

EPMAによるX線吸収スペクトル簡易測定法

河合 潤*・林 好一*

Convenient Method of X-Ray Absorption Spectroscopy Using EPMA

Jun KAWAI and Kouichi HAYASHI

Synopsis : Fine structures in X-ray fluorescence spectra are explained from the view point of trace analysis. Among these fine structures, the physical processes of the X-ray Raman and radiative Auger effects are explained in detail. The similarity between the radiative Auger effect and X-ray absorption fine structures (XAFS) are described. A novel method to measure the XAFS spectra using the radiative Auger effect is explained; this method has been named EXEFS. Various numerical results of EXEFS Fourier analysis are described with the change of parameters in the numerical analysis. A potential of applying EXEFS method to microbeam analysis is reviewed.

Key words : EXAFS; EXEFS; EPMA; X-ray spectroscopy; microbeam analysis.

1. 超微量分析と蛍光X線スペクトルのサテライト

蛍光X線分析(XRF)や電子線プローブX線マイクロアナライザー(EPMA)はICPなどと並ぶプロセス管理¹⁾に無くてはならない代表的な分析方法である。蛍光X線は製鋼プロセスにおいてスラグの元素分析など多方面に利用されている。EPMAも製品中の介在物などの元素分析に利用されている。最近では、半導体プロセス管理において全反射蛍光X線分析法が、超微量不純物分析(10^9 原子/cm²以下の検出下限)に使われはじめた(ISO規格化が進行中である)。

Fig. 1²⁾は、波長分散型蛍光X線分光分析装置で測定した典型的なSiとSiCのスペクトルである。Siの $K\alpha_{1,2}$ 特性X線領域を示したものであるが、様々な微細なスペクトル線が現われている。化学結合効果も観測できる。 $K\alpha_1$ および $K\alpha_2$ はIUPAC(国際純正および応用化学連合)の推奨により、それぞれ、 $K-L_3$ 線および $K-L_2$ 線と呼ぶ方が一般的になりつつある³⁾。ここで K 、 L_2 、 L_3 などは分光学の記号で、 K は全電子のうち $1s$ 電子が1個不足した状態、 L_1 、 L_2 、 L_3 は L 殻電子が1個不足した状態を表す(K 系列よりも高エネルギーの分光系列が原子構造の中にあることを予想して、量子力学によって原子の構造が解明される前、1910年以前にBarklaによって命名されたため、中途半端な K から始まっている)。このうち L_1 は $2s$ 軌道の、 $L_{2,3}$ は $2p$ 軌道の電子不足を表す。 $2p$ 軌道の電子が1個不足した $2p^5$ 電子配置の原子全体の全電子状態においては、全角運動量 j (軌道角運動量とスピン角運動量のベクトル和)の固有値が系のエネルギーを記述するのに良い量子数となり、系全体の固有エネルギーは、 $j=1/2$ と $3/2$ の2つの状態に分裂する。そ

れぞれを L_2 、 L_3 と表す。一方、 L 殻に2個空孔がある状態を L^2 と表し、 $2s^22p^4$ 、 $2s^12p^5$ 、 $2s^02p^6$ のどれかを意味する。新しいIUPACの記号では、 $K\alpha_{3,4}$ は $KL-L^2$ 線、 $K\alpha_{5,6}$ は KL^2-L^3 線と表現できる。このように、主線以外の弱いスペクトル成分を、分光学では「サテライト」と呼んでいる。一般にX線サテライトは多電子効果(すなわち多電子電離または多電子遷移)に起因し、強度は主線より1桁~数桁も弱い。低エネルギー側にも、Fig. 1でA-Fと示した名もない微細なピークが現われるが、超微量分析においてはこれらの「サテライト」がその元素特有のものであるのか、あるいは微量不純物によるものであるのかを見分けることは極めて重要である。数桁弱い線でも、ppm濃度の分析では重大な妨害となるからである。

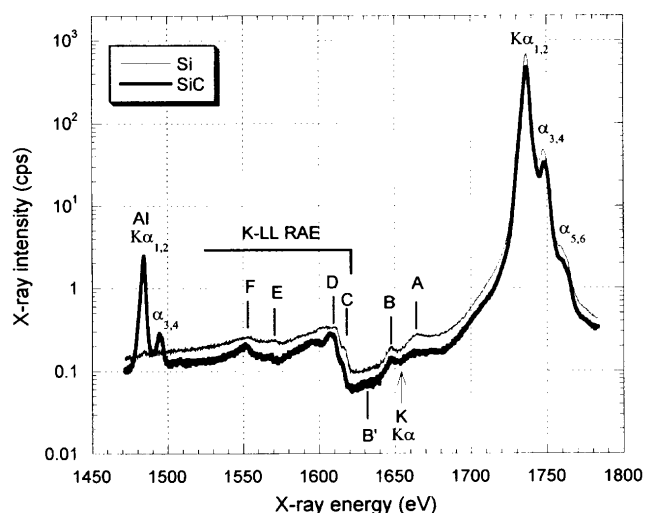


Fig. 1. Representative X-ray fluorescence spectra of Si and SiC (taken and modified from Kawai et al.²⁾).

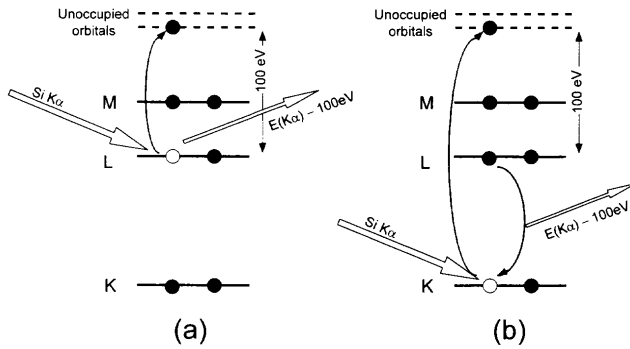


Fig. 2. Schematic illustration of X-ray Raman scattering.

ピークB, ないしは, ほとんど見えないピークB'がX線ラマン散乱によって出現するピークと考えられている。すなわち固体中の, あるSi原子が $K\alpha$ X線光子を発生し, その光子が固体中を進行してゆくうちに他のSi原子, 特にその $2p$ 電子と衝突して空軌道へ励起するために, $2p$ 電子の結合エネルギー(Si $2p$ 電子の束縛エネルギーは99~100eV)だけエネルギーを失ったX線光子が観測されるものである(Fig. 2a)。ラマン散乱はコンプトン散乱とほとんど同じ電子の散乱現象である。散乱電子が伝導電子のときコンプトン散乱と呼び, Fig. 2(a)のように散乱電子が内殻電子の時はラマン散乱と呼ぶ。 $2p$ 電子が最低の空軌道に励起される場合には結合エネルギーと同じだけのエネルギーを損失するが, より高い空軌道へ励起される場合には, それだけ大きなエネルギーを損失するので, ラマン散乱ピーク形状は吸収スペクトルと類似の形状になる。この類似性を利用して田路ら⁴⁾は発光X線分光によりX線吸収分光を行う方法を提案した。Fig. 2(a)は A^2 項による共鳴ラマン散乱を表す。一方Fig. 2(b)に示すように, 仮想的な $1s$ 電子の励起と同時に, $2p$ 電子が $1s$ 空孔へ遷移するという原子過程を考えることもできる。 $1s$ 電子の束縛エネルギーは, 入射したSi $K\alpha$ 線のエネルギーより大きいので, エネルギー保存則が破られているように見えるが, 系全体としてはエネルギー保存則が成立している。Fig. 2(b)は $A \cdot p$ 項によるラマン散乱を表している。ここで p と A は運動量とベクトルポテンシャルに対する演算子である。

ラマン散乱のような弱いスペクトル線を分光学的に用いて物質の電子状態を研究する場合にもサテライト線や不純物線との区別は重要である。カリウムはごくありふれた不純物線であるが, その高次ブラッグ反射によるピークの出現場所をFig. 1に示す。不純物線を確実に把握しておく必要がある。高次線・不純物線はデータベース化されており, 市販の蛍光X線分光分析装置では自動的に帰属するコンピュータプログラムも備わっている。ASTMからもデータ集が出版されている⁵⁾。

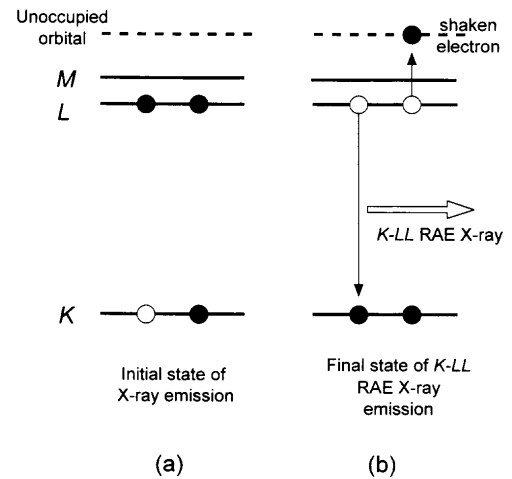


Fig. 3. Schematic energy level diagram of K-LL RAE X-ray emission.

2. ラジエティブ・オージェ効果(Radiative Auger Effect)

Fig. 1の微細構造C~Fは, ラジエティブ・オージェ効果(RAE)によるものであることが知られている⁶⁻⁸⁾。Fig. 3に示すように, $K\alpha$ 線を発光する際には電子がL殻からK殻へ遷移する(より正確にいえばK空孔状態からL空孔状態へ遷移する)。その遷移によって急激に原子ポテンシャルが変化する。確率は小さいが, その変化に追従できないL殻電子が非占有軌道へ放り上げられる(shake-up)。このshake-up確率は $K\alpha$ X線光子を放出する原子100個当たり1個程度の割合である。この時エネルギー保存則により, その電子が使ったエネルギー分だけ小さい $K\alpha$ X線が放出される。これをK-LL RAEと呼んでいる。電子の遷移だけを見ているとK-LLオージェ遷移と同じ電子の動きをする。本当のオージェ遷移とRAEとの根本的な違いは選択則である。真のオージェ遷移では, 第1段の遷移はK-Lならどの電子遷移でも可能で, $2s \rightarrow 1s$ でも $2p \rightarrow 1s$ でもよい。また第2段の遷移もエネルギー保存則さえ満たせば, 角運動量に関する選択則はない。すなわち, $2p \rightarrow ep$ でも $2p \rightarrow ed$ でも $2s \rightarrow ep$ でもよい(ここでエネルギー ϵ の空軌道準位を ep, ed などと表した。 p や d はその準位の軌道角運動量を表す)。これに対して, RAEの場合には, 第1段の電子遷移は, X線光子を発生するための電気双極子遷移に限られる。従って $2p \rightarrow 1s$ 以外にない。第2段の遷移では, もし軌道角運動量に変化すれば, 光子の生成・消滅を伴う必要がある。従って, $2p \rightarrow ep$ または $2s \rightarrow es$ 以外の遷移はない。RAEは見かけはオージェ遷移に似ていても, 実際の物理過程はオージェ遷移とは違う振動によって生じる。オージェ遷移は電子-電子間のクーロン相互作用によるが, RAEはポテンシャルの急変による。従って「ラジエティブ・オージェ」という名称は適当ではない。「ラジエティブ・オージェ」という

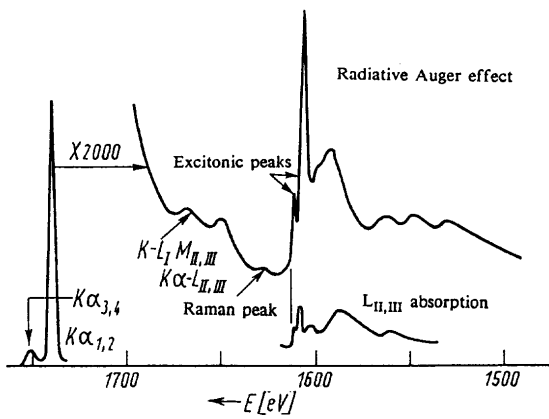


Fig. 4. Radiative Auger spectrum of Si in SiO₂ measured by Åberg et al.¹⁰⁾ compared with L edge X-ray absorption fine structure (taken from Meisel et al.¹¹⁾).

用語は、固体物理の分野でも全く知られておらず、原子物理の少数の研究者（おそらく世界中で十数人）が使用する用語である。学術用語ではなく、ジャルゴン(jargon)の一つと考えるべきであろう。

Fig. 1のピークBのX線ラマン散乱ピークが、X線吸収スペクトルと類似の構造を持つなら、ラジエティブ・オージェスペクトル (Fig. 1のK-LL RAEの部分)もX線吸収スペクトルと類似のスペクトルになっても良いであろう。Kawaiら⁹⁾はTiAlやTi₃AlのKη線 (Kβ線に随伴するラジエティブ・オージェスペクトル)の化学結合効果の研究をしてゆく途上で、RAEと吸収スペクトルの類似性に気づき、文献9の最後で、X線吸収スペクトルと等価なスペクトルがRAEに出現する可能性を示唆した。この事実気づいたのは我々が最初ではなく、Åbergら¹⁰⁾も1970年代に気づいていた。Fig. 4に示したスペクトルは、Åbergらの論文で報告されたSiO₂のK-LL RAEスペクトル¹⁰⁾である。この報告の中で、彼らは「ラマン散乱ピークがK吸収スペクトルと類似であり、K-LL RAEはL吸収と類似になる」と論じている。Meiselらは著書¹¹⁾の中で、Åbergらの論文の趣旨を忠実に再現し、Åbergらの論文から取ったRAEスペクトルと、別の文献から取ったL吸収スペクトルとを重ねて比較している。Fig. 4はMeiselらの著書の図である。我々は論文投稿後、レフェリーにこの事実を指摘され、RAEを用いた吸収分光のアイデアが既に発表されていたことを知った。しかしながら、Åbergらと我々との重要な相違は、K-LL RAEがL吸収に等価と見るか(Åbergら)、K吸収に等価と見るか(我々)の違いにある。原子物理の分野ではÅbergは大変有名であり、もし彼らの研究を最初に知っていたら、それに引きずられて、K-LL RAEスペクトルを、L吸収スペクトルと比較するという間違いをしていたことであろうと思う。

日本では、Kawaiら⁹⁾の論文に触発された、東北大学科学計測研究所の林久史ら¹²⁾が、KやCa等のRAEスペクトルを高分解能で測定したが、多重項分裂など別の物理過程

が妨害して、X線吸収スペクトルとの類似性は見出せなかった。前田ら¹³⁾も文献9の測定を継続したが、当時理化学研究所で使用していた波長分散型蛍光X線分光器では、吸収スペクトルとの類似性を議論できるほど高分解能のスペクトルが得られなかった。この時使用していた分光器は(株)島津製作所製の波長分散型蛍光X線装置であった。ソーラースリットは「粗」のものだけだったが、「密」のソーラースリットがあれば、当時すぐにも満足なスペクトルが測定できていたはずである(分光器のコントロールプログラムには、スリットとして「粗」と「密」が選択できるようになっていたが予算の関係で後者は実装されていなかった)。

3. X線吸収分光

X線吸収スペクトルは吸収端からのエネルギーにより、便宜的に2つに分類されている。吸収端から50eV高エネルギー側までに鋭い複雑な構造のスペクトルが出現するが、これをX線吸収端近傍微細構造(NEXAFS, ネクサフス, Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, またはXANES, ゼーンズ, X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼び、非占有電子軌道(伝導帯)の電子構造を反映するとされている。またそれより高エネルギー側で1000eV程度まで続く緩やかな振動構造を拡張X線吸収端微細構造(EXAFS, イクサフス, Extended X-ray Absorption Fine Structure)と呼び、結晶、アモルファス、液体中の目的原子の周りの配位構造を反映するとされている。EXAFSの微細振動構造をフーリエ変換すると、X線を吸収した原子からその近傍原子までの原子間距離や配位数を決めることができる。XANESとEXAFSをあわせてXAFS(ザフス, X-ray Absorption Fine Structure)と呼ぶ。

X線吸収分光にとって波長可変性をもつ光源は不可欠であるが、その波長可変性をもつシンクロトロン放射光の応用研究が盛んになるにつれ、材料研究の強力な研究手段になりつつある。X線吸収スペクトルには細かな微細構造が現れるので、「X線吸収スペクトル(X-ray absorption spectra)」と呼ぶよりは、「X線吸収微細構造」またはXAFSと呼ぶ方が一般的である。1998年8月にシカゴで開催された「第10回X線吸収微細構造国際会議」では、生物、環境、材料(触媒、表面)への応用に関する発表の割合が多くなった。第9回(1996年)までの同会議では、X線吸収の物理的基礎研究や微細構造の解析法、新しい実験法に関する発表が主であったことと比較すると、原理には詳しくなくても、データ解析のレシピに通じていれば応用研究に利用できる時代になったと言えることができる。第3世代大型放射光施設である西播磨のSPring-8でも産業利用ビームラインが利用可能になったがX線吸収分光はその重要な応用の一つになっている。

このように現在では誰もが当然と考えているX線吸収微細構造の理論であるが、東北大学の林威¹⁴⁾が1949年に光電子の回折条件を満たした電子の定在波説を提案し、大阪大学の白岩、沢田らの理論¹⁵⁾によって吸収スペクトル微細構造の物理理論が完成した。その後、微細構造のフーリエ変換と動径分布関数とを結び付けたボーイング社のLytleら¹⁶⁾の研究によって応用研究への道が開かれた。しかしながらLytleらの理論はすぐには受け入れられなかったようである。当時の事情を示す有名な逸話として¹⁷⁾、Helsinkiで1974年に開催された「X線分光と原子内殻過程国際会議」でSayers-Stern-Lytleの発表があった。会場は大盛況で質疑応答も多く、座長の判断で質疑応答時間を延長して対応したにもかかわらず、彼らの発表は物理的には新しい事実は含まれていないので、次回からの「X線分光と原子内殻過程国際会議」のトピックからははずすという決定がなされたということである。現在ではその会議でもX線吸収分光は主要なトピックスの一つとなり、また「X線吸収微細構造国際会議」も別に開催され、実試料への応用に関する発表も多い。

X線吸収分光は今や粉末X線回折、中性子回折、NMRなどの方法と並ぶ分析法の一つとなり、シンクロトロン放射光施設では、試料を入れてプログラムを走らせれば簡単に測定データが得られるようになった。あまりに測定がやさしいので学問的価値が低く見られ、廃止が検討中のビームラインもある。材料研究にとっては残念なことである。しかし測定が容易なX線領域は5keV以上のエネルギーの硬X線（遷移金属より重い元素）に限られる。

5keV以下、特に2keV以下の軟X線領域においては、シンクロトロン放射光施設を利用しても実験上の困難は大きく、Na, Mg, Al, SiのK吸収スペクトルが測定可能なシンクロトロンビームラインは日本国内に数本しかない。軟X線は物質に対する吸収係数が大きいので、 10^{-8} Torr程度の超高真空チャンバーを窓なしで高エネルギー電子蓄積リングに直結する必要がある。測定チャンバーの真空悪化が加速器本体の真空度に直接影響する。したがって軽元素・軟X線が測定可能なシンクロトロン放射光ビームラインは存在するが、どんなサンプルでも入れさせてもらえるかとなると、大きな制限がある。ルーチン分析に使えるシンクロトロンビームラインは日本国内に無い。軽元素・軟X線測定のためには、真空チャンバーの設置から光軸合わせまで自前で行う必要がある。これは技術的には大変な熟練を要する作業である。また、測定元素毎に波長領域が大きく変化するので、AlとSiとでは別々のビームラインを使わなければならない。このように実験上の困難が大きい軟X線吸収スペクトルであるが、次に述べるEXEFS法を使えば、国内に数千台ある蛍光X線分光分析装置(XRF)や、電子プローブX線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて、装置の改造なしに、簡易に測定することができる。EPMAを用

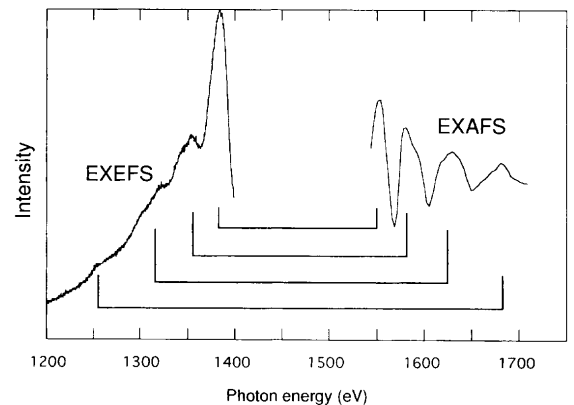


Fig. 5. Comparison of EXEFS¹⁹⁾ and EXAFS²⁰⁾ for Al metal.

いれば短時間（2～3時間）で、直径数十 μm の局所領域のX線吸収スペクトルが容易に測定できることを強調したい。

4. EXEFS法

RAE蛍光X線スペクトルが、X線吸収スペクトルと酷似していることを、河合らは1993年に示唆し⁹⁾、1997年になって、実際にそのスペクトル成分を金属アルミニウムや酸化アルミニウムのK-LL RAE蛍光X線スペクトルによって示すことに成功した^{18,19)}。

Fig. 5は金属アルミニウムのK α 蛍光X線スペクトルの低エネルギー側のRAE微細構造（EXEFSと書いたスペクトル）¹⁹⁾とフランスの研究者²⁰⁾がシンクロトロンを用いて測定した真のEXAFSスペクトルをならべてプロットしたものである。EXAFSの方が振動構造は顕著であるが、蛍光X線スペクトルにも振幅は小さいが同じ形状の振動微細構造が現われている。この微細構造をフーリエ変換することによって、アルミニウム金属中の、第1～第4近接原子間距離を、8pm以内の誤差で求めることができた。

この方法を当初「ラジエティブ・オージェEXAFS法」などと呼んだが、上述したように、「ラジエティブ・オージェ」という用語が物理的にも不適切であり、認知度も低いことから、本方法と呼ぶための新しい用語が必要となり、EXEFS法という用語を用いることにした²¹⁾。1997年10月に東京で開催された「第5回東日本XAFS勉強会」²²⁾で本方法について発表した際、「方法を発明したのだから名前もつけるべきだ」というコメントをもらったからである。EXEFSはExtended X-ray Emission Fine Structureの頭文字である。1998年の夏に開催された、「第12回真空紫外物理国際会議」（サンフランシスコ）²³⁾、「第47回デンバーX線分析会議」（コロラドスプリングス）²⁴⁾、「第10回X線吸収微細構造国際会議」（シカゴ）²⁵⁾、「第15回X線光学・微量分析国際会議」（アントワープ）²⁶⁾においてEXEFS法の発表を行った。デンバー会議では「XEFS and EXEFS」と題す

るポスター発表でポスター賞を受賞し、アントワープでは45分の招待講演を行ったので、EXEFSという分析法も十分に認知されてきたと感じている。

最初のEXEFSの論文¹⁹⁾は、蛍光X線でX線吸収スペクトルが測定できるというものであった。国内の企業の分析センターや外国の研究者へプレプリントを大量に配布した。EXEFS法についてのアイデアは、この論文を投稿する数年前から様々な国際会議で発表したり、他の研究者の発表に対するコメントの形式で述べたりした。例えば、「第28回国際分光学会議」(1993年ヨーク)や「湾曲結晶X線光学素子の方法と応用ワークショップ」(1995年グルノーブル)²⁷⁾で行った講演ではスペクトルの類似性を指摘した。「第14回加速器の研究・産業応用国際会議」(1996年デントン)では、RAEの発表を行った研究者に対するコメントとして、RAEの応用として将来X線吸収分光が可能になるという意見を述べた。実際に実験を行ったのは東北大学科学計測研究所の林久史ら¹⁹⁾と(株)ジャパンエナジー分析センターの田沼ら^{28,29)}だけだったようである。

田沼ら²⁸⁾はEPMAを用いてAlのEXEFS測定に成功した。彼らは我々の実験を知った直後に追実験に成功した。田沼らの実験は、単に我々の追実験にとどまらず蛍光X線の代わりにEPMAを用いることにより、1 μ mのビーム径でEXAFSと等価なスペクトルが測定可能であることを示した点に意義がある²⁹⁾。EXEFSに関する最初の論文が出版される前に、我々とは別のグループによって格段の進歩があったわけである。

「第30回国際分光学会議」(1997年メルボルン)で我々と田沼の共同研究について講演を行ったところ³⁰⁾、その半月後には、CSIRO (Commonwealth Scientific Industrial Research Organization) 鉱物研究部門のHarrowfieldらもフィリップスの蛍光X線分光器でSi K EXEFS測定に成功した。同時期に我々も理学電機工業(株)と共同で様々なSi化合物を測定した^{2,31,32)}。CSIROの方が我々より先にSi EXEFS測定に成功していたが、彼らにはK吸収スペクトルに関する経験が無かったため、測定したEXEFSスペクトルのどの部分がK吸収端になるのか判断できなかったようである。

その後、本方法を用いたX線吸収スペクトル測定に関して、Mg³³⁾、Si^{34,35)}などの報告がある。また解説^{36,37)}も出版された。

5. EXEFS法のデータ解析

Fig. 5のEXEFSの振動構造が解説^{36,37)}で述べたようにEXAFSと等価な原因によって出現するのであれば、EXAFSと同様な解析によって、局所構造(すなわち動径分布関数)に関する物質情報を引き出すことができる。Fig. 1に示すようなK $\alpha_{1,2}$ 主線のすそ野に乗った微細構造か

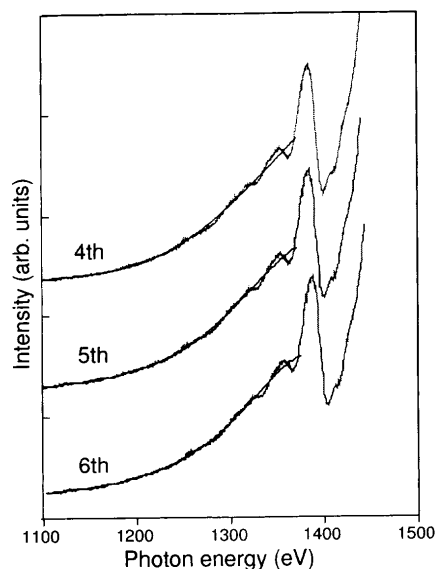


Fig. 6. Background estimated by 4th, 5th, and 6th order polynomial for Al metal EXEFS.

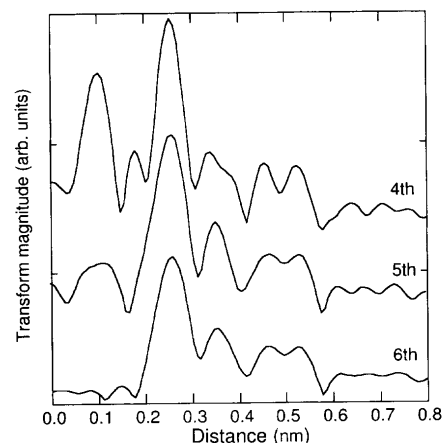


Fig. 7. Fourier transform of spectrum in Fig. 6.

ら、正味の微細構造を抜き出す必要がある。ゆっくりと減少するすそ野の形状を除くためには、Fig. 6のように多項式を当てはめた曲線を引く。この時EXAFSでは、スプライン関数や6次の多項式などが使用されている。EXEFSでは、EXAFSに比べて振動の振幅が急激に減少する。このため、EXAFSと比較してEXEFSの方が解析は難しい。4次、5次、6次の多項式をバックグラウンドとしてフィットさせた結果がFig. 6には示してある。見た目には大した差異は無いように見えるが、フーリエ変換を行って動径分布関数に変換すると(Fig. 7)、4次または5次の多項式を用いた場合には第1近接(0.26 nm)よりも近い距離(0.1 nm)にも原子が存在するかのような偽のピークが出現する。従って、多項式の次数はEXAFS解析と同じ6次が適当であることがわかる。

L殻から振り出された電子 (shaken electron, Fig. 3参照) は、固体中で物質波として振る舞う。振り出された電子の波長が隣接原子との間に定在波を形成する波長か、そうでない波長かによりスペクトルが振動する。従って、測定さ

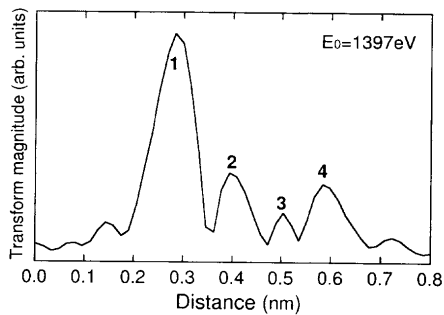


Fig. 8. Fourier transform of EXEFS spectrum of Al including phase shift. Peaks 1 to 4 correspond to the first to fourth nearest neighbor atomic distances (taken and modified from Hayashi et al.¹⁹⁾).

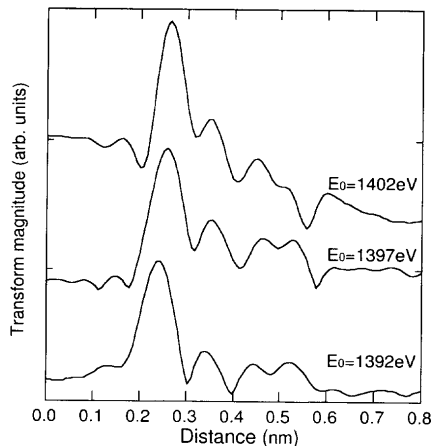


Fig. 9. Fourier transform of Al EXEFS with the change of threshold energy.

れたX線スペクトルのエネルギーを、振り出された電子の波長、言い換えれば、電子の波数に正確に換算することが重要である。X線のエネルギーを E 、電子の質量を m とすれば、振り出された電子の波数 k は、 $k = \sqrt{2m(E_0 - E)}/\hbar$ で表される。ここで、 \hbar はプランク定数、 E_0 はRAEの立ち上がりのエネルギーである。文献19では、Alに対して $E_0 = 1397$ eVを用いて解析した。この値は、Fig. 5のEXAFSを解析したFontaineら²⁰⁾が用いた E_0 を蛍光X線スペクトルに換算したものである。この時のフーリエ変換結果をFig. 8¹⁹⁾に示す。Fig. 8はFig. 7と基本的には同一の結果である。Fig. 8ではフーリエ変換する際に、Fontaineらと同一の位相シフトも考慮したので、第1から第4近接原子間距離 (Fig. 8の1~4のピーク) も8 pm以内の誤差で正確に求められている。 E_0 が5 eV変動したらどのようなフーリエ変換結果が得られるかを示したのが、Fig. 9である。位相シフトが入っていないので、原子間距離の絶対値は求まらず40 pm程度短い値になる。また位相シフトを入れないと、遠くの原子の動径分布関数形状がFig. 8と比較してずれているのがわかる。 E_0 が小さい方へ5 eVずれると、原子間距離のずれは大きい、大きい方へずれた場合の影響は少ないことがわかる。

一般に試料は純粋のものばかりではなく、不純物が混合

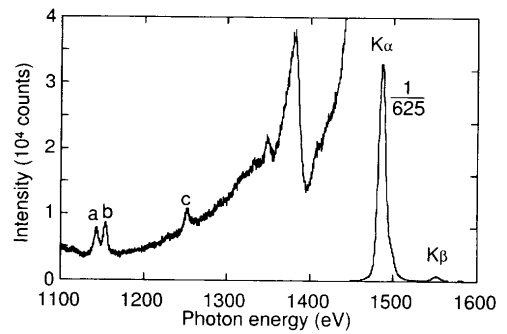


Fig. 10. EXEFS spectrum of Al in $AlPO_4$ (taken and modified from Kawai et al.¹⁸⁾). (a) Third order Sn $L\alpha$ line, (b) second order S $K\alpha$ line, and (c) first order Mg $K\alpha$ line.

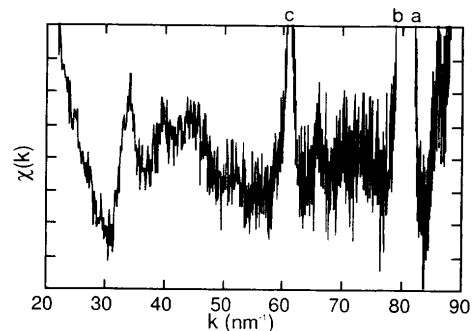


Fig. 11. EXEFS extracted from Fig. 10.

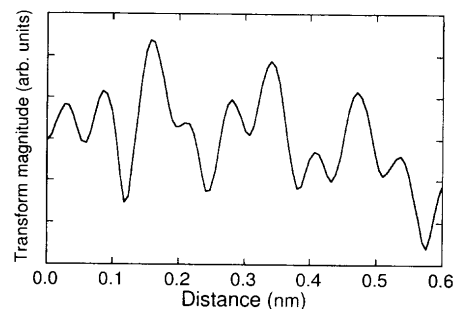


Fig. 12. Fourier transform of Fig. 11.

している場合が多い。このような場合にどのような影響があるかを調べてみた。Fig.10はりん酸アルミニウム($AlPO_4$)のEXEFS測定結果である¹⁸⁾。試料の純度は60%程度であった。Fig.10のピークa~cは不純物のピークである。Fig.10から6次の多項式でバックグラウンドを差し引き、波数 k に対してプロットすると、Fig.11になる。これをフーリエ変換したのがFig.12である。Fig.10のスペクトルは、元来S/Nがあまり良くない。不純物線を残したままでフーリエ変換したのでは、第1近接に相当する距離にもピークは現われない (Fig.12の120 pmに第1近接のピークが現われるはずである)。一方、不純物線を取り除いて(Fig.13)フーリエ変換を行うと、Fig.14に示したように正しい位置にピークが現われる。不純物線の形状としてガウス関数を仮定してフィッティングし、測定データからそのガウス関数を差し引いた。ガウス関数を引いた後のでこぼこは

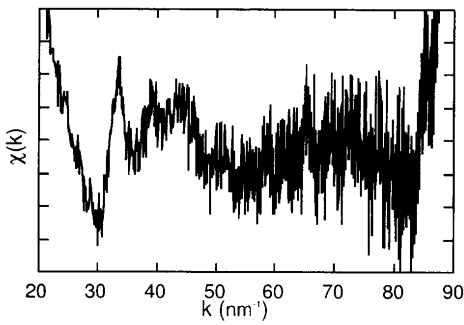


Fig. 13. EXEFS is extracted from Fig. 10 and contamination lines have been removed (taken and modified from Kawai et al.¹⁸⁾).

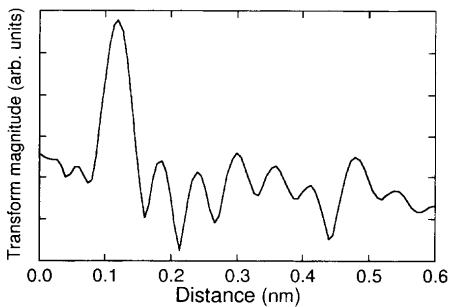


Fig. 14. Fourier transform of Fig. 13.

EXEFS構造であるとして、フーリエ変換している。実際の解析では、電子が酸素原子で散乱される際の位相シフトも考慮してフーリエ変換する必要がある。

XRF装置は、技術的に完成された分析装置であり、実験精度は大変高い。X線出力は安定しており、装置は数十時間の測定でも、安定なデータが取得可能である。従ってEXEFSのように、微弱な変動成分を持つスペクトルを、数十時間かけて何回も積算し、解析に耐えうるS/Nのデータを得るのに適している。一方EPMAは、電子銃で電子を試料に照射する機構であるため、試料の表面状態により、電子ビーム電流が変動する可能性がある。電子ビームによって、試料表面では炭素蒸着が生じたり、試料によっては揮発・散逸が生ずる。従って、データを取得する場合には、通常のEPMA測定以上に電子ビーム電流値の変化を十分モニターして、信頼性のあるデータを得ることが重要である。ビームスタビライザーをEPMAに付加すればEXEFS測定に適した安定性が確保できる。

これまで、EXEFS法で得られたスペクトルは、真のEXAFSスペクトルと良く一致していると述べてきた。公平のために、得られているすべてのEXEFSスペクトルとEXAFSとを比較して、最もよく一致する場合と、最も一致が悪い場合を示しておく必要がある。Fig.15は、MgOのEXEFSとEXAFSの比較である。EXEFSはEPMAで約3時間かけて測定したもので、分析面積は、40 μ m径であった。EXAFSは高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設(PF)のBL-11Aで測定されたもので

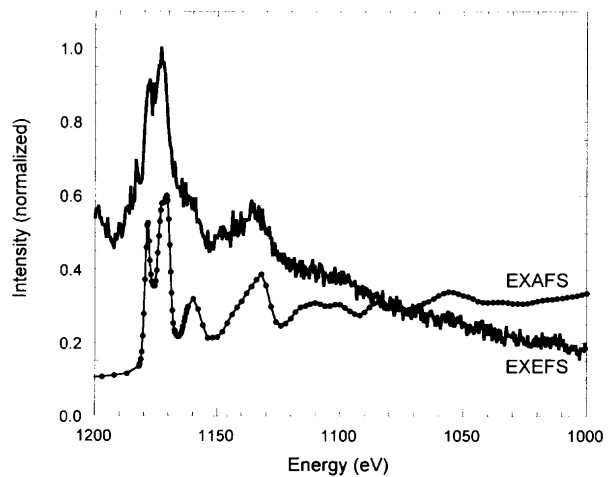


Fig. 15. Measured EPMA-EXEFS spectrum of Mg in MgO compared with synchrotron radiation EXAFS (taken and modified from Kawai et al.³³⁾).

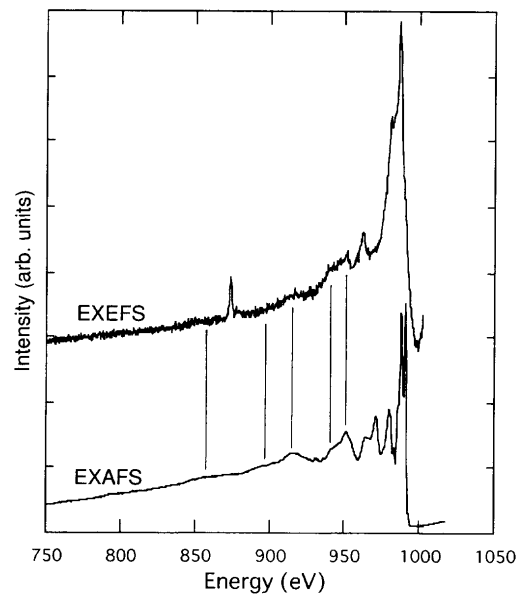


Fig. 16. Measured EPMA-EXEFS spectrum of Na in NaCl compared with synchrotron radiation EXAFS (taken and modified from Kawai et al.³⁰⁾).

ある。EPMAで測定したEXEFSと比較できるようなMgOのEXAFSスペクトルを文献で探したところ、吸収端近傍の高分解能XANESスペクトルが京都大学吉田研究室によって(分子科学研究所UV-SOR利用)報告されていた³⁸⁻⁴²⁾。しかしEPMAの広い測定範囲に対応したMgOのK吸収スペクトルを探すことができなかったため、特別に依頼してPF BL-11Aで測定してもらったものである。通常はBL-11Aビームラインは非公開である。たまたまビームラインの改造が終わり、分光特性を評価するための適当な試料を探していることを知り、評価のためにMgOを測定してもらったものである。両者を比較すると、形状はほとんど同一である。吉田研究室の一連の測定は触媒担体としてのMgOに注目した研究である。EXEFS法も同じような触媒研究の目的に利用可能である。

一方、最も一致の悪い例を Fig.16 に示した。NaCl の Na K 吸収端の測定例である³⁰⁾。EXAFS は UV-SOR で村田らが測定したもので、それ以外の報告例は無い。吸収端近傍 (1000-970 eV) の形状の一致が悪い。970 eV 以下のエネルギー領域のスペクトルの一致はかなりよい。EXEFS は EPMA でビームサイズは 50 μm 径であった。875 eV のピークは $\text{ClK}\alpha$ の 3 次の回折線である。EXAFS 振動周期は両者良く一致しているので EPMA スペクトルをフーリエ変換すると、正しい動径分布関数を得ることができた。

6. おわりに

電子プローブ X 線マイクロアナライザー (EPMA) や蛍光 X 線分光分析装置 (XRF) を用いれば、シンクロトロン放射光を用いた場合と同様な X 線吸収スペクトルが、装置の改造もなく簡単に測定可能な方法 (EXEFS 法) について述べた。現時点で測定に成功している装置は、XRF では、理学電機工業 (株) RIX2100, (株) 島津製作所 XRF-1700, フィリップス PW1404 である。EPMA では、日本電子 (株) JXA-8800, JXA-8900, (株) 島津製作所 EMX-SM である。類似の波長分散型 XRF は全世界で 10000 台、EPMA は 3500 台が利用されており、他の機種でも装置の改造無しに、通常の分析操作で測定可能と思われる。シンクロトロン放射光は、測定時間は短く質の良いスペクトルが測定可能であるが、多元素測定のためには、それぞれのエネルギーのビームラインを渡り歩く必要があり、ビームタイムも限られ、コスト的にも不利であろう。また分析が必要な現場からは遠方にある。現在 EXEFS 法で局所スペクトル測定に成功した最も狭い面積は、1 $\mu\text{m}\phi$ のビーム径である。このような局所の X 線吸収スペクトルが数時間で得られる。分析面積を大きくし、エネルギー範囲を狭くすれば XRF なら数十分で吸収スペクトルが得られる。シンクロトロンでは限られた研究者のみが測定できた軟 X 線吸収スペクトルが、EXEFS 法を用いれば簡単に測定できる。原理的に解決しなければならぬ課題は、他の解説³⁶⁾ に述べたように多いが、今後この方法は、S や Cl までは確実に応用可能である。EXEFS 法が適用できる元素数を増やすことが当面の課題であろう。

本研究が世に出るに当たり多くの方々への支援があったことを感謝します。中でも特に、関西 XAFS 研究会、東日本 XAFS 勉強会、X 線分析討論会、日本学術振興会製鋼第 19 委員会、日本鉄鋼協会「有害試薬を用いない新高感度分析技術」研究会、関西分析研究会、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会、放射光産業利用技術懇談会では早い時期に成果発表のチャンスを与えていただくことができました。(株) ジャパンエナジー分析センター田沼繁夫氏、理化学研究所前田邦子氏、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設北島義典氏、

京都教育大学村田隆紀先生、京都大学大学院工学研究科粟倉泰弘先生、理学電機工業 (株) 二澤宏司氏、奥田和明氏、日本電子 (株) 高橋秀之氏、および (株) 島津製作所の協力に感謝します。東京大学太田俊明先生、東北大学宇田川康夫先生、千葉大学藤川高志先生には本総説に関して有益な助言をいただきました。本研究の一部は池谷科学技術振興財団の助成および文部省科学研究費により行われました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 1) A. Ono and M. Narita: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **3** (1998), 414.
- 2) J. Kawai, K. Hayashi, K. Okuda and A. Nisawa: *Rigaku Journal*, **15** (1998) 2, 33.
- 3) R. E. Van Grieken and A. A. Markowicz: *Handbook of X-Ray Spectrometry, Methods and Techniques*, Marcel Dekker, New York, (1993).
- 4) K. Tohji and Y. Udagawa: *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 7590.
- 5) E. W. White and G. G. Johnson, Jr.: *X-Ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables*, ASTM Data Series DS 37A, ASTM, Philadelphia, (1970).
- 6) F. Bloch and P. A. Ross: *Phys. Rev.*, **47** (1935), 884.
- 7) F. Bloch: *Phys. Rev.*, **48** (1935), 187.
- 8) T. Åberg: *Phys. Rev.*, **A4** (1971), 1735.
- 9) J. Kawai, T. Nakajima, T. Inoue, H. Adachi, M. Yamaguchi, K. Maeda and S. Yabuki: *Analyst*, **119** (1994), 601.
- 10) T. Åberg and J. Utriainen: *J. Phys. Colloq. (Paris)*, **32** (1971) C4, 295.
- 11) A. Meisel, G. Leonhardt and R. Szargan: *X-Ray Spectra and Chemical Binding*, Springer-Verlag, Berlin, (1989), 249.
- 12) H. Hayashi, N. Watanabe and Y. Udagawa: *J. Phys., Condens. Matter*, **8** (1996), 37.
- 13) K. Maeda and J. Kawai: *Adv. X-Ray Chem. Anal. Jpn.*, **25** (1994), 25.
- 14) T. Hayasi: *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **33** (1949), 123.
- 15) T. Shiraiwa, T. Ishimura and M. Sawada: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12** (1957), 788.
- 16) F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern: *Phys. Rev.*, **B11** (1975), 4825.
- 17) 石井武比古: 私信.
- 18) J. Kawai, K. Hayashi and Y. Awakura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997), 3337.
- 19) K. Hayashi, J. Kawai and Y. Awakura: *Spectrochim. Acta B*, **B52** (1997), 2169.
- 20) A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux and J. M. Estava: *J. Phys. F, Met. Phys.*, **9** (1978), 2143.
- 21) J. Kawai and K. Hayashi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **92** (1998), 243.
- 22) 第 5 回東日本 XAFS 勉強会 予稿集, 東京, (1997).
- 23) J. Kawai: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, (1999), Proc. 12th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, (in print).
- 24) J. Kawai, K. Hayashi and K. Maeda: *Adv. X-ray Anal.*, **42** (1999), Proc. 47th Annual Denver X-ray Conference, (in print).
- 25) J. Kawai and K. Hayashi: *J. Synchrotron Radiation*, **6** (1999), Proc. 10th Int. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure, (in print).
- 26) J. Kawai: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 445.
- 27) Workshop on Methods and Applications of Curved Crystal X-Ray Optics, ed. by A. Freund.
- 28) 田沼繁夫: 私信.
- 29) S. Tanuma and M. Nishio: *Spectrochim. Acta B*, **B53** (1998), 505.
- 30) J. Kawai, K. Hayashi and S. Tanuma: *Analyst*, **123** (1998), 617.
- 31) J. Kawai, K. Hayashi, K. Okuda and A. Nisawa: *Chem. Lett.*, (1998) 245.
- 32) J. Kawai, K. Hayashi, K. Okuda and A. Nisawa: *Rigaku-Denki Journal*, **29** (1998) 1, 23.
- 33) J. Kawai, H. Takahashi, K. Hayashi, S. Okazaki and Y. Awakura: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 80.
- 34) J. Kawai and H. Takahashi: *Spectrochim. Acta B*, **B54**, (1999), 231.
- 35) J. Kawai, H. Takahashi and R. Shimizu: *J. Trace Microprobe Techniq.*, **17** (1999) (in press).

- 36) J.Kawai: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **47** (1998), 161.
- 37) J.Kawai and K.Hayashi: *Bunseki*, (1999), (in print).
- 38) H.Yoshida, T.Tanaka, K.Nakatsuka, T.Funabiki and S.Yoshida: *Acid-Base Catalysis II*, Kodansha, Tokyo, (1994), 473.
- 39) T.Yoshida, T.Tanaka, H.Yoshida, T.Funabiki, S.Yoshida and T.Murata: *J. Phys. Chem.*, **99** (1995), 10890.
- 40) T.Yoshida, T.Tanaka, H.Yoshida, T.Funabiki and S.Yoshida: *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), 2302.
- 41) H.Aritani, T.Tanaka, T.Funabiki, S.Yoshida, M.Kudo and S.Hasegawa: *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), 5440.
- 42) H.Yoshida, T.Tanaka, M.Yamamoto, T.Yoshida, T.Funabiki and S.Yoshida: *J. Catal.*, **171** (1997), 351.