

# KEK放射光利用技術入門コース

## - XAFS (基礎編) -

### < 1 . 基礎 >

本コースは3章からなる。この1章では、KEKの放射光を使って実験するに当たり必要な事項として、講習の目的、注意事項、放射光の概要、XAFSの概要、XAFSに使用されるビームラインとインターネット上で閲覧可能な参考資料を示す。

2章では、透過法を前提とした解析を記述し、3章では透過法では測定が難しい時に適用される蛍光収量法や電子収量法、時間分解測定法について記述する。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

# (参考) 本コース全体の目次

## 1. 基礎

- 1.1 講習の目的
- 1.2 注意事項
- 1.3 放射光の概要
- 1.4 XAFSとは
- 1.5 XAFSのビームライン
- 1.6 インターネットで閲覧可能な参考資料

## 2. 解析

- 2.1 データ処理
- 2.2 EXAFS
- 2.3 XANES

## 3. 中級

- 3.1 蛍光収量法
- 3.2 電子収量法
- 3.3 時間分解測定法

# 目次

## 1. 基礎

1.1 講習の目的

1.2 注意事項

1.3 放射光の概要

1.4 XAFSとは

1.5 XAFSのビームライン

1.6 インターネットで閲覧可能な参考資料

## 1.1 講習の目的

放射光を用いた分析は、物質の構造解析に威力を発揮し、材料や医療・バイオ等の先端的な研究開発には不可欠のものである。本コースはその放射光分析の代表的な手法の1つであるX線吸収微細構造解析の基本の習得を目的とする。

# 1.2 注意事項

## 1. 安全第一

放射光施設は安全規定を順守することで安全に実験を行うことができるが、作業手順を守らないと被曝の危険性がある。そのため慎重に実験を行う必要がある。ハッチ扉を閉めてビームを出す場合は、中に人がいないかよく確認する。万が一実験ハッチ内に閉じ込められた時には躊躇なくビームダンプボタンを押し、放射光を遮断する。

## 2. 測定装置を乱暴に扱わない

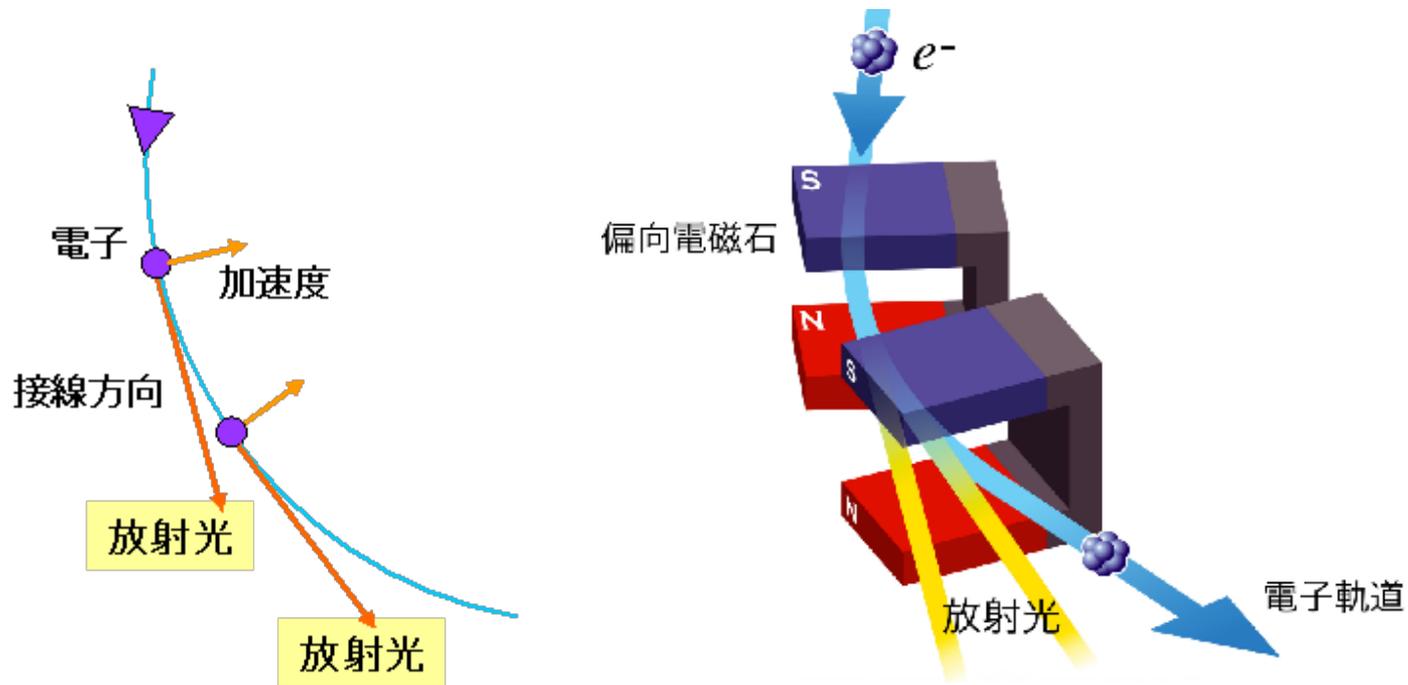
放射光ビームライン、XAFS測定計は精密機械である。高精度の光軸調整が行われているので、目的なく不用意に触らない。

## 3. 必ず実験記録を残す

放射光実験に限ったことではないが、実験結果の正しさは、その測定のプロセスのみが保証してくれる。XAFSのラインでは実験ノートを用意しているので、必ず実験ノートに作業内容を過不足なく記載すること。実験記録はコピーもしくは写真撮影して持ち帰る。

# 1.3 放射光の概要(1)

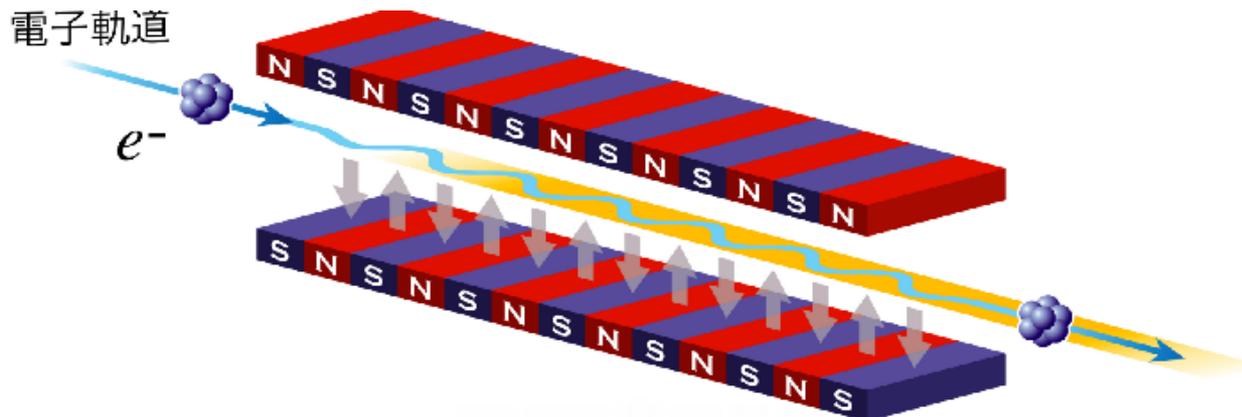
高エネルギーの電子が磁場の中を進むとき、電子は円運動の中心に向かって力を受け、軌道が曲げられる。この時、接線方向に放射される電磁波が放射光 (Synchrotron Radiation) である。電子の軌道を曲げて放射光を取り出すための磁石を偏向電磁石 (Bending Magnet) と言う。



## 1.3 放射光の概要(2)

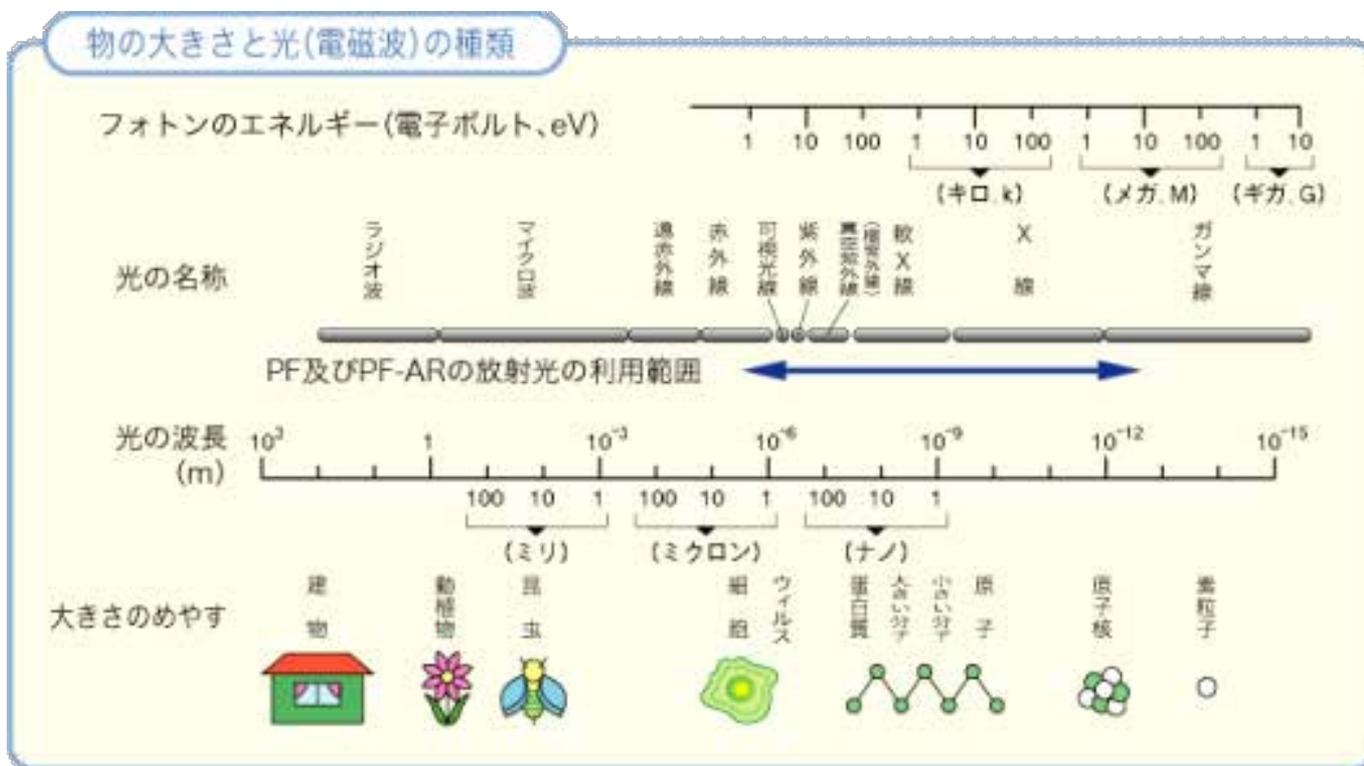
下図のような配列の磁石を用いると、より優れた性質の光を得ることができる。磁場が比較的弱い時には、細かく蛇行した電子から放出される放射光同士が干渉して、エネルギーのそろった強力なX線を得ることができる。このような挿入光源をアンジュレータ(Undulator)と呼ぶ。また磁場が強い時には、偏向電磁石よりもエネルギーや強度の高い連続光が得られる。これをウイグラー(Wiggler)と呼ぶ。

アンジュレータの光は完全に連続光ではないが、エネルギーによっては偏向電磁石からの光に比べて1万倍以上も輝度の高い光が得られるので、最先端の物質・生命科学的研究には欠かせない光源となっている。



# 1.3 放射光の概要(4)

物の大きさと光の波長、エネルギー強度の関係を下図に示す。放射光は、青の矢印で示した波長とエネルギーを持つ光で、この領域で最も優れた連続光源である。放射光には、(1)指向性が高い、(2)偏光光、(3)パルス光(2ns ~ 1.3ms間隔に100ps)、という特徴がある。原子サイズの波長を持つ光としては構造情報を、電子を電離するエネルギーを持つ光としては電子状態の解析に適している。



## 1.4 XAFSとは(1)

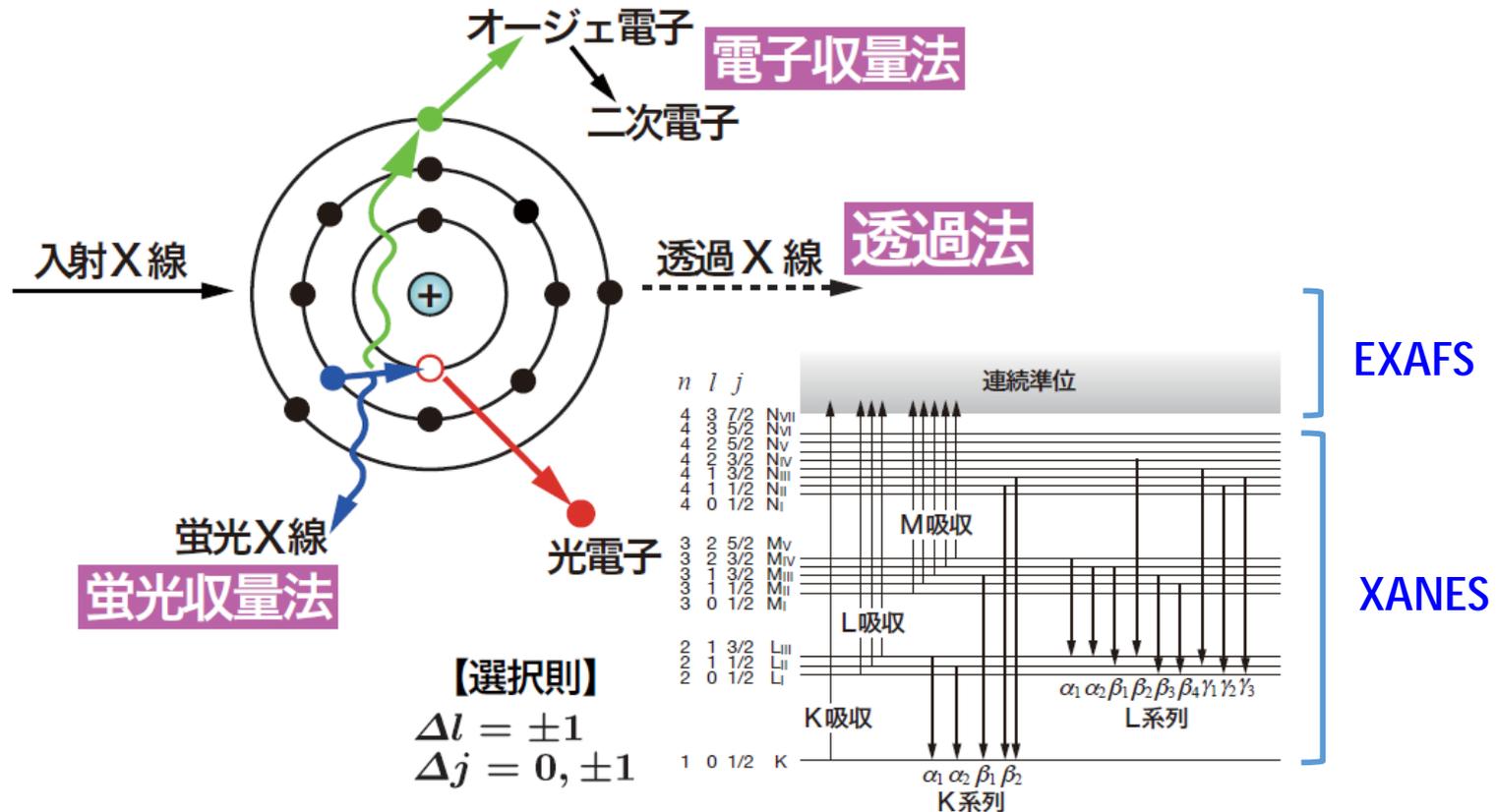
物質がX線を吸収すると、原子に束縛されている電子が、10ページの図に示すように、それぞれの選択律に従って遷移を起こす。この結果減衰しながら透過する透過X線、物質との相互作用で生じる蛍光X線やオージェ電子、2次電子から様々な情報を得ることができる。

XAFS(X-ray Absorption Fine Structure / X線吸収微細構造)は、物質による吸光度の入射X線エネルギー依存性を調べる方法である。注目した原子の近傍の局所的な構造や化学状態(電子状態)を知ることができる。従って対象の物質は、結晶には限らず、また、固体・液体・気体を問わない。連続的なエネルギーのX線が得られる放射光はXAFSにもっとも適したこの光源である。

11ページの図に示すように、吸収端から約50eV以内から得られる吸光度の情報が、XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure / X線吸収端近傍構造)と呼ばれ、吸収端を示す原子の電子状態を反映する。それ以遠吸収端から1000eV程度までからの吸光度の小さな振動は、電子が価電子帯を離れ10ページ右下図の連続準位以上に励起されて光電子波として振る舞う領域で、EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure / 広域X線吸収微細構造)と呼ばれ、着目する原子の周辺構造を反映する。

# 1.4 XAFSとは(2)

## 入射X線の吸収にともなって放出されるXAFSに有用な信号

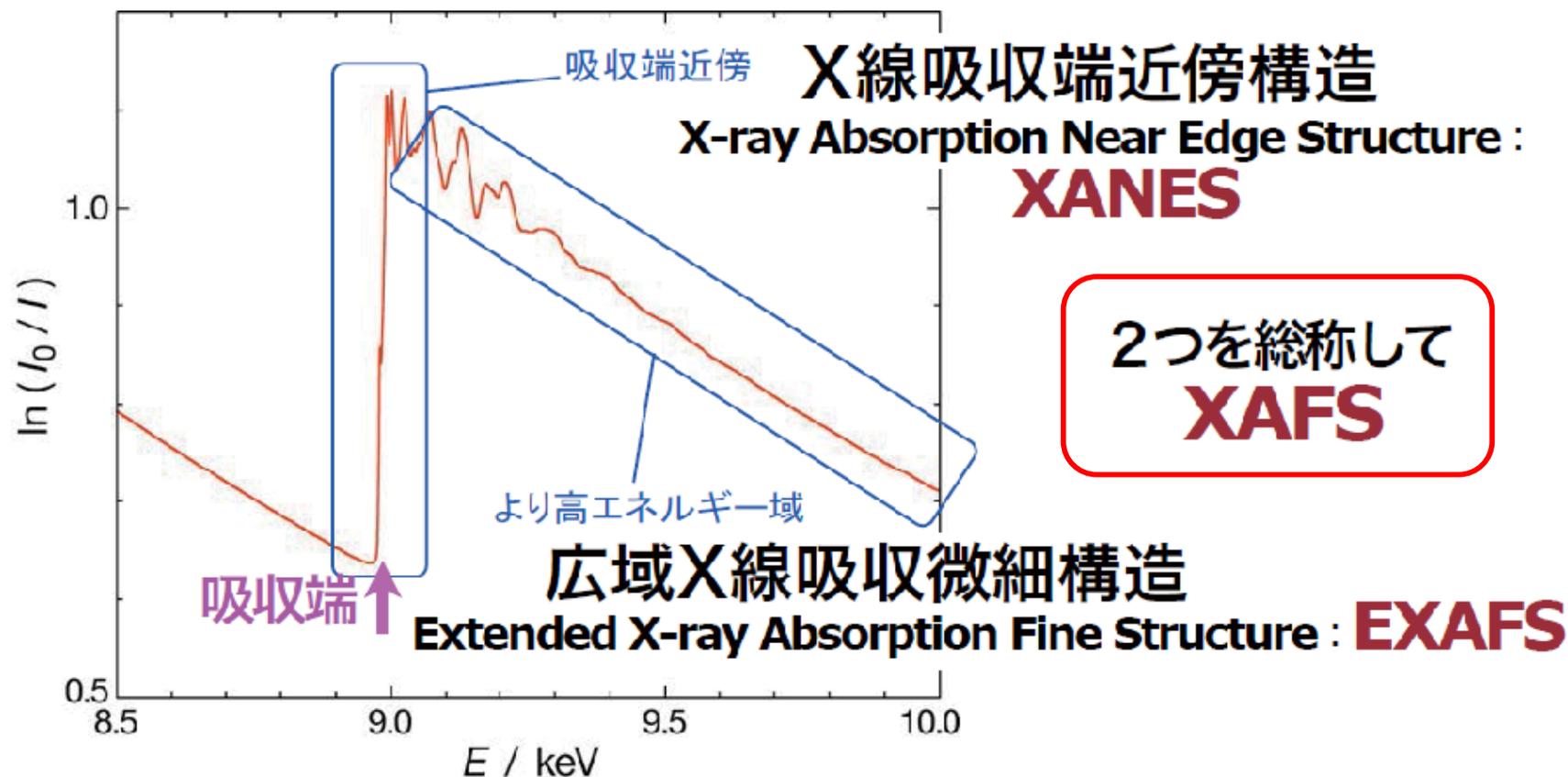


XAFSスペクトルを得るためには、

- ・入射X線強度
  - ・透過X線強度 or 蛍光X線強度 or オージェ電子強度
- のデータセットを各エネルギー毎に取得する必要がある。

# 1.4 XAFSとは(3)

## 金属銅 (5 μmの箔) のK吸収端でのスペクトル



放射光は、幅広いエネルギーにわたって高強度のX線が得られるため、安定したXAFS測定が可能である。

## 1.4 XAFSとは(4)

### XAFSの特徴

#### 長所

X線吸収原子の周りの構造を  
選択的に得られる。

試料の相を選ばない(固相、  
液相、気相)

環境を選ばない(高温、高圧、  
雰囲気を任意に設定可)

異種原子との混合物可  
局所構造情報

非破壊測定

測定、解析が比較的容易

感度が高い(特に蛍光法)。

#### 短所

三次元情報は困難

→ 解析に任意性

同種原子からなる混合物は平  
均的な情報

実験条件が悪くてもデータが  
取得される。

強い連続X線を必要とする。

通常の測定域: 4 ~ 30keV

K端: Ca ~ Sb

L端: Te ~

# 1.5 XAFSのビームライン

## PFでの硬X線XAFS実験ステーション

Station	4A	9A	9C	12C	15A1	NW2A	NW10A
Ring	PF	PF	PF	PF	PF	PF-AR	PF-AR
Energy(keV)	6-20	2.1-15	4-23	4-23	2.1-15	4-24	14-42
White beam	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Available	N/A
Monochromator crystal	Si(111) x2	Si(111) x2	Si(111) x2	Si(111) x2	Si(111) x2	Si(111) x2	Si(311) x2
DCM Type	Cam drive	Cam drive	Cam drive	Cam drive	Numerical drive	Numerical drive	Cam drive
Focusing Mirror	K-B Mirror	Bent cylinder	Bent cylinder	Bent cylinder	Flat bend (Hor/Ver)	Flat / cylinder	Bent cylinder
Beam size (H / V)	0.005 mm 0.005 mm	1 mm 0.5 mm	1.5 mm 0.5 mm	0.7 mm 0.5 mm	0.02 mm 0.02 mm	0.3 mm 0.3 mm	1.5 mm 1 mm
Harmonics reduction		Double Ni Mirror	N/A	Double Ni Mirror	Double Ni Mirror	Double Rh Mirror	Double Rh Mirror
Time resolved measurement		QXAFS	QXAFS	QXAFS	(QXAFS)	DXAFS	QXAFS
Lytle detector		Available	Available	Available	N/A	Available	Available
Single element SSD	Available (SDD)	Available (Ge)	Available (Ge)	Available (Ge)	Available (SDD)	Available	Available
Multi element SSD		Available (19-Ge)	N/A	Available (19-Ge)	N/A	N/A	Available (21-Ge)
Stage size (mm)		1500 (L) 1000 (W)	1200 (L) 1000 (W)	1500 (L) 1000 (W)		1500 (L) 1000 (W)	2000 (L) 1200 (W)

## 1.6 主にインターネットで閲覧可能な参照試料

- (1) KEK-PF 物質化学グループHP  
<http://pfxafs.kek.jp/>
- (2) 仁谷浩明「XAFS実験の基礎」  
<http://pfwww.kek.jp/nitani/workshop/2009fall/experiment.pdf>
- (3) 野村昌治「XAFS実験ステーション利用の手引き」  
<http://pfxafs.kek.jp/wp-content/uploads/2012/12/handbook1.pdf>
- (5) 北島義典「軟X線領域でのXAFS」  
[http://pfwww.kek.jp/users\\_info/station\\_spec/PFuse\\_SX-XAFS/PFuse\\_SX-XAFS\\_abst.html](http://pfwww.kek.jp/users_info/station_spec/PFuse_SX-XAFS/PFuse_SX-XAFS_abst.html)
- (4) 仁谷浩明「XAFS講習会資料 - Athena&ArtemisによるXAFSデータ解析 - 」  
[http://pfwww.kek.jp/innovationPF/04\\_EVENT/XAFS\\_Seminar\\_1010/analysis.pdf](http://pfwww.kek.jp/innovationPF/04_EVENT/XAFS_Seminar_1010/analysis.pdf)
- (5) 高橋嘉夫「蛍光XAFS法の原理と応用」  
[http://pfwww.kek.jp/innovationPF/04\\_EVENT/XAFS\\_Seminar\\_1010/fl-xafs.pdf](http://pfwww.kek.jp/innovationPF/04_EVENT/XAFS_Seminar_1010/fl-xafs.pdf)
- (6) 稲田康宏「時間分解XAFS(DXAFS)」  
<http://www.jssrr.jp/journal/pdf/20/p242.pdf>
- (7) 野村昌治「時分割XAFS」  
[http://pfwww.kek.jp/innovationPF/04\\_EVENT/XAFS\\_Seminar\\_1010/tr-xafs.pdf](http://pfwww.kek.jp/innovationPF/04_EVENT/XAFS_Seminar_1010/tr-xafs.pdf)
- (8) 成書として、KEK監修「量子ビーム物質科学」(2013)共立出版、ISBN 978-4-320-03489-1

## 基礎編第1部 / 全3部

資料作成・監修

KEK物質構造科学研究所 物質化学グループ

立命館大学 生命科学部応用化学科 稲田康宏 教授

Nanotech CUPAL KEK 事務局

2018年4月25日作成