

◁シンポジウム報告▷

シンポジウム

「EXAFSでどこまで分かるか」報告

広島大学理学部 太田 俊明

昨年7月の放射光学会行事委員会(委員長 下村 理)で今年度のシンポジウムのテーマを検討した際、放射光の目玉の一つであるEXAFSをcriticalに検討するシンポジウムはどうかという提案があった。EXAFSはフォトン・ファクトリーが共同利用を始めてから最も活発に実験が行われている分野であるが、その現状はどうなっているのか、どのような問題があるのか私自身も興味があった。講師にはできるだけ現場で実際に実験に携わっている方を選んでプログラムを作成した。開催日は今年の1月23日(火)の1日だけにし、会場は黒田先生のご好意で東京大学附属図書館の会議室を利用させて頂いた。

プログラムは以下の通りである。

1. はじめに …………… 黒田晴雄(東大理)
2. EXAFSの理論 …… 石井忠男(岡大工)
3. 放射光を用いたEXAFS
 - a. PFの装置の現状 … 野村昌治(高工研)
 - b. 触媒のEXAFS …… 朝倉清高(東大理)
 - c. 生体・溶液のEXAFS
 - ……………山口敏男(福岡大理)
 - d. アモルファス物質のEXAFS
 - ……………前田裕宣(岡大理)
 - e. 半導体のEXAFSS
 - ……………大柳宏之(電総研)
 - f. 表面のEXAFSS … 横山利彦(広大理)
4. 新しいEXAFSの試み
 - a. 時間分解EXAFS … 松下 正(高工研)
 - b. X線ラマン散乱によるEXAFS

……………宇田川康夫(分子研)

c. 光音響EXAFS …… 升島 努(広大医)

5. 実験室系のEXAFS

……………田路和幸(分子研)

6. 電子線を用いたEXAFS

……………宇佐美誠二(横国大工)

黒田先生の挨拶の後、一人講演時間20分、質問5分でシンポジウムを始めた。

EXAFSの理論(石井)は、良く知られたEXAFSの公式がどのような仮定に基づいて導かれたか分かり易く解説してもらった。時間が十分でなかったが、テキストには詳細に書かれている。

放射光を利用したEXAFS実験の最初はフォトン・ファクトリーの施設の現状(野村)を説明してもらった。現在、軟X線用2台、硬X線用5台、超硬X線用1台が稼動している。実験上注意すべき点などについても具体的な例をひいて話してもらった。

放射光の応用は対象によって5項目についてそれぞれ専門に実験している研究者に現状をレビューしてもらった。

1. 触媒への応用(朝倉)は化学の分野では最も注目されているものであり、実用触媒に直接適用でき、確かにEXAFSの利用で初めて明らかになった事柄もいくつかある。しかし、EXAFSは活性点だけでなく同じ原子全ての局所構造をみることに、不均一な系では平均化した情報しか得られないことなどの難点があり、EXAFSの適用にふさわしい系を注意深く選ぶことが肝要であろう。

2. 生体、溶液への応用(山口)はEXAFSの液体状態への利用分野であり、生体系ではEXAFSによって従来の定説を覆す新しい結果も出されていて注目されているが、一方、得られる実験精度はせいぜい0.01Åであり、それ以上の細かい議論が出来ない。溶液状態ではpHや温度を変えた構造変化をEXAFSでモニターでき、新しい知見が得られている。この分野では、希釈溶液、または生体物質の数万~数10万原子の中の微量金属原子による吸収測定が必要であり、蛍光EXAFS法が不可欠である。

3. アモルファス物質系への応用(前田)では、GeSe系を例にとってフーリエ交換を用いる従来の解析法での問題点が指摘された。これは、2種類の位相シフトを打ち消し合う原子が存在するとき、注意して解析しないと間違った結果を導くことになる例である。組成や大体の構造が分かっていないとEXAFSは全く無力になってしまう。

4. 半導体への応用(大柳)では、近年薄膜状態での構造解析の需要が高まっているが、この測定のためには全反射型の蛍光X線法が有効であることをMBE蒸着で作成したGe/Si薄膜の測定例を挙げて示された。しかし、現状では測定に10数時間かかる。時間を短縮して質の良いスペクトルを得るために、マルチポールウィグラーの使用する計画、SSDを7個取り付け高検出率の検出器の開発についても話が合った。

5. 表面への応用(横山)はEXAFSとして一つの分野を形成している。軟X線領域ではオージェ電子収量、蛍光X線収量などが表面敏感な検出法として用いられていること、そして、単に吸着原子の配位構造を決定するだけでなく、温度変化の測定から表面原子の振動の異方性を調べることも行われていることなどが紹介された。

午後の最初のセッションでは、新しいEXAFSの試みとしてわが国のオリジナリティのある3種類の方法を取り上げた。時間分解EXAFS(松

下)はエネルギー分散型の光学系を用いることによって、EXAFSスペクトルを5ミリ秒で測定できる。この律速過程は読み取り速度であり、これを改良すれば1ミリ秒以下の測定も可能になる。

X線ラマン散乱法(宇田川)は大気中でC,N,Oなど軽元素のEXAFSが得られること、散乱ベクトルの方向を変えることによって、偏向依存測定と同等の実験ができ、原子の配向に関する情報が得られることをダイヤモンド、グラファイトの測定結果を例にして示された。難点は信号強度が小さく測定に非常に時間がかかる(~10時間)ことである。

光音響法(升島)はX線吸収を熱測定によって調べるもので、その過程は複雑であるが、満足なEXAFSスペクトルが得られている。しかし、バルクの試料は前方への熱拡散があるので必ずしもEXAFSに対応しない。これに対して、同時に測定している光音響の位相のズレは原子の深さに関係してEXAFSと良い対応を示している。この方法も現状ではS/N比が十分でなく、大強度の光源が望まれる。

最後のセッションは実験室で出来るEXAFSを取り上げた。対陰極X線管を用いたEXAFS(田路)では、光学系、検出系を注意深く設計すれば十分満足なスペクトルが得られることが示された。

もう一つは電子線を用いたエネルギー損失分光法によるEXAFS、いわゆるEXELFS(宇佐見)であり、いくつかの測定データが紹介された。まだ、放射光を用いたEXAFSスペクトルにはほど遠いものの、同じ装置でRHEED, AESも測定でき、C,N,Oを含む表面のEXAFSには今後の発展が期待される。

これらの講演の後、約1時間ほど講師全員をパネリストにしてパネルディスカッションを開いた。そして、講演で不明な点についての質疑応答や今後のEXAFSの動向について議論した。この

議論の際、村田さん（京都教育大）がアルカリハライドの可視発光収量によるEXAFSのホットな実験結果を紹介し、注目を集めた。

シンポジウムを終えて、何よりも痛感したのはEXAFSへの関心の高さである。会場は100人で一杯になるが、殆ど空席も無いほどの盛況であった。ちなみに、参加者の内訳は民間58名、大学官公庁24名、学生26名であった。

もう一つは、盛りだくさんの話を1日で済ませたため、かなりタイトなスケジュールにしまったことである。十分な質疑応答の時間が無くて講師の先生も参加者も消化不良になったのではと心配している。

定員100名で打ち切ったため出席したくても出来なかった方もおられると思う。放射光学会よりこのシンポジウムのテキストを発売している（2千円）ので利用されたい。

最後に、忙しい中をテキスト原稿を書いて下さった講師の先生方、そして、休日まで出勤してテキストを間に合わせ、また、会場の受付や整理など一切をやって頂いた事務局の西野さんに感謝の意を表したい。