

3d 遷移金属の XANES

徳吉 哲夫・中井 生央
電気電子工学科

XANES of 3d transition metals

Tetsuo TOKUYOSHI and Ikuo NAKAI
Department of Electrical and Electronic Engineering
Tottori University, Tottori, 680 Japan
E-mail: nakai@ele.tottori-u.ac.jp

Abstract: We report X-ray absorption near edge structure (XANES) for 3d transition metals such as Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu. The XANES spectrum has a pre-peak which corresponds to the 1s-4p transition. The more the nearest-neighbor atomic distance increases, the more the pre-peak grows.

Key words: XANES, 3d transition metals, pre-peak, nearest-neighbor distance, energy level, degeneracy

1. はじめに

物質の構造や電子状態を調べる手段として、X線回折、電子顕微鏡、中性子散乱、光電子分光など数々の方法が用いられている。その中で特定の構成元素の電子状態や局所構造（原子間距離、配位数など）を知る方法として、XAFS(X-ray absorption fine structure)解析が近年注目されている。

XAFS 測定に有効な放射光（強力な X 線）を発生する国内の施設には、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 UVSOR 研究施設（愛知県東岡崎市）、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（茨城県つくば市）などがある。また、更に強力な第三世代の放射光施設としては ESRF（フランス、グルノーブル）、APS（アルゴンヌ、アメリカ）、現在建設中の SPring-8（兵庫県西播磨）があげられる。

我々は、XAFS の中でも電子状態を知ることができる XANES(X-ray absorption near edge structure) に着目し、3d 遷移金属について測定したので報告する。

2. 原理

ここでは、X線を物質に照射したときに起こる現象とそのときに得られる情報について説明する。

2.1 X線の吸収

物質にX線を照射すると、それを構成する元素固有のエネルギーのX線が吸収される。このX線の吸収によって、内殻電子が電子の詰まっていない空の軌道に励起される。図1に示すように、例えばFe原子の場合、7112eVのX線を吸収してK殻（1s軌道）の電子がN殻（4p軌道）に上がる。

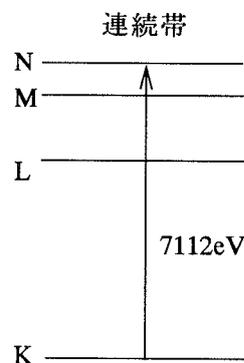


図1 Fe原子のK端X線吸収

このとき、空軌道のエネルギーやその電子分布は、同じ原子でも酸化数、配位原子の種類、配位の対称性などにより容易に変化する。そこで、X線の吸収スペクトルを観測すると特定の原子の電子状態やその周囲の局所構造を知ることができる。

X線を試料に照射すると、一部は試料に吸収される。このため、試料を透過する前の入射X線強

度 I_0 と透過後の X 線強度 I との間には次のような関係がある。

$$\mu d = \ln \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

ここで、 μ は吸収係数、 d は試料の厚さ、 μd は X 線の吸収量を示す。

2.2 XANES と EXAFS

図2が Fe 原子について XAFS 測定を行った結果である。横軸が照射した X 線のエネルギー (eV)、縦軸が吸収量を表している。この XAFS 波形の吸収端と呼ばれる部分では、X 線を吸収して内殻電子が外殻空軌道に励起されるため、吸収量が急激に増加している。XAFS はエネルギー範囲の違いから、XANES と EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) に分けられる。XANES は吸収端付近の微細構造を示し、EXAFS は吸収端から 50eV 以上の微細構造を指す。XANES 波形を解析することにより選択した種類の原子での電子状態がわかるのに対して、EXAFS 波形からはその原子周辺での局所構造がわかる。

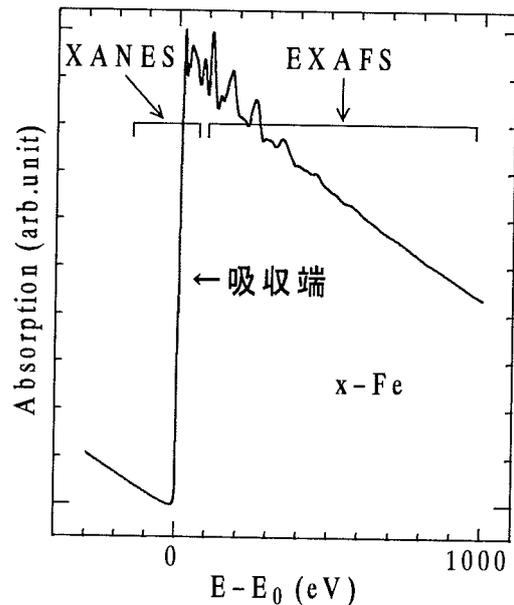


図2 Fe 原子の XAFS 測定結果

3. 実験方法

測定は、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の実験ステーション BL-12C で行った[1]。図3に測定系の概略を示す。シンクロトロン放射光蓄積リングから放射された

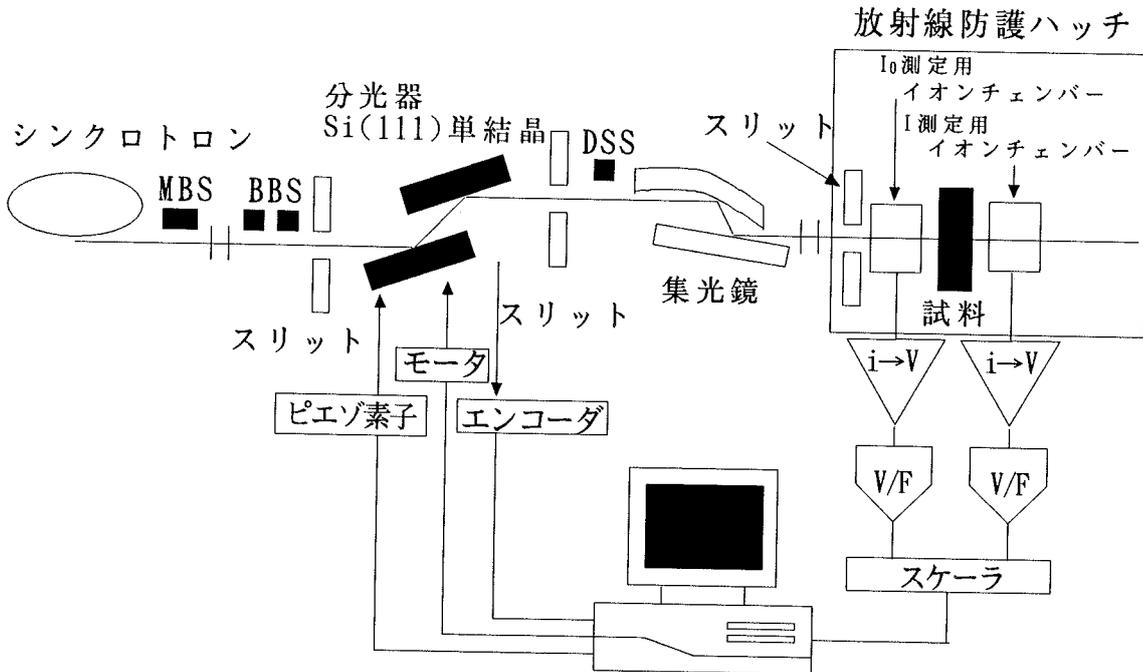


図3 実験ステーション BL-12C の構成[1]

MBS : 主ビームシャット, BBS : ブランチビームシャット, DDS : 下流シャット

連続X線をSi(111)モノクロメータで単色化した後、試料直前のスリットでビームサイズを $0.5 \times 1\text{mm}^2$ に成形し、試料に照射する。試料前後のX線強度 I_0 と I をイオンチェンバーで測定し、式(1)より吸収量を求める。試料は3d遷移金属薄膜で厚さは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。また試料の温度は 300K である。

4. 測定結果

図4に測定した3d遷移金属のXANES波形を示す。各元素で異なったエネルギーのX線を吸収し、また試料の厚さなどの測定条件の違いによって、X線吸収量が異なる。そこで各波形を比較するためにエネルギーは吸収端のエネルギー E_0 (eV)との差を示し、吸収量は1に規格化してある。なお吸収端のエネルギーは、各XANES波形における最もエネルギーの低い変曲点での値とする(表1)。

5. 考察

XANES測定結果を見ると、プレピーク(吸収端付近に現れるS字状のピーク)が顕著なものとして現れるものがある。これは、内殻電子の外殻空軌道へのつまり方が元素により異なるためであると考えられる。そこでまず吸収端のピークがはっきりとしている希土類元素Gdについて考え、次に結晶構造の異なった酸化銅 Cu_2O 、 CuO について考える。そして最後に3d遷移金属元素について考察する。

5.1 電子の遷移条件

X線の吸収は原子での電子状態の変化を伴って起こる。そこで、X線を照射したときの電子遷移について詳しく知っておく必要がある。

原子内の電子はそれぞれの軌道を運動し、その電子軌道は4つの量子数、すなわち主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m 、スピン量子数 s で表される。主量子数 n 、方位量子数 l は整数で、 $n \geq l + 1$ 、磁気量子数 m は $-l \leq m \leq l$ でやはり整数値をとる。これに対しスピン量子数 s は $\pm 1/2$ という半整数をとる。内殻電子はX線のエネルギーを吸収して外殻の空軌道に遷移する。このとき、内殻電子の初期状態における量子数を $\{n_0, l_0\}$ 、終状態における励起電子の量子数を $\{n, l\}$ とすると、次の選択則が成り立つ軌道に内殻電子

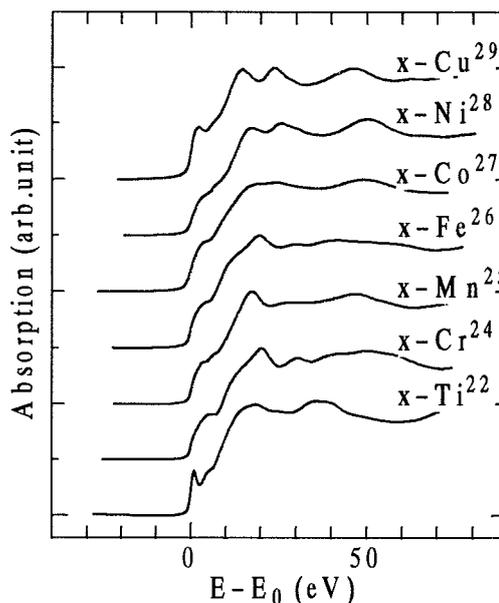


図4 3d遷移金属のXANES測定結果

表1 3d遷移金属のK吸収端のエネルギー E_0

| 元素 | 原子番号 | E_0 (eV) |
|----|------|------------|
| Ti | 22 | 4963.1 |
| Cr | 24 | 5984.5 |
| Mn | 25 | 6532.1 |
| Fe | 26 | 7104.6 |
| Co | 27 | 7705.8 |
| Ni | 28 | 8322.1 |
| Cu | 29 | 8970.0 |

が励起される。

$$\begin{cases} \Delta j = j - j_0 = 0, \pm 1 \\ j: \text{全角運動量 } j = l \pm 1/2 \\ \Delta l = l - l_0 = \pm 1 \\ l: \text{方位量子数} \\ \Delta n = n - n_0: \text{制限なし} \\ n: \text{主量子数} \end{cases} \quad (2)$$

上述の選択則より、離散軌道へ遷移する場合は線スペクトルになり、イオン化準位以上の連続帯へ遷移する場合には鋭い吸収端を持つ連続スペクトルになる。X線の吸収によりK殻の電子が連続帯に遷移するのがK吸収であり、L殻の電子が関

与する場合はL吸収と呼ばれる。また、L吸収には3つの吸収があり、エネルギーの低い順にL_I, L_{II}, L_{III}と呼ばれ、M殻の場合にはI~Vまで5つある。連続帯はあらゆる角運動量を持つ部分の和に展開できるため、どの準位からでも連続帯への遷移は可能である。こうした特性吸収端のエネルギーは各元素に特有であり、原子番号順に高くなる(表1)。

5.2 Gdの吸収端

図5は希土類元素GdのL吸収端でのXAFSである。図からわかるように3つの吸収端(L_I, L_{II}, L_{III})が現れている。

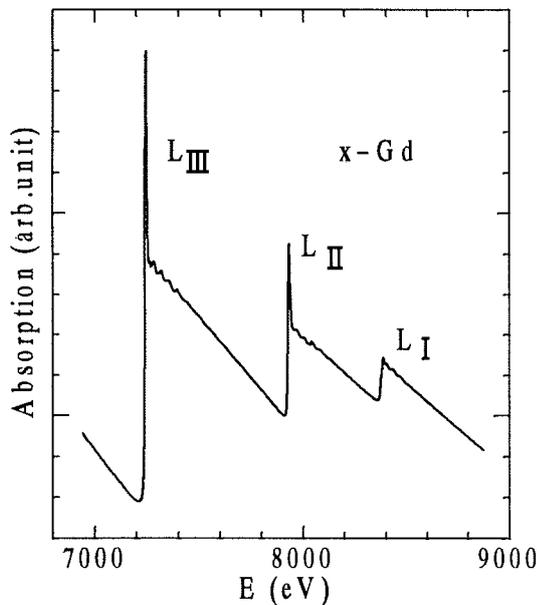


図5 希土類金属GdのXAFS

表2 Gdの電子配置

| 原子番号 | 電子配置 |
|------|---|
| 64 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ |

- L_I 吸収端：2s電子 → 6p軌道
- L_{II} 吸収端：2p電子 → 5d軌道
- L_{III} 吸収端：2p電子 → 5d軌道

Gdの電子配置(表2)と式(2)の選択則を考慮すると、L_I, L_{II}, L_{III}の電子は図6に示すように励起される。L_{III}吸収端とL_{II}吸収端の鋭いピークは2p電子が5d軌道に励起されるときに現れ

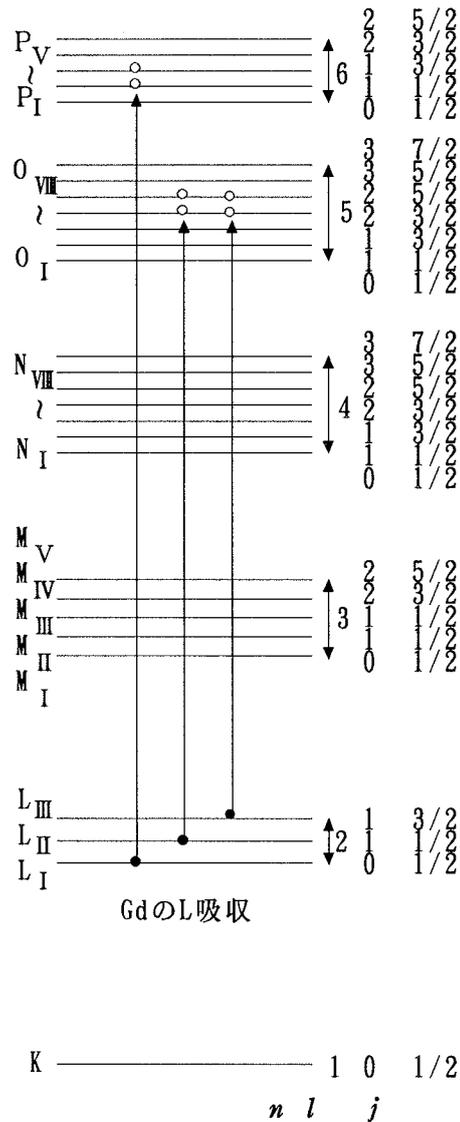


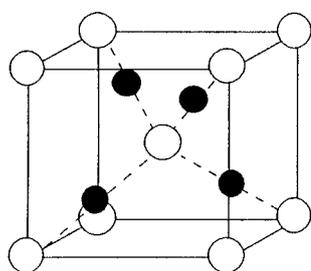
図6 選択則に基づくGdの電子遷移

る。これには、外殻空軌道に入ることのできる電子の数が関係している。外殻空軌道の5d軌道にはすでに1個の電子が入っているが、この軌道には更に9個の電子が入ることができる空席がある。よって、p軌道の6個の電子は容易に5d軌道に遷移するので吸収量が大きくなる。しかしピークの大きさには違いが見られ、L_{III}ピークの方がL_{II}ピークに比べて大きい。これは、励起される電子の数に違いがあるためである。L_{III}からは4個の電子が、L_{II}からは2個の電子がそれぞれ励起される。したがって、電子の数が多い方が吸収量が大きくなる。L_{III}とL_{II}の吸収量の大きさを比較する(実際には、面積で比較する方がよい)

と L_{III} が L_{II} の約2倍になっていることがわかる(図5)。これは、励起された電子数の割合と一致している。したがって、吸収端でのピークは外殻空軌道の状態と励起される電子の数に関係している。

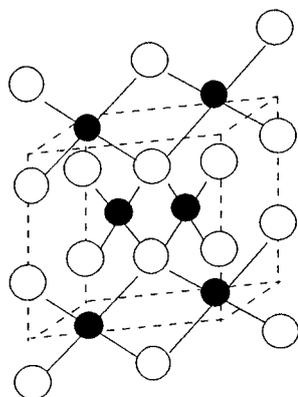
5.3 酸化銅 Cu_2O , CuO の XANES

Cu の酸化物には Cu_2O (酸化第一銅) と CuO (酸化第二銅) があるが、その結晶構造は図7に示すように異なっている。 Cu_2O の場合、 O^{2-} イオンについては正四面体型の4配位、 Cu^+ イオンについては平面の2配位であり、クリストバライト(cristobalite)型の構造である。 CuO の場合、 O^{2-} イオンについては Cu_2O の場合と同様の配位で、 Cu^{2+} イオンのまわりの結合は正方形である。 Cu^{2+} イオンについては平面型の4配位である。このとき、 $Cu-O$ の距離は 1.95 \AA で共有結合性が大きいことを示している。



● : Cu 、○ : O

(a) Cu_2O の構造



● : Cu 、○ : O

(b) CuO の構造

図7 酸化銅の構造

この Cu_2O と CuO についての K 吸収端付近の XANES は図8のようになる[2]。 Cu の電子配置は $3d^{10}4s^1$ であるから、空軌道は1価の銅の場合 $4s$ と $4p$ であり、2価の銅の場合にはそれに加えて $3d$ も空軌道となる。このとき $1s$ 電子は式(2)の選択則より $4p$ 軌道へのみ励起される。孤立原子の $4p$ 軌道は3重に縮退しているが、結晶構造が異なった Cu_2O と CuO では配位の違いなどにより $4p$ 軌道は分裂し、特徴的な微細構造が現れる。

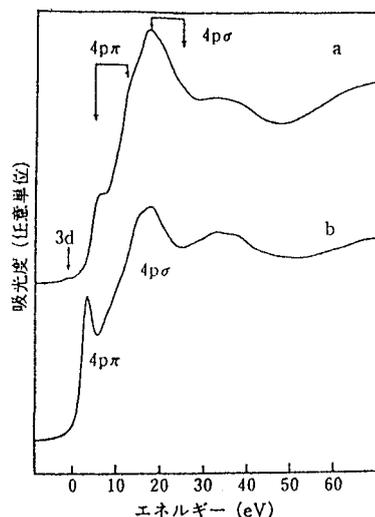


図8 (a) CuO と(b) Cu_2O の XANES (文献[2]より引用)

ここではこの酸化銅の微細構造のうちプレピークに注目し、原子間距離との関係を調べる。 Cu_2O と CuO の原子間距離は表3のようになる[3, 4]。

表3 酸化銅の各原子間距離[3, 4]

| | 格子定数 (\AA) | $Cu-O$ 距離 (\AA) | $Cu-Cu$ 距離 (\AA) |
|---------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Cu_2O | 4.2696 | 1.84 | 3.01 |
| CuO | - | 1.95 | 2.76 |

これを見ると、プレピークが現れている Cu_2O の方が CuO に比べて、 $Cu-Cu$ 原子間距離が大きい。このことから、プレピークが現れる一つの原因として、原子間距離の大きさが考えられる。

5.4 3d 遷移金属の XANES

$3d$ 遷移金属における原子間距離とプレピークの関係について調べるために、図4の XANES 波形を表4に示す最隣接原子間距離の大きさの順に

表4 3d遷移金属の構造と原子間距離[5]

| 元素 | 原子番号 | 結晶構造 | 最隣接原子間距離(Å) |
|----|------|---------------|-------------|
| Ti | 22 | hcp | 2.89 |
| Cr | 24 | bcc | 2.50 |
| Mn | 25 | cubic complex | 2.24 |
| Fe | 26 | bcc | 2.48 |
| Co | 27 | hcp | 2.50 |
| Ni | 28 | fcc | 2.49 |
| Cu | 29 | fcc | 2.56 |

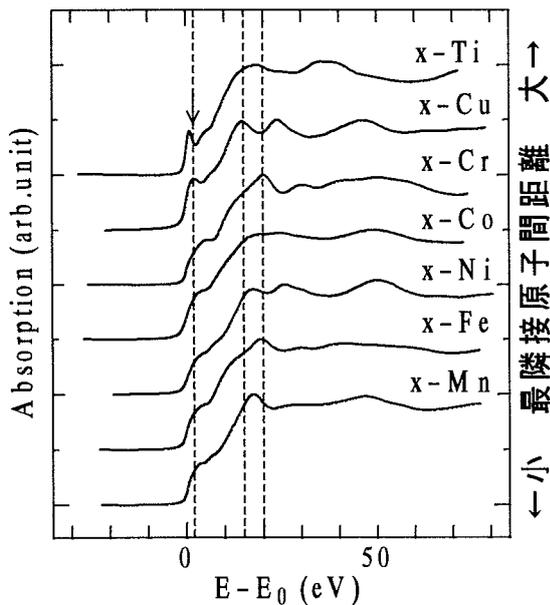


図9 3d遷移金属のXANES (原子間距離での比較)

並べてみる。図9から分かるように原子間距離の大きなものほど、矢印で示した吸収端付近により大きなプレピークが現れる傾向がある。これは、5.3で述べた酸化銅 Cu_2O , CuO と同様の傾向である。言い換えると原子間距離の大きいものにプレピークが顕著に現れる。

遷移金属の XANES 波形を Gd の波形と比較すると、遷移金属での吸収量は Gd ほど急激に増加していない。そこで、1s 電子が外殻空軌道の 4p 軌道に励起される場合について考えてみる。遷移金属の電子遷移は電子配置(表5)と式(2)の選択則を考慮すると図10のようになる。プレピークが顕著なものの場合、プレピーク後の吸収(15~20eV付近)に比べてプレピークでの吸収が急激に増加している。したがって、ここでは1s電子が比較的4p軌道に入りやすくなっている。す

なわち図11に示すように、まず縮退している軌道(4個の電子の空席)に1s電子が励起されプレピークを示す。その後、X線エネルギーの増加に伴って、1s電子がより高いエネルギーの4p軌道(2個の電子の空席)に励起されてプレピーク後の吸収が観測される。

表5 3d遷移金属の電子配置

| 元素 | 原子番号 | 電子配置 |
|----|------|---|
| Ti | 22 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ |
| Cr | 24 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ |
| Mn | 25 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ |
| Fe | 26 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ |
| Co | 27 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ |
| Ni | 28 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ |
| Cu | 29 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ |

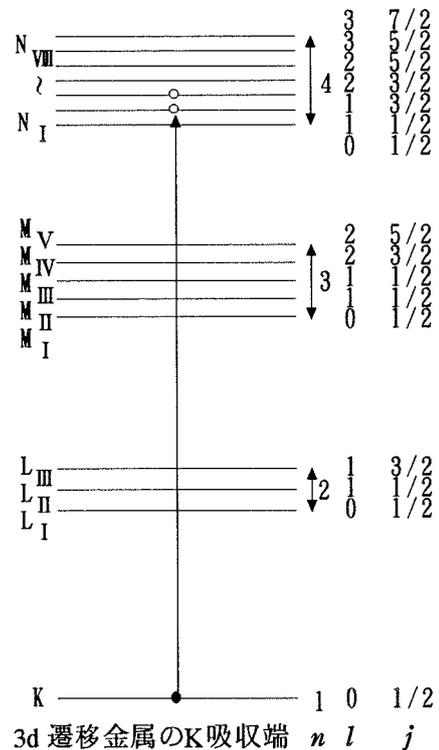


図10 3d遷移金属の電子遷移

方位量子数 $l=2$ をもつ 3d 軌道は軌道角運動量の z 成分 $L_z = mh/2\pi$ ($m=0, \pm 1, \pm 2$) に対応して5つあるが、自由原子ではこれらの5つの状態は縮退している。しかし、金属内においては周りの原子が作る結晶場の影響で3d軌道の縮退が解けて、軌道角運動量の z 成分の期待値はほとんどゼロと

なる[6]. これと同様のことが4p軌道にもあてはまるとすると, 3d遷移金属の結晶場は原子間距離の増加に伴って減少し, その結果, 図11に示すように4p軌道が縮退しプレピークとなって現れると考えられる.

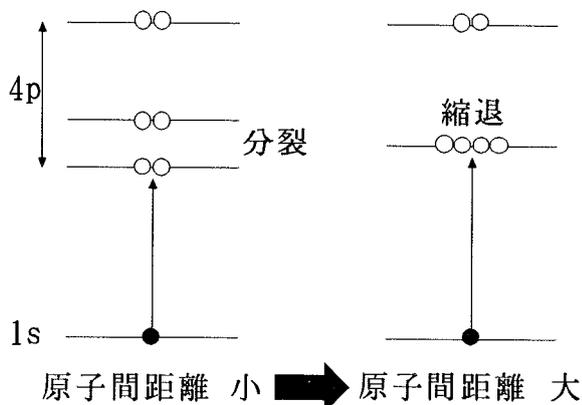


図11 プレピークの現れる原因

5.5 対称性の影響

表4に示すように, 各金属元素は結晶構造, 配位数など対称性が大きく異なっている. 系の対称性が電子軌道の縮退と分裂に影響することはよく知られている.

そこで対称性とプレピークの関係を見るため, 図4のXANES波形を対称性の順に並べて整理したのが図12である. これを見ると対称性の最も低いMnにおいては, 確かに4p軌道は分裂しプレピークが最も小さくなっている. しかし, 同じhcp軌道のCoとTi, あるいは同じfcc構造のNiとCuを比較すると, 同じ対称性であってもプレピークの現れ方は大きく異なっている. また対称

性の高いbcc構造のFeとCrにおいてもプレピークは小さく, 4p軌道は縮退していない. このように3d遷移金属では結晶構造の対称性は4p軌道の分裂に大きく寄与しているとは考えられない.

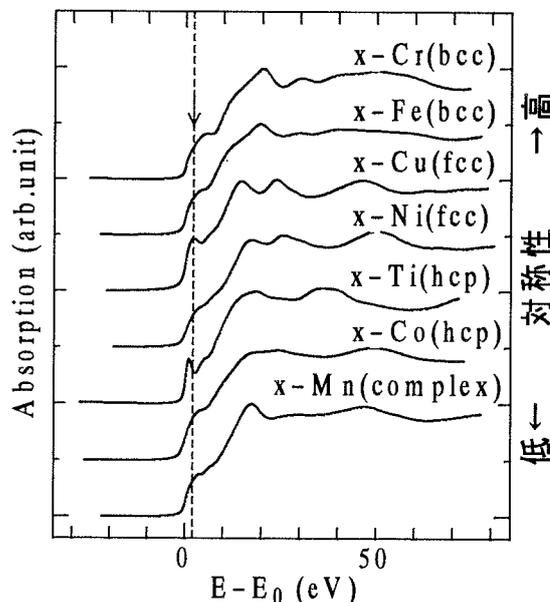


図12 3d遷移金属のXANES(対称性での比較)

6. まとめ

3d遷移金属のXANES波形のピークに着目し, それと原子間距離との関係を調べた. 図13に模式的に示すように, 顕著なプレピークは最隣接原子間距離の大きな金属で観測される. これより原子間距離の大きなものほど結晶場の影響が少ないため, 4p軌道は縮退し, プレピークがより顕著になると結論される.

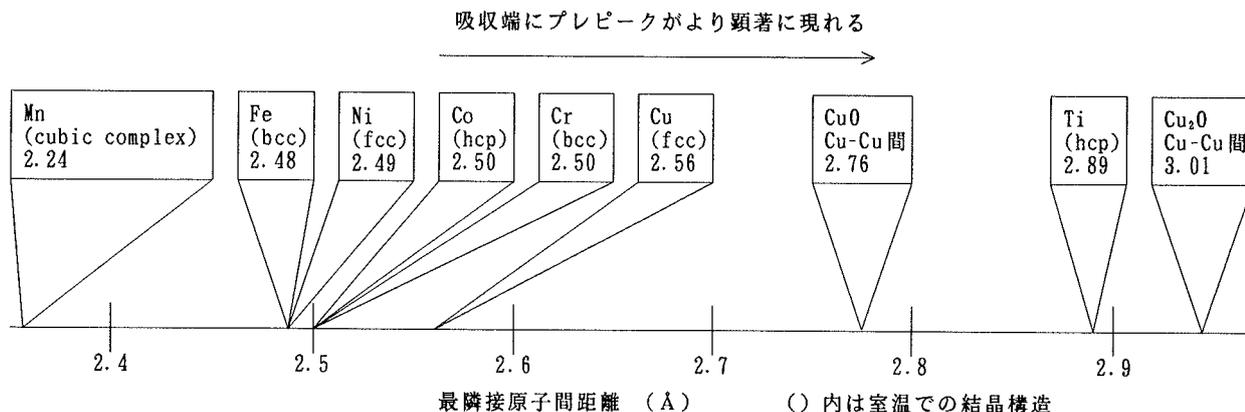


図13 3d遷移金属と酸化銅における隣接金属原子間距離[5]とプレピークの関係

謝辞

本研究は大内伊助氏（徳島文理大学工学部），前田裕宣氏（岡山大学理学部）との共同研究の一部である。XANES実験は高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 Advisory Committee の承認（Proposal No. 95G022）の下に行われた。

参考文献

- [1] M. Nomura and A. Koyama: KEK Report 95-15, pp. 1-21, 1996.
- [2] 宇田川康夫: X線吸収微細構造 - XAFS の測定と解析 -, 日本分光学会測定法シリーズ 26, (株)学会出版社センター, pp. 8-10, 1993.
- [3] 田部浩三, 清山哲朗, 笹木和雄: 金属酸化物と複合酸化物, (株)講談社, pp. 1-2, 1978.
- [4] F.S. ガラッソー: ファインセラミックスの結晶化学, (株)アグネ技術センター, pp. 49-87, 1984.
- [5] C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Willy & Sons, Inc., pp. 23-24, 1996.
- [6] 水谷宇一郎: 材料工学シリーズ 金属電子論 (下), (株)内田老鶴圃, pp. 382-384, 1996.

(受理 平成9年8月25日)