの両K吸収端におけるスペクトルとも、同種原子間、異種原子間の2種類の結合が考えられるので、前

節の液体Teの解析に用いた非モデル依存の方法は適用できない。そこで指数関数の裾を長距離側に持つ分布

$$\rho_{ij}(r) = \int N_{ij} \cdot f_{ij}(r') \cdot (2\pi\sigma_{ij}^2)^{-1/2} \times \exp\left(-\frac{(r-r')^2}{2\sigma_{ij}^2}\right) dr' \quad (3a)$$

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} \delta_{ij}^{-1} \exp\left(-\frac{(r-R_{ij}^0)}{\delta_{ij}}\right) & (r \geq R_{ij}^0) \\ 0 & (r < R_{ij}^0) \end{cases} \quad (3b)$$

を仮定して解析を行った。ここで ρ_{ij} , N_{ij} , σ_{ij} , δ_{ij} はそれぞれi原子から見たj原子の動径分布関数、配位数、デバイ・ワラー因子、非対称性因子である。解析の結果、In₄₀Te₆₀の組成では、750°CでIn原子の周りにTe3原子が配位するInTe₃ユニットがTeを共有して繋がるネットワーク構造を有することが分かった。Figure 4にIn原子から見たTe原子の配位数とその結合距離を、Fig. 5に、そのIn-Te結合に関するデバイ・ワラー因子 σ_{InTe} と非対称性因子 δ_{InTe} および有効デバイ・ワラー因子 $\sigma_{\text{InTe}}^{\text{eff}} = (\sigma_{\text{InTe}}^2 + \delta_{\text{InTe}}^2)^{1/2}$ を示す。温度上昇と共にIn-Te間結合の分布が幅広かつ非対称になり、その一部の結合が切れていくことが分かる。一方、Te吸収端でのXAFS解析からは、測定温度領域でTe原子が2個のIn原子と強い結合を維持している。温度上昇に伴う伝導度の急激な増大は、Inを中心とした3配位ネットワーク構造から、InTeの2配位鎖状構造と比較的束縛の緩いTe原子との混合状態への構造変化に伴うものと考えられる。また、700°CではIn原子の周りのTe原子の配位数は約2.7配位と750°Cでの配位数より小さいが、粘性測定でも融点直上から温度上昇と共に粘性は増大し、750°C付近で極大を示した後徐々に減少する傾向が観測されている。結晶構造はInTe₄四面体構

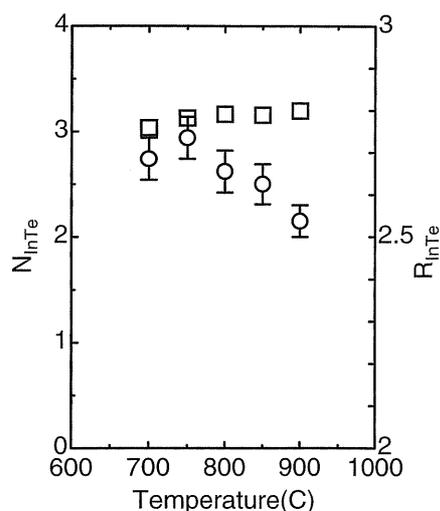


Figure 4. Temperature dependencies of the In-Te mean bond length, $R_{\text{InTe}} = R_{\text{InTe}}^0 + \delta_{\text{InTe}}$, (squares) and the number of Te atoms coordinating to an In atom, N_{InTe} , (circles) for liquid In₄₀Te₆₀. Errors in the bond length are estimated to be within the size of symbols.

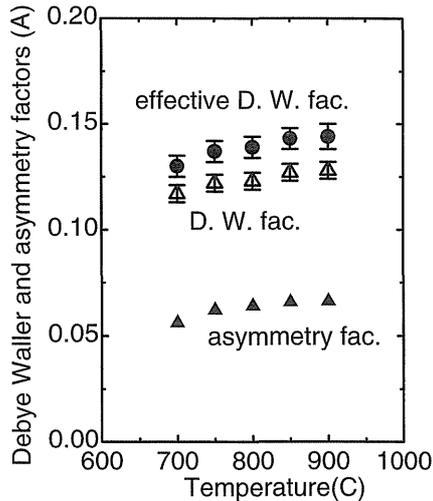


Figure 5. Temperature dependencies of the asymmetrical factor, δ_{InTe} , the Debye-Waller factor, σ_{InTe} , and the effective Debye-Waller factor, $\sigma_{\text{InTe}}^{\text{eff}} = (\sigma_{\text{InTe}}^2 + \delta_{\text{InTe}}^2)^{1/2}$, of In-Te pairs for liquid $\text{In}_{40}\text{Te}_{60}$. Errors in the asymmetrical factor are estimated to be within the size of symbols.

造を基本とした欠陥 Hexagonal Wurtzite 構造であり、その InTe_4 ユニットが、融解と共に一旦崩れて小さな構造ユニットに別れた後、3 配位ネットワーク構造へと再構築されるのではないかと考えている。

このように強い共有結合を基本とする物質では、(3)式のような比較的簡単な非対称分布でも、XAFS スペクトルから有用な構造情報を引き出すことが出来る。局所構造しか見ない XAFS 測定から、3 配位ネットワーク構造などというより広い範囲の相関を含む構造が得られたというのは、ある意味で少し乱暴な解析結果の解釈と言われても仕方ないわけであるが、もちろんこれには中性子回折より得られた情報が加味されている。回折実験から得られた構造因子にはもちろん中距離相関の情報も含まれている。XAFS から得られた局所構造情報を基に、この構造因子をある程度再現できる平均的な構造モデルを構築すると、Te 原子は In 原子を中心としたほぼ正四面体の 4 頂点の内 3 頂点を占有しており、その InTe_3 ユニットが約 92° の In-Te-In 間結合角で繋がっている¹²⁾。

In を周期律表のすぐ上の Ga に置き換えた液体 Ga-Te 混合系は、In-Te と同様な物性及び平均構造を示すが、すぐ下の Tl に置き換えた場合、その構造はまったく異なり、1:1 組成より Te 濃度が多い組成領域では、Te の 2 配位鎖状構造が残存している。これらの系について、温度、組成、元素の違いによる“結合性の変化”をキーワードにして研究を進めている¹³⁾。

5. 液体における XAFS 解析に関するコメント

液体のような構造不規則性の大きな物質の XAFS 解析には、それなりの注意が必要である。構造モデルに依存する解析では、言わずもがなのようなモデルを適用するか、モデル・インディペンデントな解析ではどの程度の方

調和性を取り入れるかという点について、ある程度の知識を要する。敵の姿を確認する前に XAFS という近視眼的な刀を振り回す危険性は、誰から見ても明らかであろう。“木を見て森を見ず”に陥らないためには、やはり最低限、回折測定による全散乱の構造因子やそれから導出される 2 体分布関数を知っていること、場合によっては異常散乱による部分構造の知識も必要になるであろう。逆に言うと、XAFS スペクトルを手に入れる前に、すでに最近接距離や分布の大まかな構造は分かっているわけで、XAFS 解析がその確認のみに終始するのであれば、高価な放射光のビームタイムを使って成された研究として成果に乏しいと言わざるを得ない。結晶構造解析の分野では、同じ XAFS スペクトルを与えられれば誰もが同じ結果を出せるという、ある意味で分析技術のカテゴリーに XAFS 分光法も類する（極論に過ぎる言い方かも知れませんが）のであろうが、こと液体やアモルファスの構造不規則系については、XAFS スペクトルから何を浮き彫りにするのかという点で解析方法が異なってくるし、科学者としてのセンスが問われることになる。近年解析方法の一般化が進み、何種類かの解析プログラムが出回っているが、こと高温液体の解析に関しては必ずしも成功しているとは言えない。むしろそれぞれの物質の結合の性質に応じた解析を行った方が、XAFS から引き出せる情報は多いように思われる。

XAFS 測定では、物構研・野村昌治教授にお世話になった。またこれらの研究は遠藤裕久教授、武田信一教授、八尾誠助教授との共同研究である。

参考文献

- 1) S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, F. Hensel, J.-L. Hazemann, D. Raoux, M. Mezouar, T. LeBihan and D. Hausermann: *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 159 (1999).
- 2) Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1339 (1997).
- 3) S. Hosokawa, A. Goldbach, M. Boll and F. Hensel: *Phys. Stat. Sol.* **B215**, 785 (1999).
- 4) B. Cabane and J. Friedel: *J. Phys. (Paris)* **32**, 73 (1971).
- 5) E. A. Stern, Y. Ma, O. Hanske-Petitpierre and C. E. Bouldin: *Phys. Rev.* **B46**, 687 (1992).
- 6) J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers: *J. Amer. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
- 7) P. A. Lee and G. Beni: *Phys. Rev.* **B15**, 2862 (1977).
- 8) 西畑保雄: *放射光* **11**, 314 (1998).
- 9) Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo: *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 447-452 (1999).
- 10) 川北至信: *放射光* **10**, 425 (1997).
- 11) Y. Ninomiya, Y. Nakamura and M. Shimoji: *Phil. Mag.* **26**, 953 (1972)./Y. Tsuchiya, S. Takeda, S. Tamaki, Y. Waseda and E. F. W. Seymour: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 2561 (1982).
- 12) Y. Kawakita, R. Matsubara, H. Nakashima and S. Takeda: *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 483 (1998).
- 13) Y. Kawakita, S. Yoshioka and S. Takeda: *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 281 (1999)./Y. Kawakita, S. Yoshioka, I. Hiraiishi, M. Kanehira and S. Takeda: *J. Appl. Phys.* **38 Suppl.** **38-1**, 472 (1999).