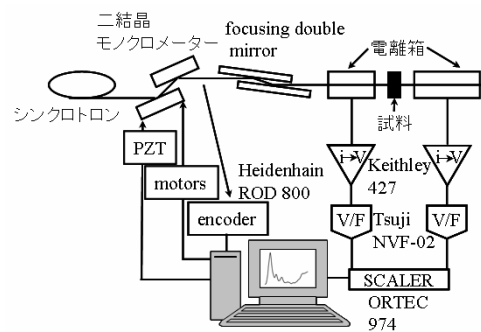


ディビジョン番号	10
ディビジョン名	分析化学

大項目	1. 分析化学
中項目	1-3. X線分析
小項目	1-3-2. XAFS, EXAFS, XANES 分析

概要（200字以内）

構造解析法の一つであり、特定元素周囲の局所構造解析法である XAFS (EXAFS と XANES) 分析法は光源である放射光施設の充実に伴って進展してきた。極端条件下 in-situ 実験、サブマイクロサイズの局所構造解析とそのマッピング、マイクロ秒構造変化の追跡が可能となっている。今後光源や計測技術、解析法の進展に伴い、ナノメートルサイズの局所構造解析とマッピングやナノ秒レベルの構造変化を追跡できると物質機能解明が一段と進展すると期待される。



シンクロトロン光源を用いたXAFS分析装置

現状と最前線

X線吸収分光 (XAFS) は内殻電子励起分光である。そのスペクトルは、内殻準位の電子の励起に相当する X線吸収エネルギー領域で吸収端と呼ばれる急激な立ち上がりした後、エネルギーと共に緩やかに波打ちながら減衰する。吸収端立ち上がりの微細構造を XANES (X-ray Absorption Near - Edge Structure)、高エネルギー側の波打ち構造を EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ。XANES は内殻準位から空軌道への遷移に対応し、空状態密度を反映する。EXAFS は励起された電子が光電子として吸収原子から飛び出すことによって生じる光電子波と、これが周囲の原子のポテンシャルによって散乱されることで生じる散乱波との重ね合わせを反映する。前者のスペクトル解析は量子化学的電子状態計算から行えるが後者は通常、Stern, Lytle, Sayers らによって 1970 年代前半に導入された散乱理論を用いて行われる。高輝度の連続波長 X線光源を有する放射光施設の建設が始まった 1980 年代から、XAFS 実験が活発に行われるようになり、多方面の材料に応じた様々な測定法が開発されてきた。XAFS 法は特定元素周囲の局所構造を気、液、固相の状態によらずに解明できるため物質の機能解明と新物質創製をめざす上で必須の分析法として使われている。例えば高温高压などの極端条件下における in-situ 実験、サブマイクロメートルサイズの局所構造解析とそのマッピング、構造変化のマイクロ秒レベルの時分割分析、固・液表面構造解析などが可能となっている。分析対象としては理・工・医・薬・農・地学にわたる学術試料から工業材料、医薬品、食品あるいは文化財や美術品にいたる実用材料が対象となっている。例を挙げると地球深部岩石成分の

高温・高圧下 in-situ 構造解析、時分割測定による触媒反応機構解明、金属・セラミックスにおけるサブマイクロメートルサイズの微小部解析とマッピングによる機能解析や欠陥解析、半導体薄膜や固液界面の局所構造解析、文化財における保存修復や製造技術解明と評価など枚挙に暇がない。XAFS スペクトル測定法には、透過法ならびに蛍光 X 線検出法から、X 線の全反射現象を利用した全反射蛍光 X 線測定法、X 線吸収後放出される電子あるいはオーグエ電子を検出する電子収量法などがある。このうち、全反射法による XAFS により試料表面に存在する数十 ppt レベルの汚染元素の分析や数ナノレベルの膜中元素の分析などが行われている。また、試料の化学状態や形状別の測定法として分類するとマイクロ XAFS、時分割 XAFS、状態選別 XAFS などがある。マイクロ XAFS では X 線の集光技術に依存するが 2 枚の全反射ミラーを組合せた K-B ミラーによる集光の場合、15keV の X 線で 48nm までのナノビームを得ている。時分割 XAFS では分光器を高速掃引することにより短時間でスペクトルを得るクイック XAFS (QXAFS) と、エネルギー分散を角度分散に変換し、スペクトル全域を同時計測する分散 XAFS (DXAFS) がある。DXAFS を用いて NO の分解に触媒特性を持つ触媒の水素による昇温還元挙動を  $5\text{Kmin}^{-1}$  で昇温しながら 1 秒毎にスペクトルを得て解析されている。化学状態が異なる化学種が共存する系を状態別に選別して XAFS 分析することも行われている。価数選別、スピン状態選別、格子欠陥準位選別等様々な状態選別 XAFS 測定法が意欲的に開発され、環境試料や工業材料のスペシエーション分析に貢献している。X 線吸収における磁気円二色性測定 (XMCD) が X 線円偏光変調法によって行われ、材料の磁気特性が議論されている。3.5keV 以下の軟 X 線領域 XAFS 分析も工業材料として重要な第 2、第 3 周期の軽元素の局所構造解析法として重要である。実験室光源を用いた XAFS 装置も市販される一方、電顕、EPMA による XAFS (EXEFS) 測定も試みられ、測定法、装置開発とも精力的に行われている。スペクトル解析法も進展し、XANES スペクトル解析は分子軌道法によるアプローチと、多重散乱計算によりスペクトルを再現する多重散乱法アプローチがソフト開発 (FEFF8 など) され、実用に供されている。EXAFS の解析もソフト開発 (FEFF や GNXAS など) によりかなりルーチン化され実用に供されている。

参考文献：X 線吸収分光法—XAFS とその応用—、太田俊明編 アイピーシー (2002 年 6 月)

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

放射光施設の充実により、20keV 以上に吸収端をもつ元素のマイクロビームによるナノメートルレベルの局部分析用顕微 XAFS 装置とナノ秒スケールの時分割 XAFS 測定装置の開発・整備。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

軟 X 線分光放射光施設の建設による軟 X 線分光 XAFS 分析法の開発と進展。

XANES, EXAFS 自動測定・解析装置の実現と解析結果のデータバンクシステム構築。

キーワード

XAFS EXAFS XANES 放射光 散乱理論 ナノ科学

(執筆： 脇田 久伸 )