EXAFSの新しい手法

大 柳 宏 之*

1. は し が き

シンクロトロン放射光(SR光と略す.)の出現により, EXAFSは新しい局所構造解析法として飛躍的な発展を遂げたが, 一方では回転対陰極X線発生装置や湾曲結晶モノクロメーターなど光学系の改良によって, 実験室における測定技術も実用的なレベルに達したため, これを用いた構造研究が本格化しつつある. すでにSR光を光源とした基本的な実験法⁽¹⁾および最近の実験室EXAFS測定装置⁽²⁾に関しては報告があるので, 本稿ではSR光の利用によるEXAFS実験の“量的な側面”(例えば測定時間の短縮・S/N比の向上など)にはふれずに“質的な側面”(SR光の利用によって初めて可能になったEXAFSの新しい手法)について述べる. これらの新しい手法はSR光の光源としての特徴を最大限に利用しているため, 今後の発展はSR光や光学系の改良と密接な関係にある. 中でも高い指向性, 強度および偏光性はこれから紹介する新しいEXAFS手法にとって重要なSR光の持つ性質である. SR光の一般的な説明は成書⁽³⁾に詳しく書かれている.

2. EXAFSの原理

EXAFSの一般的な理論あるいは解析法については総説⁽⁴⁾を参考にさせていただくことにして, ここではその原理を簡単に説明するにとどめておく. 図1に光電子放出のエネルギー準位図を模式的に示した. 物質に照射するX線のエネルギーを連続的に変化させていくと, そのエネルギーが特定原子の内殻結合エネルギーを超えたところでX線吸収が起こり, 吸収原子から光電子が球面波として放出される. 直接出ていく波とまわりの原子によって散乱された波の干渉によってEXAFSが生じるが, 吸収端から十分離れた領域(>50 eV†)では, 光電子の運動エネルギーが大きいため, 散乱は弱く図2に示されるように直接波($\vec{k}$)と1回散乱波(0-1, 0-2)および2回散乱

波のうち, 中心原子に再び戻って来て散乱されるもの(0-1-0, 0-2-0)の間の干渉を考えれば十分である. 吸収係数の変動分, すなわちEXAFSはこれらの干渉項を立体角 4π について積分することにより得られる⁽⁵⁾. 直接波と散乱波の干渉は光電子の波数 k について正弦的な振動を与えるが, その周期から中心原子と散乱原子の間の距離が, また振幅の大きさから配位原子の種類や個数を推定できる.

これに対して吸収端付近では, 光電子の運動エネルギーが小さいために, 光電子波はまわりの原子により強い散乱を受けるので, 多重散乱波(0-1-2-0, 0-2-1-0, ...)の干渉も重要になる. 多重散乱波の行路差は散乱原子の配置に依存するためこの領域(XANES, X-Ray Absorption Near Edge Structureの略)は配位の対称性にも敏

図1 光電子放出のエネルギー準位図.

図2 EXAFSとXANESの原理.

* 電子技術総合研究所主任研究官
New Experimental Techniques in EXAFS; Hiroyuki Oyanagi (Electrotechnical Lab, Nihari-gun, Ibaraki)
Keywords: polarized EXAFS, surface EXAFS, fluorescence EXAFS, energy-dispersive EXAFS (EXFAS: extended X-ray absorption fine structure)
1985年7月18日受理

† 1 eV $\approx$ 1.6×10^{-19} J

感である⁽⁶⁾。また、この領域には内殻準位から空いた束縛状態や分子軌道への直接遷移が観測される。一般にXANESの解釈には多体効果など難しい問題を含む場合も多いが、伝導帯の状態密度を調べる有効な手段と考えられている。EXAFSが吸収原子のまわりの配位構造を与えるのに対しXANESからは、結合状態と配位構造に関する情報が得られる。

光電子は非弾性散乱によって急速に減衰するため、EXAFSから得られる情報は0.4~0.5 nmに限られるが、直接波と散乱波の干渉を中心原子でみていることになるので、長距離秩序を必要としない。EXAFSでは光電子はいわば“点光源”として特定の原子のまわりの原子配列を探るプローブとしての役割を演じており、後述する種々の手法もこの性質を巧みに利用しているのである。

3. 実験 法

図3にフォトンファクトリーの波長分布を吸収端のエネルギーとともに示した。周期律表中第3周期以上の元素のK殻あるいはL殻の吸収端は4~25 keVの硬X線領域に存在する。EXAFSの特徴の1つはこれらの元素に注目して局所構造が調べられるという“選択性”にある。多くの元素を含む系で任意の原子種を選んでEXAFSの測定を行うには、広いエネルギー領域にわたって連続な波長分布を持つ光源が必要となる。またEXAFS実験では十分な統計誤差(<0.1%)で吸収スペクトルを得るため強力な線源が必要不可欠である。これらの点からSR光が最適な光源であることは明らかである。図4に

SR光を光源としたEXAFS実験装置⁽⁷⁾の構成を模式的に示した。SR光は2結晶モノクロメーターにより分光された後、集光ミラーにより集束されて試料に入射する。入射前後のビーム強度をモノクロメーターを走査しながらイオンチェンバーによって計測すれば吸収スペクトルが得られる。モノクロメーター結晶としてSi(111)を用いた場合、エネルギー分解能は約2 eV(9 keVでの値)、フォトン強度は蓄積リングが2.5 GeV、100 mAで運転されている時に、 $10^9 \sim 10^{10}$ フォトン/sである。エネルギー分解能はモノクロメーター結晶の回折線の幅とビームの角度発散で決まるが、さらに高いエネルギー分解能を必要とする場合はSi(311)を用いる⁽⁸⁾。蛍光モードでは試料のまわりに並べられた複数の検出器により蛍光X線を計測する。

図3 フォトンファクトリーにおけるSR光の波長分布。種々の金属の吸収端の位置が示してある。

図4 SR光を光源とするEXAFS実験装置⁽⁷⁾。

(1) 偏光 EXAFS

通常 EXAFS のフーリエ変換により得られる吸収原子のまわりの動径分布は 2 次元量であり、方向性は 4π の積分を行う際に失われている。しかし SR 光の高い偏光度を利用すると低次元物質、あるいは表面吸着種などのように異方性が大きい系では特定方向(電場ベクトルの方向)の動径分布を調べることができる⁽⁹⁾。これを偏光 EXAFS と呼ぶ。

電場ベクトルと注目する動径方向のなす角を θ とすれば EXAFS の振幅は $\cos^2 \theta$ に従って変化するので θ を変えて測定を行い、各散乱原子の寄与をフーリエ変換を用いて分離すれば散乱原子の 3 次元配列や分子配向に関する情報が得られる。SR 光はもともと偏光性が良い上に、モノクロメーター結晶の Lorentz Polarization によって偏光度はさらに高められ、ビームの中心付近では 95% 以上にもなるので偏光 EXAFS 実験に最適である。応用例として低次元物質中のドーパントの局所構造解析を紹介する。図 5 に臭素をドーブしたポリアセチレンの BrK-偏光 EXAFS を示す⁽⁹⁾。図中(a), (b)は各々、電場ベクトルが延伸方向に平行および垂直な場合のスペクトルで比較のため(c)に CBr_4 結晶のものを示してある。スペクトルには延伸軸方向に対して大きな異方性が観測されるが、これは 1 次元的に配向したポリアセチレン中で臭素原子が配向したポリイオンとして存在していることを示す直接的な証拠と考えられる。(a)では EXAFS

図5 臭素をドーブしたポリアセチレン $(\text{CHBr}_y)_x$ の BrK-EXAFS. (a), (b) は $(\text{CHBr}_y)_x, y = 0.015$ について電場ベクトルが延伸方向に対して各々平行および垂直な向きで測定された。(c)は CBr_4 結晶のスペクトルを示す⁽⁹⁾。

の振幅は極大値を持って $k \sim 150 \text{ nm}^{-1}$ 程度まで振動が続いているのに対し、(b)では振動は $k \sim 30 \text{ nm}^{-1}$ で大きな値を持つが k の増加とともに急速に減衰する。臭素原子は $k \sim 60 \text{ nm}^{-1}$ に散乱振幅の極大値を持ち、 k に対してゆっくりと減少するが、炭素原子では k について急激に減少することから、ポリアセチレン主鎖に平行および垂直方向では各々臭素原子および炭素原子が配位していると考えられる。

図 6 に、これらのフーリエ変換の結果を示した⁽⁹⁾。電場ベクトルが延伸方向に平行な場合、 0.22 nm 付近にみられるピークは臭素原子によるもので、位相シフトを補正すると結合距離は 0.256 nm となる。ポリイオンであることは第 2 近接原子位置にピークが存在することから明らかである。

吸収スペクトルの偏光依存性は XANES 領域にもあらわれる。図 7 に同じ試料の BrK-偏光 XANES スペク

図6 $(\text{CHBr}_y)_x$ の BrK-EXAFS のフーリエ変換。実線および点線は各々電場ベクトルが延伸方向に平行および垂直な場合を示す⁽⁹⁾。

図7 BrK-XANES スペクトル。(a)は臭素分子、(b), (c)は $(\text{CHBr}_y)_x$ で電場ベクトルが延伸方向に平行および垂直な場合、(d)は臭化ベンゼンのスペクトルを示す⁽⁸⁾。

† $10 \text{ nm}^{-1} = 1 \text{ \AA}^{-1}$

トルを示した⁽⁹⁾。(a)は臭素分子, (b), (c)は電場ベクトルが延伸方向に各々平行および垂直な場合, (d)は臭化ベンゼンのスペクトルである。13.5 keV 付近にみられる鋭いピークは束縛準位である空いた 4p 状態への遷移によるもので, ポリアセチレン中では電荷移動が起こり, 結合距離が増大するため, 高エネルギー側へシフトする。また, 電場ベクトルが延伸軸に垂直な方向での XANES スペクトルは臭化ベンゼンのものと良く似ている。このことはポリイオンとして存在する臭素以外に炭素と共有結合をつくっている臭素原子の存在を示唆する。実際フーリエ変換には電場ベクトルが延伸方向に垂直な方向の臭素-炭素原子間距離は 0.191 nm で共有結合の値に近い。偏光 EXAFS および偏光 XANES の結果を総合すると, 次のような構造が考えられる。ポリアセチレン中にドーブされた臭素分子はポリアニオンとして主鎖の炭素との間に電荷移動を起こし, 電気伝導度を増大させるが, 一部は置換・付加反応により炭素と共有結合をつくる。

偏光 EXAFS は, このように低次元物質のドーパントあるいはインターカレント不純物の局所構造やその配向を調べる有力な手段である。また, 偏光依存性は後述する表面 EXAFS でも積極的に利用されており, 通常の EXAFS から得られる動径分布に欠けている 3 次元原子配列に関する情報を補う意味で重要な性質である。また, この例から明らかなように EXAFS と XANES は相補的な情報を提供するので, 両者を並用することも重要である。

(2) 表面 EXAFS

表面に敏感な EXAFS 測定手段としては, 脱出深度が小さいオージェ電子や 2 次電子などを検出する方式が一般的である。図 1 に示されるように光電子放出後, 励起状態にある空孔はオージェ電子あるいは蛍光 X 線を放出して基底状態に戻る。オージェ電子の収量は吸収係数に比例するので, これを測定することによって表面から 0.5~5 nm 程度の領域の情報を得ることが可能である。図 8 にこのための測定装置の概略を示す⁽¹⁰⁾。このような測定装置全体は超高真空中に保たれており, 硬 X 線領域に吸収端があるような重い原子の測定には, ベリリウム窓から X 線ビームを入射させることができるが, Si, P などの軽い原子では吸収端が軟 X 線領域 (400~3000 eV) に存在するため, 超高真空ビームラインに直接結合される。軟 X 線領域のモノクロメーター結晶としてはいくつかの結晶 (石英, ベリル, β アルミナ, InSb) を組み合わせて用いる⁽¹¹⁾。これ以下のエネルギー領域には C, N などの重要な原子の吸収端が存在する。この領域ではグラスホッパーと呼ばれる斜入射分光器が用いられている。一般に, 電子の脱出深度の運動エネルギー依存性には極

図 8 表面 EXAFS 測定装置。

入射 X 線強度はグリッドからの 2 次電子をチャネルトロンでモニターする。試料からのオージェ電子および 2 次電子は各々 CMA およびチャネルトロンで計測する⁽¹⁰⁾。

小が存在し, 運動エネルギーが 10~500 eV では最も脱出深度が小さく約 0.5 nm となる⁽¹²⁾。このため, このエネルギー領域に存在するオージェピークを用いれば, 最も表面感度の高い実験が行える。オージェ電子測定にはエネルギー分解能の高い CMA (Cylindrical Mirror Annalyzer) を用いる。

オージェ検出方式では, 励起エネルギー走査によって光電子ピークが測定の妨げになることがあり, 特に C, N, O などの軽元素にはこの方法は使えないので, 次に説明する 2 次電子検出法が用いられる。固体中の非弾性散乱の結果生じる 2 次電子の収量も吸収係数の変動を反映しており, これをモニターすることによっても表面 EXAFS が測定できる⁽¹³⁾。2 次電子は強度が強いため測定はチャネルトロンを用いて電流モードで行えるので, オージェ電子の場合より簡便であるが, 表面感度や S/N 比の点ではオージェ電子の方が優れている。

表面では固体内の並進対称性が失われるため, 必然的に異方的であるので, 偏光依存性が利用できる。図 9 に Al (111) 上 133.3×10^{-4} Pa·s (100 L)† 吸着させた酸素の OK-偏光 EXAFS を, また, 図 10 には, これらのデータのフーリエ変換の結果を示した⁽¹³⁾。図 10 でピーク A は最近接の Al 原子によるもので, ピーク B は第 2 近接の酸素を示している。 $\theta = 45^\circ$ でのこのピーク位置 (0.290 nm) が (1×1) 構造を仮定して予想される値 0.286 nm に近い。このようにして得られた結合距離に関する情報は LEED の値より精度が高く長距離秩序を必要としないので応用範囲が広い。

最近, 光電子の収量そのものから EXAFS を観測したという報告⁽¹⁴⁾がある。一般には放出される光電子には強い角度分布 (光電子回折と呼ぶこともある。)が存在するため 4π の積分をした後でないと EXAFS には対応しない⁽¹⁵⁾が, 多結晶試料については光電子を normal 方向で観測すれば, 空間積分をしたと同じことになるので通常の EXAFS が観測される。

† $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{sec} = 1 \times 10^{-6} \times 133.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

図9 Al(111)上に吸着 ($133.3 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (100 L)) したO原子のOK-EXAFS. 電場ベクトルとnormal方向のなす角 θ に依存した振動が観測される⁽¹³⁾.

図10 Al(111)上に吸着 ($133.3 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (100 L)) したO原子のOK-EXAFSのフーリエ変換. $\theta = 45^\circ$ では第2近接位置に酸素原子によるピークがみられる. 実線と点線は各々 $k\chi, k^2\chi$ のフーリエ変換を意味する⁽¹³⁾.

単結晶上に吸着された原子から放出される光電子収量を構造決定に利用しようとする試みもある⁽¹⁶⁾. 図11にNi(001)面に吸着された $c(2 \times 2)$ 構造のSK光電子収量スペクトルの実験値および計算値を, また図12にこれらのフーリエ変換を示した. 1回散乱によるクラスター

図11 (a) Ni(001)面上に吸着されたS原子の光電子収量スペクトル. (b), (c), (d), (e)は $c(2 \times 2)$ 構造から一回散乱のみを考慮して得られた計算値, (b)はすべてのクラスターを用いたもの, (c), (d), (e)は各々第2および第3層のNi原子, 第1層Ni原子, S原子を除いて計算された値を示す⁽¹⁶⁾.

計算ではスペクトルの構造を説明できるが, フーリエ変換の結果は, 動径距離と簡単な関係にはない. 光電子収量の場合にはEXAFSに比べて振幅は kR^2 だけ大きく, また, 周期は θ に依存して変化するのでより構造に敏感であるといえる. 光電子放出の角度分布および偏光依存性を組み合わせると, 3次元の情報により豊かなものになるので, この方法は今後吸着サイトを定める有力な研究手段となるであろう.

(3) 蛍光 EXAFS

蛍光 EXAFS⁽¹⁷⁾は, 通常の透過法に比べて高い検出感度を有するため, これを用いて微量成分や薄膜を対象とした実験が行える. 内殻励起によって放出される蛍光X線の収量は, 微量成分あるいは薄膜では近似的に吸収係数に比例する. 蛍光 EXAFS 実験では高輝度X線ビームと広い立体角にわたって効率良く, 蛍光X線を計測することが重要である. 図4に示された装置では試料のまわりに18本のシンチレーション検出器を並べることによって, 全立体角の36%にわたって蛍光X線を計測することができる⁽⁷⁾. 理想的には検出器のエネルギー分解能が十分高ければ, 目的の特性X線をバックグラウンドから選び出すことができるため, 高いS/N比でスペクトルが測定できるが, 現状ではエネルギー分解能の良い半導体検出器は計数率が低い上に有効面積が小さいた

図 12 (a) $Ni(001)$ 面上に吸着された S 原子の光電子収量スペクトルのフーリエ変換. (b) 100~600 eV の範囲での全クラスターを用いた計算値のフーリエ変換. 点線は非弾性散乱による減衰を取り入れた計算を示す. (c) S 原子からみた動径分布. (d) 100~480 eV のエネルギー領域での全クラスターを用いた計算値のフーリエ変換. (e), (f), (g) は各々第 2 層および第 3 層 Ni 原子, 第 1 層 Ni 原子, S 原子の寄与を除いた計算値のフーリエ変換を示す⁽¹⁶⁾.

め、大面積の可能なシンチレーション検出器を用いることが多い。バックグラウンドには励起に用いる X 線の散乱や他成分の蛍光 X 線などが含まれる。蛍光 X 線よりエネルギーの高い散乱 X 線は適当な X 線フィルターによりある程度取り除くことができるが、後者は分光結晶あるいは高エネルギー分解能検出器を用いて除かねばならない。無指向性の蛍光 X 線を分光かつ集光するのは困難な点が多いため、 HgI_2 などの高エネルギー分解能検出器に期待がかけられている。

図 13 に $Si(100)$ 上のニッケル薄膜の NiK-EXAFS を示す⁽⁷⁾。(a) は透過法によって測定されたバルク試料のスペクトルで、(b), (c) は蛍光法で測定された 10 nm および 5 nm 厚の薄膜試料のスペクトルである。5 nm 厚の薄膜 (約 20 単原子層に相当する) では EXAFS 振動の

図 13 $Si(100)$ 上の Ni 薄膜の NiK-EXAFS スペクトル. (a), (b), (c) は各々透過法で求めた金属 Ni, $Si(100)$ 上 10 nm (100 Å) および 5 nm 厚 Ni 薄膜の蛍光 EXAFS を示す⁽⁷⁾.

周期はバルク試料に比べてほとんど変化しないが、振幅は約 $1/2$ に減少しており、表面に露出している原子のために平均配位数が小さくなっていることを示唆している。

図 14 に蛍光法で得られた $Si(100)$ 上の 30 nm 厚のニッケル薄膜にイオン照射を行った時の NiK-XANES の変化を示した⁽⁷⁾。点線および実線は各々イオン照射前後のスペクトルをあらわしており、鎖線は透過法で得られた結晶 $NiSi_2$ のスペクトルである。イオン照射後のスペクトルは大まかな構造が結晶 $NiSi_2$ のものに良く似ている。このことはイオン照射によって Ni-Si 界面で固相反応が進みニッケル原子の配位構造が $NiSi_2$ に近い相が形成されたことを意味しているが、これは EXAFS の結果からも確かめられた⁽⁷⁾。蛍光 EXAFS の表面感度をさらに上げるには全反射法が用いられる。これは励起に用いる X 線を試料面に臨界面角以下の角度で入射させて、バックグラウンド散乱のもとになる基板への侵入を最少限にする方法である。全反射蛍光 EXAFS 法によって将来は単原子層程度の測定も可能になる見通しであり、単原子・分子層からなる超薄膜の有力な構造研究手段となるであろう。

ヘモグロビンやミオグロビン等のヘム蛋白やフェレドキシン・ルブレドキシンなどの酵素の生体機能は中心金属の配位構造と密接に関係しているが、蛍光 EXAFS

図 14 Si(100) 上の 30 nm (300 Å) Ni 薄膜の NiK-XANES スペクトル。破線および実線はイオン照射前後のスペクトルを示し、鎖線は NiSi₂ 結晶のスペクトルを示す⁽⁷⁾。

図 15 ミオグロビンの FeK-EXAFS。MbCO は CO がヘム鉄に配位した状態、Mb*CO は低温で光照射後のもの、Mb は CO が脱離した状態のスペクトル⁽¹⁸⁾。

によって分子量数万の中に 1 個程度含まれる金属の局所構造を“生きたままの状態”で調べることができる⁽¹⁸⁾。

図 15 にミオグロビン CO の FeK-蛍光 EXAFS スペクトルを、また図 16 にそのフーリエ変換を示した。フラッシュフォトリシス前後でスペクトルが良く似ていることから、光脱離状態でも CO 分子はヘム鉄の近くに存在

図 16 ミオグロビンの FeK-EXAFS フーリエ変換⁽¹⁸⁾。

していると考えられる。

ルミネッセンスを用いて EXAFS を測定する方法によれば、同一原子種で異なるサイトにある原子を見分ける可能性があることも指摘されている⁽¹⁹⁾。

(4) 時分割 EXAFS

これまで述べてきた方法は、いずれもモノクロメータを走査しながらスペクトルを測定するため、XANES 領域に限ってもその時間分解能はせいぜい数分程度である。これに対して SR 光の持つ高い指向性を利用すると湾曲結晶の分散により吸収スペクトルを同時に測定することができる⁽²⁰⁾。この方法はエネルギー分散 EXAFS と呼ばれ、その時間分解能は 10~100 ms にも達する。図 17 にエネルギー分散 EXAFS の測定装置を示した。湾曲結晶によって平行性の良い SR 光はエネルギーに応じて異なった角度に反射されるが Rowland 円上に焦点を結ぶ。焦点位置に試料を置いて、その後方に位置敏感検出器を置けば透過スペクトルが同時に測定できる。

位置敏感検出器としては、写真フィルムの他フォトダイオードアレイを用いている。エネルギー分解能は Si(111) を用いた時、約 2 eV/9 keV であるが、実際には検出器の位置分解能のために約 5 eV 程度になっている。触媒や錯体の化学反応あるいは拡散を伴う固相反応では、反応中間体の構造やキネティクスの研究は、反応機構を理解する上で重要な意味を持つが、この方法により実時間で構造や電子状態の変化を追跡することが可能になった。最近、松下らはエネルギー分散 EXAFS をストップフロー法と組み合わせて錯体化学反応の構造変化を時間分解能 1 s で観測している(図 18)⁽²¹⁾。

現状では、フォトダイオードの読み出し速度とデータ

図 17 エネルギー分散 EXAFS 装置⁽²⁰⁾。 図 18 エネルギー分散法による鉄の K-XANES の時間変化 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ にいたる反応過程を 1s おきに追跡したもの⁽²¹⁾。

処理の時間、および透過光の強度によって時間分解能が制限されているが、将来は SR 光強度の改良やイメージンテンシファイアーの利用により、時間分解能はいずれサブミリ秒に達するものと考えられる。SR 光の特徴の 1 つであるパルス性はまだ積極的に利用されていないが、くり返しが可能な実験では放射光のパルスに同期した計測によってナノ秒程度の時間分解能も可能である。

生体試料などの希薄な系では蛍光 EXAFS 法を用いる必要があるため、1 点ごとにくり返しストップフローを行える場合を除いて、反応を急速に停止して測定する急速停止法が有利である。また、ミオグロビンにおける CO の光脱離などの光反応生成物の構造研究に連続フローとフラッシュフォトリソシス法の組み合わせが用いられている⁽¹⁸⁾。

時分割 EXAFS で表面近傍の検出感度を上げるには、

全反射を用いれば良い。試料面にすれすれの入射角で X 線を入射させ、全反射ビームを位置敏感検出器で測定することによって表面 EXAFS の時分割測定が可能になる。この方法を用いれば表面の融解・固相反応による構造変化が実時間で観測できるため今後の発展が期待される。

4. おわりに

以上 SR 光の特徴を利用したいくつかの EXAFS 手法の現状を紹介した。これらの手法の限界は SR 光の性能、特に輝度に依存する所が大きい。現在、硬 X 線領域に波長分布を持つ蓄積リングとしては 2~3 GeV のものが多い。将来の光源としては例えば多極ウイグラーなどの挿入光源を用いれば、現在より数 10 倍強度が増大するし、5~6 GeV の低エミッタンス次期蓄積リングとこれらの挿入光源とを並用すれば、数桁もの光強度増大が期待できる。光源強度の増大により濃度あるいは時間分解能が向上すれば、新しい分野が研究の対象となり、さらには微量領域・微量試料の測定も可能になるであろう。本稿が SR 光を利用した EXAFS 実験を計画されている研究者の方に少しでも役に立てば幸である。本稿の内容は徳本 圓、田上尚男、石黒武彦(電総研)、松下正(高エ研)の諸氏との共同研究に基づくものである。また、フォトンファクトリー施設長として実験中終始ご援助いただいた高良和武先生に感謝の意を表したい。

文 献

- (1) 大柳宏之, 松下 正: 固体物理, **18**(1983), 515.
- (2) 日本結晶学会誌, **3**(1985), EXAFS 特集号.
- (3) *Synchrotron Radiation Research*, Ed. by H. Winick and S. Doniach, Plenum, New York, (1980).
- (4) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid: *Rev. Mod. Phys.*, **53**(1981), 769.
- (5) E. A. Stern: *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 3027.
- (6) M. Belj, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale and E. Burattini: *Solid State Commun.*, **35**(1980), 355.
- (7) H. Oyanagi, T. Matsushita, H. Tanoue, T. Ishiguro and K. Kohara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), 610.

- (8) H. Oyanagi, T. Matsushita, M. Ito and H. Kuroda : KEK Report **83-30** (1984).
- (9) H. Oyanagi, M. Tokumoto, T. Ishiguro, H. Shirakawa, H. Nemoto, T. Matsushita, M. Ito and H. Kuroda : J. Phys. Soc. Jpn., **53** (1984), 4044.
- (10) J. Stöhr and R. Jaeger : Phys. Rev., **B26** (1982), 4111.
- (11) Z. Hussain, E. Umbach, D. A. Shirley, J. Stöhr and J. Feldhaus : Nucl. Instrum. and Meth., **195** (1982), 115.
- (12) I. Lindau and W. E. Spicer : J. Elec. Spectrosc., **3** (1974), 409.
- (13) J. Stöhr, L. I. Johansson, S. Brennan, M. Hecht and J. Miller : Phys. Rev., **B22** (1980), 4052.
- (14) G. M. Rothberg, K. M. Choudhary, M. L. den-Boer, G. P. Williams, M. H. Hecht and I. Lindau : Phys. Rev. Lett., **53** (1984), 1183.
- (15) P. A. Lee : Phys. Rev., **B13** (1976), 5261.
- (16) E. L. Bullock, C. S. Fadley and P. J. Orders : Phys. Rev., **B28** (1983), 4867.
- (17) J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown and P. Eisenberger : Solid State Commun., **23** (1977), 679.
- (18) B. Chance, R. Fischetti and L. Powers : Bioc-hem., **22** (1983), 3820.
- (19) J. Goulon, P. Tola, M. Lemonnier and J. Dexpert-Ghys : Chem. Phys., **78** (1983), 347.
- (20) T. Matsushita and P. Phizackerley : Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981), 2223.
- (21) T. Matsushita, H. Oyanagi, S. Saigo, H. Kihara and U. Kaminaga : Proc. 3rd Int. EXAFS Conf. (Stanford, 1984), *EXAFS and Near Edge Structure*, Ed. by K. O. Hodgson, B. Hedman and J. E. Penner-Hahn, Springer-Verlag, Berlin, (1984), p. 476.

日本金属学会会報 第24巻 第12号予告

[かいせつ]

整合規則構造と非整合規則構造

.....寺崎 治 渡辺伝次郎

[解 説]

金属・合金における双晶変形.....成田舒孝
地熱環境の腐食.....松島 巖

[展 望]

最近のプレーキ材料.....福岡圭三郎

[講 義]

金属中の水素 V. 電気的・磁氣的性質・深井 有

[資 料]

Zener の回想と業績—熱力学を基礎として

.....小岩昌宏

[談 話 室]

純鉄のトリチウム・オートラジオグラフィ

.....草開清志

ダイヤモンド膜から高密度相窒化ホウ素膜へ

.....明石和夫

日本金属学会誌 第49巻 第11号目次

引抜変形した Al-Mn-Fe 合金の析出を伴う
再結晶挙動 稲数直次 Kurt Lücke... 921連続焼鈍過程で析出するセメントタイトの析出
位置 川崎宏一 加藤 弘... 928Ni-Cr-B 系の液相面
大森慎一郎 香山滉一郎
橋本雅彦 山田勝紀... 9356%Si を含む高 Mn 鋼の低温脆性
高木節雄 藤野隆也 徳永洋一... 939水素チャージした高 Mn オーステナイト系ス
テンレス鋼の相変態と内部摩擦
白井 誠 浅野 滋... 945316 ステンレス鋼の疲労試験
洪木浩明 水林 博 奥田重雄... 951結晶のすべり変形に対する運動学的関係式
今井和郎... 956Mo-TiC 複合材料の室温~2270 K における
強度特性とその解析
栗下裕明 白石順一 松原礼志 吉永日出男... 96318%Ni マルエージング鋼の析出挙動と切欠
靱性に及ぼす Mo rich zone の影響
浅山行昭... 972粉末押出しした黒鉛粒子分散アルミニウム複
合材料の摩耗特性
湯浅栄二 師岡利政 葉山房夫... 981Ti⁺イオン注入した SUS 304 ステンレス鋼と
純鉄における TiC と TiN の析出挙動
土佐正弘 吉原一紘 武井 厚
斉藤一男 岩木正哉 新居和嘉... 988Ni-Cr-Al 合金の Na₂SO₄-NaCl 混合塩によ
る高温腐食 品田 豊 西 義澈... 995Al-Al₃Fe および Al-Si 共晶合金の凝固時の
攪拌による共晶組織およびみかけ粘性の変
化 三輪謙治 大橋照男 福迫達一... 1002V および Nb 添加による Cu-Zn-Al 形状記
憶合金の β 結晶粒微細化と機械的性質の変
化 江南和幸 堀 信弘 吉田智信 稔野宗次... 1009結晶粒界“差方位”の新しい表示法[寄書]
橋本 敏 伊藤 修 武川 洋 三浦 精... 1016