X線吸収微細構造(XAFS)分光の 将来展望

2014年9月

日本 XAFS 研究会

日本 XAFS 研究会 XAFS 光源検討委員会 委員名簿

- 朝倉清高 会長 北海道大学・触媒化学研究センター
- 阿部 仁 庶務幹事 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所
- 雨宮健太 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所
- 稲田康宏 企画幹事 立命館大学·生命科学部
- 宇留賀朋哉 高輝度光科学研究センター
- 岡島敏浩 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター
- 奥村 和 工学院大学・工学部
- 木村正雄 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所
- 鈴木基寛 高輝度光科学研究センター
- 高橋嘉夫 広島大学·大学院理学研究科
- 為則雄祐 高輝度光科学研究センター
- 田渕雅夫 名古屋大学・シンクロトロン光研究センター
- 野村昌治 高エネルギー加速器研究機構
- 本間徹生 高輝度光科学研究センター
- 宮永崇史 弘前大学・大学院理工学研究科
- 山本 孝 企画幹事 徳島大学・大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部
- 横山利彦 委員長 企画幹事 自然科学研究機構・分子科学研究所

はしがき

X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)分光にはシンクロトロン放射光 源がどうしても必要である。21世紀に入った現在、シンクロトロン放射光源は多様化し、 先端高度化する方向と汎用化する方向の双方に向かっている。高度化する方向は、さらな る高輝度とコヒーレントを追求している。その中で本当に XAFS に適した使いやすい光源 ができるのだろうか?例えば、XFEL を XAFS に使った場合、 最先端ナノビーム、fs 時間 分解、イメージングなど新しい XAFS を展開することは可能であるが、ハイスループット 光源としては期待できない。一方、小規模汎用放射光源も費用負担や場所など全国規模で 使い勝手が良いとはいえないだろう。

今、3 GeV 新光源や SPring8-II 計画などが俎上に上がってきている。ここで、XAFS コミ ュニティが自分たちにとって最適な光源あるいは光源群とはなにかを意思表示し、施設や 放射光学会と議論していくことが求められている。ここに XAFS に必要な光源という提言 をまとめる意義があると考える。

この提言書は、その中で東北中型高輝度放射光施設(SLiT-J)計画や SPring-8 II 計画の光源 パラメータを参照しているものの、特定の放射光施設を意図してまとめられたものではな い。この提言書から、放射光施設の関係の方々や施設のユーザー団体の方々が、XAFS に求 められる光源性能を拾い上げ、それぞれの施設計画に盛り込んでもらえることを期待し、 一方の我々XAFS コミュニティは、新しく建設されるかもしれない放射光施設の光源パラメ ータからどのような新しい XAFS が可能であるかを考える基盤にしようと思うものである。 この提言書は決して固定したものではなく、常に新しい内容を取り入れ改訂していくこと を視野に入れている。

この提言が多くの方々の目に留まり、さまざまな議論を沸き起こすもととなり、XAFS に とって使いやすい光源や施設ができてくれば甚幸である。シンクロトロン放射光を用いて XAFS 以外の他の手法を活用されている方々におかれては、手法ごとの新光源に対する提言 をまとめていただき、それに基づいて真剣に議論し、より使いやすい放射光光源をつくっ ていければ有意義であると考える。

ユーザーのユーザーによるユーザーのための新放射光源を期待したい。

日本 XAFS 研究会長 朝倉 清高

次期会長 横山 利彦

目次

要	旨		1
第1	章	緒 言	4
第2	章	従来および最先端 XAFS の現状	6
	2. 1.	これまでの一般的な XAFS 利用の概要	6
	2. 2.	極微量濃度の XAFS	7
	2.3.	高エネルギー領域の XAFS	9
	2. 4.	軟 X 線領域の XAFS	9
	2. 5.	走査型 2 次元空間分解 XAFS	13
	2. 6.	全視野型 2 次元空間分解 XAFS	15
	2. 7.	全視野型 3 次元空間分解 XAFS	17
	2. 8.	単発現象の時間分解 XAFS	18
	2. 9.	高速時間分解 XAFS	20
第3	章	新光源により拓かれるサイエンス	22
	3.1.	広視野時空間分解 XAFS	22
	3. 2.	高速時空間分解 XAFS	23
	3. 3.	軽元素 X 線非弾性散乱	24
	3. 4.	X 線フーリエ分光	24
第4	章	新光源に求める性能	26
第5章		新光源放射光施設の運営に関する要望	28
	5.1.	利用の在り方	29
	5. 2.	人材育成	29
	5.3.	周辺設備	29
	5.4.	その他	29
第6章		結 語	30
資	料		31

「X線吸収微細構造(XAFS)分光の将来展望」要旨

物質・材料科学は、20世紀の高度成長の礎となり、我々の日常生活を物質的に豊かにした。21世紀に入った現代社会が物質・材料科学に求めることは、人類のさらなる文化的発展に資する調和のとれた物質・材料の開発であり、とりわけ、直面する地球環境・エネルギー問題の解決、さらには、よりいっそうの安全安心社会の構築のために、高機能、省エネルギー、省資源、再生可能、環境保全、耐久性、免震などのさまざまな観点から真に有用な新しい物質・材料を創成することであろう。X線吸収微細構造(XAFS)分光法は、シンクロトロン放射光施設の建設・発展の恩恵により、物質・材料科学、環境・生命科学など幅広い分野にわたって不可欠の観測手法に成長してきた。我が国でも Photon Factory とSPring-8 において何本もの主として硬 X線を用いた XAFS 測定ステーションが建設され、これまで極めて多くの研究者が利用し、その恩恵を受けている。

しかしながら、21世紀に入って以降、現在の最先端技術を駆使して開発されたアンジュ レータ挿入光源を基盤とする、いわゆる第3世代高輝度シンクロトロン放射光施設が、先 進国のみならず多くの国々で建設され、我が国の放射光科学における競争力の相対的低下、 老朽化感、将来への不安感が増大しつつある。このような状況の中、東北地区に中型高輝 度放射光施設(SLiT-J)計画が提案され、SPring-8で次期計画 SPring-8 II が立案され、さらに は Photon Factory でも中型高輝度放射光施設の新規建設の要望が高まっている。このような 情勢に鑑み、本稿では、最先端シンクロトロン放射光源を利用した XAFS が、グリーン・ ライフ・イノベーションに資する新奇物質・材料創成などの目標に向かって、どのような 貢献ができるかなど、新しいサイエンスとしての提言を行いたい。

我が国では、1980年代以降、硬 X 線シンクロトン放射光施設の利用が始まり、XAFS 分 光法も飛躍的な発展を遂げた。触媒・電池に代表される化学分野、半導体材料・素子や構 造材料その他の機能性無機材料などの応用物理分野、さらには、地球・環境科学、生命科 学など、極めて幅広い分野にわたって、それぞれの分野が要請する実験条件に合致するよ う試料周辺を臨機応変に対応し、半導体や環境・地球科学分野を中心として 1ppm レベルの 極微量の化学状態分析と定量的構造解析を実現し、さらには、各種機能材料・素子が動作 中のその場観察を極端な実験条件下においても可能にしてきた。そのため、空間分解、時 間分解を含めた測定方法も飛躍的に発展し、現在の最先端 XAFS においては、2 次元走査型 XAFS における空間分解能が 100 nm (KB ミラー使用)、主として軟 X 線領域のゾーンプレー トでは~30 nm、また、2 次元全視野型 XAFS においても、主として軟 X 線領域に対して光 電子放出顕微鏡を用いれば~30 nm の空間分解能で顕微観察が可能である。さらに、3 次元 全視野型 XAFS (トモグラフ)では 1 μm 程度の顕微観測が行える。一方、時間分解に対して は、電池・触媒における化学反応などの単発事象を追跡することが主流となっており、エ ネルギー分散型 XAFS でμs~ms、高速エネルギー掃引 QXAFS で ms~s の時間間隔で測定が 可能である。また、繰り返し観測が可能な太陽電池や光触媒の光励起に関する高速時間分 解 XAFS では、数 10 ps の時間分解測定あるいは放射光リングのバンチスライス運転により 100 fs の時間分解測定が行われるに至っている。

しかしながら、例えば、現状の記憶素子・記録媒体のスケールはハードディスクの磁石 で~20 nm であり、近い将来は数 nm に達するとされ、対象試料は現状で最下限の X 線ビー ムの大きさより 1 桁以上も小さい。ひとつひとつのナノ粒子が物性的に全く等価であれば 個別に観測する必要は必ずしもなかろうが、ナノ粒子が小さくなればなるほど、わずかな 原子数や構造の違いによってその物性が大きく変化し、同一の挙動をとらなくなるもので ある。また、触媒や電池の化学反応は不可避的に空間的な不均一性を伴って進行する傾向 がある。生体においてはむしろ均一に反応が進行することはありえない。このような機能 性材料・素子や生体反応における空間的に不均一な現象の根源的な動作機構を理解するた めには、空間分解 XAFS 測定は必須の要請である。不可避的に経時変化の追跡も必要とな るため、広視野時間分解イメージング測定も要求される。これらの機能材料・素子の空間 的に不均一な動作メカニズムを解明することが、新奇物質・材料開発にブレークスルーに つながると期待される。新しい高輝度放射光源を用いた XAFS によってこれらの起源を解 明することを提言したい。

以上述べたような空間分解 XAFS 測定を可能とするビームサイズとしては、走査型 2 次 元 XAFS 測定について 10 nm 以下の単色 X 線が必要である。X 線集光光学系とのマッチン グのよい次世代低エミッタンス光源では、φ 数 10 nm のビームに対して 10¹³ photons/s が得 られ、フィードバック系などによって光源を安定化すれば XAFS 測定に堪える 10 nm 以下 の単色 X 線源となりうる。このための電子ビームのエミッタンスは 1~0.1 nmrad 以下である。 X 線のエネルギーは、軟 X 線領域では Li K 吸収端から Ca K 吸収端を含む 50 eV~4.5 keV、 硬 X 線領域では、集光条件を課して Ti K 吸収端、I L 吸収端から Mo K 吸収端を含む 4.5~20.5 keV、集光条件を緩和して Cs, Ba K 吸収端までの~35 keV、あるいは、La, Ce K 吸収端まで の~42 keV が必要である。一方、単発現象のための時間分解 XAFS 測定に対しては、エネル ギー分散型 XAFS についてμs, 高速エネルギー掃引型 Q-XAFS では< 10 ms を期待している。

施設の運営に関しては、現在の主要 2 施設 SPring-8 と KEK-PF の運営は異なる点も多い ものの、新しい高輝度放射光施設においては両者の長所を生かした運営形態であってほし い。XAFS 研究者の多数が期待することは、研究者の自由な発想に基づく研究提案が公正な 審査を受けて実施できることであろう。社会に直接還元される研究成果を生み出す研究課 題を戦略的に公募することも必要である一方、研究者の自由な発想に基づく基礎研究を推 進することがやはり次世代の研究へつながる多くのアクティビティーを生み出す素地にな ると考える。

利用者が最先端の計測技術を有効に用いるためには、ビームラインスタッフが質・量と もに重要である。常に最先端の手法を開拓するビームラインスタッフとそれを有効に応用 できる研究者の共同作業による研究展開が大きな成果を生み出す。人材育成は最も重要な 課題であり、将来の高度に専門的な研究・技術者を育成するためには、大学との有機的な コラボレーションが必須である。放射光施設単独での人材育成は現実問題として不可能で あり、何らかの形で大学共同利用研究機関としての性格を維持するべきである。また、XAFS は非常に幅広い分野に対応可能であり、放射光の初心者も数多く利用する。XAFS 研究者に よる利用のすそ野の拡大や高度計測技術の普及活動を積極的に推進することが重要であり、 広い分野の物質・材料・生命科学研究者に向けた研究成果の発信力の向上も望まれる。産 学が連携しやすい環境を整備し、イノベーション創出につながるサイエンスの展開に期待 したい。

我が国には、硬 X 線 XAFS が測定できる放射光施設として、SPring-8 と KEK-PF の主要 2 施設のほかに、立命館大学 SR センター(滋賀県)、佐賀県立九州シンクロトロン光研究セン ターSAGA Light Source、あいちシンクロトロン光センターがある。最先端新光源の利用に あたっては、有限な放射光ビーム資源ができるだけ有効に利用されるため、先端光源施設・ ビームライン以外で技術的に不可能となる研究課題申請について、優先的に採択されるよ うな選定基準を設けることが望ましい。全国各地からのユーザーが共同利用する放射光施 設については、建設地の地理的な利便性をある程度は確保することも重要であろう。最大 の人口を抱える東京圏あるいは関西圏も含めた利便性を考えたサイトを選定していただき たい。

科学技術立国を掲げる我が国において、世界各国との相対的競争力の低下が強く懸念さ れている中、今後数十年にわたって世界をリードする成果を挙げ続けるため、既存放射光 施設がその後継施設に大きな欠格期間を持たずに移行できるよう高輝度放射光源の建設が 実現されることを切望する。新しい高輝度放射光源が建設されれば、今回の提言などが実 施でき、さらには、今のところ全く思いもつかない全く新しいサイエンスが展開されるで あろう。この提言書から、放射光施設の関係の方々や施設のユーザー団体の方々が、XAFS に求められる光源性能を拾い上げ、それぞれの施設計画に盛り込んでもらえることを期待 し、一方の我々XAFS コミュニティは、新しく建設されるかもしれない放射光施設の光源パ ラメータからどのような新しい XAFS が可能であるかを考える基盤にしようと思うもので ある。ユーザーのユーザーによるユーザーのための新放射光源を期待したい。

3

第1章 緒言

物質・材料科学は、20世紀の高度成長の礎となり、我々の日常生活を物質的に豊かにした。20世紀初頭において人口が爆発的に増加した際の地球的な食糧危機においては、1906年、ハーバーが空気中の窒素をアンモニアとして固定化する触媒を発明し、さらに1912年、ボッシュがこの高温高圧アンモニア合成反応の大規模工業化に成功し、それまで天然に産するチリ硝石に依存していた窒素源を科学技術の力で克服することによって未曽有の食糧 危機を乗り越えた。このハーバー・ボッシュ法の発明と実用化がまさに現在の地球人口70 億人の食糧を支えている。しかしながら、地球上でのハーバー・ボッシュ合成が供給可能 な窒素源の上限は、反応に必要なエネルギー源の観点から95億人分とされており、今まさ に人類は新しい窒素源の創成方法を開発すべき時期に差し掛かっている。一方、半導体物 理学は言うまでもなく今日の高度情報社会を築き上げてきた。現在も更なる発展を遂げ続 けつつ、ゆりかごから墓場まで現代の我々の日常生活を根底から支えている。

高度経済成長に伴って露呈した公害など、科学技術の急速な発展がもたらしてしまった 新たな地球的危機に対しても、科学技術、特には物質・材料科学が解決のための基礎を担 い、これらを克服してきた。自動車の排ガス浄化触媒などに代表される新しい物質・材料 のブレークスルーを通して、20世紀後半に深刻であった大気汚染や河川海洋汚染は今では 飛躍的に改善され、我が国の都市部にも美しい河川が戻ってきた。このような現況におい て、21世紀に入った現代社会が物質・材料科学に求めることは、人類のさらなる文化的発 展に資する調和のとれた物質・材料の開発であり、とりわけ、直面する地球環境・エネル ギー問題の解決、さらには、よりいっそうの安全安心社会の構築のために、高機能、省エ ネルギー、省資源、再生可能、環境保全、耐久性、免震などのさまざまな観点から真に有 用な新しい物質・材料を創成することであろう。

20世紀後半以降において、物質・材料に対してさまざまな物理的観測手法が開発・利用 され、新奇機能物質・材料の発明・飛躍的改良に甚大な貢献をもたらしてきた。その手法 の一つである X 線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)分光法は、世界各国に おけるシンクロトロン放射光施設の建設・発展の恩恵と散乱の量子力学に基づく理論の開 発・高精度化により、現在では物質・材料科学には不可欠と言える観測手法に成長した。 XAFS とは、端的にいうと、利用者が注目したい特定元素周辺の局所的な電子状態や幾何構 造の定量的情報を与える手法である。波長の短いエネルギーの高い X 線(硬 X 線と呼ぶ)を 用いることにより、試料の状態(気体、液体、溶液、固体、混合物、堆積物など)や環境(超 高真空・高圧、高温・低温、電磁場などの外場下)に対して、極めて幅広く、さまざまな物 質・材料に対応でき、他の手法では原子レベルの構造・化学状態情報が得られにくい系を 中心に、これまで非常に広い科学技術分野に利用されてきた。そのひとつの主たる応用分 野が、ハーバー・ボッシュ法のアンモニア合成触媒や排ガス浄化触媒に代表される触媒で ある。特に、不均一系担持触媒の化学状態や幾何構造を、触媒ナノ粒子が動作している条 件で比較的高速に観測解析可能であるという観点から、これまで極めて数多くの学術的成 果が挙げられてきた。

XAFS の特徴として、原子の幾何構造を調べる手段として最も一般的な X 線回折法と対 比した場合、第1に、結晶でない試料(混合相、アモルファス材料、液体、溶液など)への適 用が可能であることが挙げられる。また、XAFS 情報は、X 線吸収元素周辺の局所構造・局 所状態であり、注目したい元素がごく微量であっても情報が引き出せるという長所がある。 たとえば、不均一系担持触媒の大部分が触媒を分散させる担体から成っていても、微量な 反応活性触媒部分のみの情報を抽出することが可能である。一方、物質・材料の化学状態 分析手法として一般的な光電子分光法と比較した場合、XAFS の情報が光電子分光のような 表面敏感ではなく X 線が到達する試料内部の構造解析が可能であること、また、試料周辺 環境が気体や液体でもほとんど気にせず測定が行えることなどが挙げられる。

我が国における硬 X 線領域のシンクロトロン放射光施設として、1983 年、高エネルギー 物理学研究所の放射光実験施設(現、大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所 放射光研究施設) Photon Factory が全国共同利用を開始した。さ らに、1997 年、世界最大の放射光施設である SPring-8 (独立行政法人 理化学研究所、公益 財団法人 高輝度光科学研究センター)が供用を始めた。両施設において何本もの XAFS 測定 ステーションが建設され、これまで極めて多くの物質・材料研究者が利用し、その恩恵を 受けてきた。

また、最近では 1999 年に立命館大学 SR センター、2006 年に佐賀県立九州シンクロトロ ン光研究センターSAGA Light Source、2013 年にあいちシンクロトロン光センター(公益財団 法人 科学技術交流財団)が完成し、地方自治体や私立大学が所轄する放射光施設が供用を始 めており、これらの施設においても XAFS は学術的な物質・材料科学研究だけでなく産業 応用研究に大きな貢献を果たしている。その一方、波長の長いエネルギーの低い軟 X 線専 用の放射光施設も、1974 年に日本初の放射光施設として東京大学物性研究所の SOR-Ring が稼働を始め、1984 年に岡崎共同研究機構 分子科学研究所 極端紫外光研究施設(現、大学 共同利用機関法人 自然科学研究機構) UVSOR、2000 年に兵庫県立大学 高度産業科学技術 研究所 ニュースバル放射光施設、2002 年に広島大学 放射光科学研究センターHiSOR が利 用を開始し、硬 X 線のみならず軟 X 線領域においても XAFS が広く活用されている。

しかしながら、世界に目を向けると、21 世紀に入って以降、現在の最先端技術を駆使し て開発されたアンジュレータ挿入光源を基盤とする、いわゆる第 3 世代高輝度シンクロト ロン放射光の施設建設が盛んに行われ、現在では、アメリカ、フランス、ドイツ、イタリ ア、イギリス、スペイン、スウェーデン、スイス、カナダなどの欧米先進国のみならず、 中国、韓国、台湾、アルメニア、ポーランド、ブラジルなどでこの高輝度放射光源の利用 が進んでいる。特に最近では、費用対効果が高いとされる中型高輝度第 3 世代放射光源を 中心的に建設がなされている。我々XAFS を基盤とした物質・材料研究者は、30 年以上も の長い期間にわたって第2世代放射光源である Photon Factory の恩恵を受けてきたが、他の 放射光技術分野と研究者と同様に、相対的な競争力の低下、老朽化感、将来への不安感が 増大しつつある。このような状況の中、東北地区に省エネ・イノベーション支援型中型高 輝度放射光施設(SLiT-J: Synchrotron Light in Tohoku, Japan)計画が提案され、SPring-8 におい ては、次期計画 SPring-8 II が立案され、さらには、Photon Factory においても中型高輝度放 射光施設の新規建設の要望が高まっている。このような情勢に鑑み、本稿では、最先端シ ンクロトロン放射光源を利用した XAFS によって、どのような新たな学術研究分野が創成 できるか、また、現代の社会の要請であるグリーン・ライフ・イノベーションに資する調 和のとれた新奇物質・材料創成という目標に向けて最先端 XAFS がどのような方向性を提 供できるかなど、新しいサイエンスとしての提言を行いたい。

第2章 従来および最先端 XAFS の現状

2.1. これまでの一般的な XAFS 利用の概要

XAFS は、さまざまな状態の試料に対して、注目したい元素種が極めて低濃度であっても 観測可能であるという類まれな特徴を有し、物理・化学・生物・地学・環境など非常に広 い学術産業分野にわたって利用されてきた。具体的な数値として、末尾の資料に各放射光 施設における最近の XAFS 関連利用者数や発表論文数などをまとめてあるので参照された い。そもそも XAFS は X 線の吸収係数あるいは吸収係数と等価な物理量を X 線波長(光子エ ネルギー)の関数として観測するものであり、エネルギーが掃引できる大強度単色 X 線源が 必須である。したがって、シンクロトロン放射光の利用が強く望まれる手法である。

1971年に Sayers, Stern, Lytle が XAFS の原理を最終的に解明した[D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1204 (1971).]こととほぼ時を合わせて、1970年代以降、欧米で始まったシンクロトロン放射光利用とともに急速に発展した。我が国では、1983年のKEK-PFの共同利用開始以降、一般利用者に広く普及した。物質・材料の不可欠な構造解析手段になるにつれて、精度についても関心が高まり、質的に新しい理論開発がなされ、現在の多重散乱理論は、XAFS解析で最重要な散乱振幅・位相シフトを非常に高い精度で導出し、現状の解析に必要な高い定量性を約束する高品質の理論として完成の域を迎えている。

我が国のシンクロトロン放射光施設では、多くの分野の物質・材料研究者の要望に呼応 して、さまざまな環境下でのXAFS測定が可能なように発展してきた。表面科学では超高真 空下でのその場測定が必須であるのに対し、不均一触媒化学では反応気体中、場合によっ ては高圧ガス中の反応温度下で実動作中の触媒のその場観察が所望された。我が国では、 利用の初期から、特に触媒を対象としたXAFS利用者が数多い。また、研究例が多くはない ものの、ダイヤモンドアンビルを用いたGPaレベルの高圧測定、溶融状態を観測するための 高温測定など、極端条件下でのXAFS測定も行われてきた。さらに、1990年以降、X線磁気 円二色性による特定元素の磁化測定が可能になると、極低温・高磁場、あるいは、極低温・ 高磁場・高圧などの複合極端条件下の測定も対応するようになった。XAFSは、将来的にも、 様々な環境下での測定に臨機応変に対応できる潜在能力を発揮すると期待される。

2.2. 極微量濃度の XAFS

本節以下では最先端XAFSの現状について紹介したい。上述したさまざまな研究分野に臨 機応変に対応する測定技術の多角的な発展と同時に、XAFS分光そのものの先端的技術開発 も進められてきた。そのひとつが、地球・環境科学、半導体、生命科学など多くの科学技 術分野で要望された微量元素の化学状態分析・局所構造解析であり、XAFSはほとんど唯一 の手法としてその威力を発揮してきた。XAFS測定限界濃度を本質的に下げるためには、シ ンクロトロン放射光X線源の強度自体を大強度化することも必要であろうが、シグナル-ノ イズ(S/N)比の改善のみならず、質的により重要であるシグナル-バックグランド(S/B)比の改 善が必須となる。古くから、蛍光X線収量スペクトルが透過法に基づく本来の吸収スペクト ルと等価であることが知られており、微量元素XAFS測定においては専ら蛍光X線収量法が 現在まで用いられている。さらに、蛍光X線をエネルギー分析し、注目したい蛍光X線のみ を切り出すことで、強大なバックグランド信号から注目元素信号のみを抽出することがで きる。したがって、蛍光X線検出器のエネルギー分解能と強度を両立させることが重要とな り、この両立を追求した微弱蛍光X線検出器が現在に至るまで開発中である。XAFS解析可 能限界濃度は、バックグランドに寄与する成分元素によって大きく異なるため一概に言い にくいが、蛍光X線検出器に多素子半導体検出器を用いた場合、注目する元素濃度が100 ppm



図1 鉱物年代決定に用いられるモリブデナイト鉱物中の¹⁸⁷Osの蛍光X線スペクトル(左下)とOs L_{III}吸 収端スペクトル(右)。¹⁸⁷Osはモリブデナイト鉱物中に含まれる187Reの放射壊変により生成し、本試料 のOs濃度は8.55ppmである。妨害元素のReの信号を取り除くため結晶分光を用いた蛍光X線検出法によ りはじめて測定が可能となった。

Y. Takahashi, T. Uruga, K. Suzuki, H. Tanida, Y. Terada and K. H. Hattori, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5180 (2007).

では比較的容易に観測でき、妨害元素がそれほど深刻でない場合の現状濃度下限はおおよ そ1ppm~10ppm程度であろう。

図1は微量元素XAFSの実例である。モリブデナイトMoS2鉱物中に含まれる¹⁸⁷Reが放射壊 変して生じる¹⁸⁷OsのXAFS測定結果を示している。この放射壊変は鉱物の年代測定に利用さ れるもので、放射壊変した娘核種Osの濃度は1~10ppm程度(図の試料では8.55ppm)である。 妨害元素がなければ通常の蛍光収量XAFSが測定可能な濃度であるが、この系では親核種で ある原子番号が1つ手前のReが1610ppmも含まれ、OsのL吸収端XAFS観測を完全に妨害して しまい、半導体検出器の利用では全く不十分なOsの信号しか得られない(図1左の赤実線)。 これを回避するため、SPring-8 BL37XUにおいて結晶分光器を用いた蛍光X線検出法が実施 され、この試料のOsのXAFS測定に成功できた(本手法の限界濃度は~1ppmと想定される)。 結果として得られたOs Lm吸収端スペクトル(図1右)から、モリブデナイト中でOsは3~4価で あることが推定され(親核種Reは4価)、さらにEXAFS解析から、放射壊変で生成したOsは安 定な既知Os硫化物(OsS2)とは構造的に異なることが示された。このことはRe-Os年代測定を 行う際に、従前の試料加熱後に微小領域の¹⁸⁷Os濃度を定量して年代決定することが危険で あることを示していて、太陽系や地球の歴史に不可欠な年代測定法の確立にも原子レベル の構造・化学状態解析が必要であることを明らかにできた。

微量元素の化学状態分析において、空間分解能が不可欠となる研究分野は極めて多彩で ある。生体試料中の微量元素の占有場所と化学種の同定について、植物中に Cd, As などの 有毒元素がいかに取り込まれるかなど、XAFS はほぼ唯一の手法として広く活用されている。 医療応用にも XAFS は有効な手段として寄与している。図2は、歯科用インプラントの金 属 Ti がわずかに生体内に取り込まれる際の化学状態分析結果である。金属 Ti は高い生体適



図2 歯科用インプラント周辺のヒト由来標本(倫理審査認可済)の走査電子顕微鏡像(左)と各部位の Ti-K 吸収端 XANES。標本・場所により異なる化学状態の Ti が確認され、混入起源が異なることがわ かる。宇尾基弘(東京医歯大)氏提供。

合性が確認されているが、インプラント周辺の生体組織に着色が見られることがある。こ の原因を究明するため、空間分解化学状態分析を XAFS により行ったものである。標本に より、金属 Ti と TiO₂ (anatase または rutile)であることが明確にわかり、金属 Ti は施術時に 摩耗粉が埋入したもの、TiO₂は Ti あるいは表面酸化膜が溶出して生体組織中で析出したも のと推定され、生体組織の取り込み起源の異なることが示された。なお、Ti や TiO₂は人体 への悪影響はなく、インプラントの成否とは無関係である。

2.3. 高エネルギー領域の XAFS

一般的に XAFS 測定は 30 keV までのエネルギー領域で行われることが多い。具体的には Sb までは K 吸収端、希土類元素や白金族元素などは L_{III} 吸収端が主に使用される。しかし、 希土類元素、特に軽希土類元素では、L_{III} 吸収端と L_{II} 吸収端のエネルギーが近く、利用可能 な EXAFS のエネルギー領域が限られる場合に誤った結論を導く可能性がある。ここでは、 K 吸収端の利用が必須で 30 keV を超える硬 X 線が不可欠な理由を例示する。

自動車排ガス清浄化のための酸素貯蔵触媒として期待の大きいセリア-ジルコニア触媒の CeLIII吸収端およびK吸収端 EXAFSのフーリエ変換を図3左に示す.LIII 殻の解析ではLI 吸収端の影響で波数 $k\sim10$ Å⁻¹ (LIII 吸収端から約400 eV)までに制限されており、そのフーリ 工変換には第2配位圏は観察されない。一方、K吸収端 EXAFSのフーリエ変換には明確に 第2配位圏に関するピークが確認されており、CeとZrが等量固溶する均質な粒子構造が明 らかにされた。LIII 吸収端 EXAFSで第2配位圏が観測されなかった理由はCeとZrの位相 差による干渉効果であり、K吸収端の結果がなければ、CeとZrが均質に固溶せず独立粒子 を形成するのか判断できなかったところである。実際従来のやや性能の劣る材料では全体 組成が均質ではなく、LIII 吸収端 EXAFSでも第2配位圏が確認可能であった。結論として 本高機能触媒材料では、吸収端エネルギー40.5 keVのCeK 殻 EXAFSを測定しなければ正 しい構造を導き出すことは困難であったといえる。

また、希土類化合物のL_{III}吸収端 EXAFS には多電子励起が重畳してスペクトルが歪むこ とがある。燃焼触媒など高温下に曝される触媒では、使用時の表面積低下に伴う機能低下 を軽減するため、La, Ba などがアルミナに添加されており、添加元素の役割の解明は触媒化 学的に重要な課題である。図3右はシリカおよびアルミナに添加した少量のLaのK および L_{III}吸収端 EXAFS である。L_{III}吸収端 EXAFS では先の例と同様 L_{II}吸収端が近いため、EXAFS は $k\sim10$ Å⁻¹程度までしか利用できない。さらに、この限られた範囲の中に、k=6 Å⁻¹付近に 2p, 4d 電子の2電子励起に基づくスパイクが観測されている。その強度は EXAFS と比較し て無視できないレベルであり、解析により得られる情報の信頼性が低いことは自明であろ う。標準試料のLaAIO₃結晶でも K, L_{III}吸収端 EXAFS を比較すると2電子励起の影響は一 目瞭然である。いずれの試料でも K 吸収端 EXAFS には多電子励起は確認されず、かつ、広 い波数範囲の解析が可能であり、解析精度向上が期待できる。



図3(左) 排ガス浄化高機能 CeO₂-ZrO₂触媒の Ce L_{III} および K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換。L_{III} 吸 収端では 3-4 Å にピークは確認できないが、K 吸収端では主ピークとしてはっきり現れる。 Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, *Catal. Today*, **74**, 225 (2002).

(右) 多電子励起構造が現れる La L_{III}吸収端(5.5 keV)と K 吸収端(38.9 keV)の EXAFS。L_{III}吸収端 EXAFS では矢印で示した多電子励起のため信用するに値する EXAFS 構造解析は事実上不可能である。

30-40 keV には、In, I, Sb, Cs, Ba, La, Ce など機能性材料に多用される元素、あるいは環境 試料として化学状態分析が重要な元素の吸収端が多く存在する。今後もこれらの元素、特 に軽希土を含む物質・材料の高精度解析には K 吸収端 EXAFS、即ち、高エネルギー硬 X 線 の利用が不可欠であろう。

2.4. 軟X線領域のXAFS

およそ4keVよりも低いエネルギー領域のX線は軟X線と呼ばれ、原子番号が20以下の 軽元素のK 殻吸収端に相当する。このエネルギー領域には、炭素・窒素・酸素などの有機 物を構成する元素、ケイ素・アルミニウム・マグネシウムなど構造材料に多用される元素、 さらにはリン・硫黄といった環境物質や生体分子において重要な働きをする元素などの吸 収端が密集している。クラーク数が示すように、軽元素は地球上での存在量が多い汎用元 素であり、このような元素から構成される新奇な物質や材料は、元素戦略に代表される資 源問題や省エネルギー対策の抜本的な解決策を探求する上での鍵物質でもある。また、第 3,4,5 周期元素のL吸収端、第5,6 周期のM吸収端も4 keV以下のエネルギーをもち、特 に3d遷移元素のL吸収端やランタニド元素のM吸収端は、X線磁気円二色性(XMCD)に多 用される元素である。我が国では、SPring-8, KEK-PFのみならず、UVSOR-III,立命館大 SR センター、HiSOR、SagaLSなどで軟X線 XAFSの利用が進められている。

およそ4keVよりも低いエネルギー領域のX線は軟X線と呼ばれ、原子番号が20以下の 軽い元素のK 殻吸収端に相当する。このエネルギー領域には、炭素・窒素・酸素などの有 機物を構成する元素、ケイ素・アルミニウム・マグネシウムなど構造材料に多用される元 素、さらにはリン・硫黄といった環境物質や生体分子において重要な働きをする元素など の吸収端が密集している。また、クラーク数が示すように軽元素は地球上での存在量が多 い汎用元素であり、このような元素から構成される新奇な物質や材料は、元素戦略に代表 される資源問題や省エネルギー対策の抜本的な解決策を探求する上での鍵物質でもある。

従来、このような軽元素の吸収スペクトルは、主に電子線の衝突実験における小角散乱 電子のエネルギー損失(EELS)によって測定されてきた。しかしながら、1990年代後半に登 場した Dragon 型分光器にはじまる高分解能回折格子型分光器の発達により、連続光源であ る放射光を利用した軟 X 線 XAFS は、エネルギー分解能・信号強度・データの統計精度な どの性能において、従来の EELS 測定を凌駕するに至っている。このような背景のもと、軽 元素物質の特性や機能を支配する電子状態・化学状態を精緻に分析可能な軟 X 線 XAFS は、 今日では様々な研究分野において欠くことのできない分析手法の一つとなっている。

軟 X 線 XAFS の重要な分析対象の一つに、炭素を中心とした有機分子を挙げる事ができる。有機分子を対象とした XAFS 測定は、特に吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)と呼ばれ、光電子分光分析では得ることのできない化学結合情報を豊富に含んだスペクトルが得られるほか、放射光の偏光特性を利用して薄膜や吸着分子の配向についても解析することができ、有機分子の有力な分析手法として利用されてきた。

ここでは、有機分子・有機材料の分析における軟 X 線 XAFS の有用性を示す事例として、 単層カーボンナノチューブ(SWCNT)中にドープされた窒素の NEXAFS 分析を紹介する。



図4 (a) SWCNTのSEM写真。 (b) 窒素のK殻吸収端におけるNEXAFSスペクトル。微細構造は窒素分子の伸縮振動に対応する。 (c) 窒素のNEXAFSスペクトルの角度依存性分析。ここに現れる遷移は $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に相当するため、CNT内に窒素分子は垂直配向していることを示している。 (d) CNTチューブに取り込まれた窒素分子の角度分布と構造に対するMDシミュレーション。

C. Cramberger, T. Thurakisteree, H. Koh, Y. Izumi, T. Kinoshita, T. Muro, E. Einarsson, S. Maruyama, *Carbon* 55, 196 (2013).

金属担持触媒を使用し、原材料にアセトニトリルを加えることで、平均直径が1nm以下で 垂直配向した SWCNT を生成することが知られている。その過程において、アセトニトリ ル中の窒素が金属触媒に作用することで細径 SWCNT の成長を促進していると予想された ことから、窒素のK 殻吸収端における NEXAFS 測定によって、生成した SWCNT 中にドー プされた窒素の状態分析が行われた[図 4(b)]。得られた NEXAFS スペクトルには、鋭い微細 構造ピークが観察されている。この微細構造のピーク間隔は窒素分子の振動数と一致する ことから、SWCNT 中の窒素は窒素分子(N₂)の形態で取り込まれていることが分かる。また、 ここに現れる遷移は 1s→π*遷移に相当するため、入射光の電場ベクトルと窒素分子の分子 軸が直行したときに吸収強度が最大となる特徴を持っている。そこで、NEXAFS スペクト ルの角度依存性を測定したところ、SWCNT の成長方向と電気ベクトルが直交するように試 料を回転させると吸収強度が増大している[図 4(c)]。これらの結果から、SWCNT にドープ された窒素は、窒素分子として SWCNT チューブ内に垂直に配向してトラップされている ことが明らかとなった。アセトニトリルから供給される窒素原子は、金属触媒に作用する ことで窒素分子として脱離し、そのうちの一定割合が成長中の SWNT 内にトラップされて いると結論された。

また、軟 X 線領域の XAFS で非常に頻繁に用いられる分光法に成長した手法として、X 線磁気円二色性(XMCD)が挙げられる。XMCD は元素選択的磁性観測の手段として、基礎研 究のみならず、多元素を含む積層磁気デバイスなど今後のスピントロニクス材料・素子の 開発にも不可欠の手法となっている。元素選択性以外の特徴をまとめると、(i) 軟 X 線は吸 光係数が大きく、元素が極めて少量でも、その元素が表面に位置すれば観測可能である、(ii) 他の手法では得にくい軌道磁気モーメントを独立に算出できる、(iii) 光電子放出顕微鏡 (PEEM)を併用することで、~50 nm レベルの磁気顕微鏡となり、さらにポンプ-プローブ法を 併せると、磁壁移動などを直接観察できる高速磁気顕微鏡として活用できる、(iv) 超伝導磁 石を用いた高磁場測定に加えて、最近では数 10 T にも及ぶパルス磁場下での磁化測定も可 能である、などが挙げられる。

軟 X 線は物質に対する透過力が弱く、薄い空気層においても吸収によって大きく減衰す ることから、一般にその利用には真空環境を必要とする。そのため、実験が困難になると ともに測定対象が制限され、軟 X 線を利用した XAFS 研究は硬 X 線領域と比較すると限定 的であった。しかしながら、透過力の低さは物質との強い相互作用の裏返しでもあり、物 質の電子状態や化学状態の分析手法としてのポテンシャルは高い。近年では、ヘリウムパ スや 100nm 程度の薄い真空窓を有する反応セルを利用した大気圧環境分析や、差動排気を 用いた低真空環境下での軟 X 線利用技術などが各地の放射光施設で開発され、上述の技術 的課題に対する突破口が見出されつつある。このような分析には、*in-situ* XAFS あるいは Operand XAFS などと呼ばれるその場観察実験も含まれ、触媒・電気・有機などの化学分野 を中心にその利用は拡大している。試験的な例として、図 5 に Cu(111)表面の自然酸化膜を 2 Torr のギ酸中で還元した際の Cu-L 吸収端 NEXAFS を示す。気体存在下でも十分に高精度 の測定結果が得られている。今後の方向性としても材料の酸化過程は電池や触媒の性能劣化と密接に関連しており、材料中の酸素の *in-situ* 条件下における精緻な分析によるそのメ

カニズムの解明は、触媒や電池材料の高性能 化に直結した喫緊の課題といえる。寿命幅が 狭い軟 X 線の領域では高分解測定が可能で あり、軽い分子に対しては分子振動レベルま で解析することができる。また、3d 遷移金 属元素に対しても、吸収の選択則と高分解能 性を生かして L 殻の XAFS 分析を行うこと により、材料の構造のみならず配位子場の強 さに至るまで解析することも原理的に可能 である。このような軟 X 線 XAFS の特性を 生かした応用分析の重要性は、今後一層高く なるものと期待される。



図 5 Cu(111)表面の自然酸化膜にギ酸を曝す前 後のCu-L吸収端NEXAFS。近藤寛(慶応大)氏の提 供による。

2.5. 走查型 2 次元空間分解 XAFS

SPring-8 が始動した 20 世紀末あたりから、世界的に顕微 XAFS 法が飛躍的に発展した。 XAFS に限らず 2 次元の顕微観察には基本的に 2 種類の観測方法があり、ひとつは X 線を 集光することでビームを微小化して試料位置を掃引する走査法であり、もうひとつは視野 全域に同時に X 線を照射し空間分解能を持たせた検出器を用いて全視野を一気に観測する イメージング法である。ここではまず走査型顕微 XAFS の現状を述べる。マイクロビーム を形成する手法にも 2 通りあり、X 線集光鏡である KB ミラー(Kirkpatrick-Baez mirror)を用 いる方法と Fresnel ゾーンプレート(FZP)を用いる方法がある。

図6にはKBミラーを用いた顕微 XAFS 測定例を示す。SPring-8の電子ビームの広がり(エ ミッタンス)は3.4 nm·rad であり、これにKBミラーを用いることで、BL39XUにおいて、 100 nm×100 nm サイズで 6×10^9 photons/s, 300 nm×250 nm で 2×10^{12} photons/s の強度のX線 が得られる。図6は、次世代の磁気記録材料として注目すべき高い保磁力を示す単一の $Co_{80}Pt_{20}$ 磁性ナノドット(ϕ 200 nm,厚み15 nm)を走査型2次元空間分解 XAFS で(ϕ 300 nm の X線を使用)調べた結果である。図6左の赤のスペクトルはPt L_{III}吸収端X線磁気円二色性 スペクトルを示しており、これを用いて測定された単一磁性ドットの磁化曲線(右図青)は、 多数ドットの平均のもの(赤)と大きく異なる結果を与えている。材料評価における微視的観 測の重要性をはっきりと示した結果である。

ー方、FZPを用いた走査型顕微 XAFS 法は、軟 X 線を中心に世界中で広く普及している。 20~50 nm 程度の最外輪帯幅の FZP を使用することで、X 線エネルギーを固定した測定では、 FZP の回折限界に近い空間分解能が達成されている。しかし、FZP には色収差があるため、 XAFS 分析と組み合わせた場合には、励起エネルギーを変えたときに光の焦点位置が試料に 対して前後する。FZP の焦点深度は 1 μm 程度ときわめて浅く、焦点位置の変化に対して試



図 6 (左上) Co₈₀Pt₂₀磁性ナノドット(\$200 nm)の Pt L_{III}吸収端スペクトル(青)とX線磁気円二色性スペクトル(赤)。(右上) Pt L_{III}吸収端X線磁気円二色性スペクトルを用いて測定した磁化曲線。単一ドット 測定の結果(青)は多数ナノドット平均の結果(赤)と大きく異なることがわかる。(下) 試料の走査電子顕 微鏡像(中央)と基板を含めた試料模式図(右)。 M. Suzuki, J. Phys. Conf. 430, 012017 (2013).

料位置を補正しなければ、顕微 XAFS 測定においては安定して高い空間分解能を得ること ができない。この問題を解決するため、米国の Advanced Light Source において、FZP と試料 の相対的な位置変位を絶えずモニターしながら補正する二次元レーザー干渉計システムが 開発された。この機能を搭載した装置は、STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy)と 呼ばれ、安定的に 100 nm 以下の空間分解能を提供できる汎用的な顕微 XAFS 装置として知 られている。国内におけるこの分野の開発や利用は諸外国と比較すると遅れをとっていた ものの、2012 年に UVSOR に初めて導入され、さらに PF ならびに SPring-8 では独自のコン パクト設計による STXM 装置の開発も進められている。今後、国内においても顕微 XAFS は、軟 X 線 XAFS の中心的役割を担ってゆくものと思われる。

図7には、STXM 装置と触媒反応観察用セルを用いたフィッシャー・トロプシュ反応の 分析装置の概要を示した。この測定は、Advanced Light Source (ALS:11.0.2)において実施さ れたものである。MEMS によって製作された反応セルは、大気圧環境下で最高 500℃まで加 熱できる。また、高い軟 X 線の透過率を得るために、窓材には 10 nm 程度にエッチング加 工された SiN を使用している(ただし、圧力差に耐えるために開口面積は ∮ 5.5 µm しかない)。 前述の STXM と組み合わせることで、鉄系フィッシャー・トロプシュ反応による触媒の変 化を 40 nm の空間分解能で観察している。同時に反応による鉄の相変化を XANES 分析によ って捉えることで、微視的な領域ごとに生成された炭素種と触媒である鉄種の化学状態の 相関関係が議論されている。微視的に不均一な反応の本質的理解には、微視的観測が不可 欠であることを示す事例である。



図7(a) STXM 装置と組み合わせた鉄系フィッシャー・トロップシュ反応観察用の *in-situ* 測定装置。 (b) 反応前(上段)ならびに, COとH₂の混合ガス雰囲気中で 250℃,4時間反応後(下段)に測定された試料の化学マッピング(それぞれ各段右の図)。各段左のスペクトルは,右図中において四角(□)で示された領域で測定された,Fe L-端の XANES スペクトル。

E. de Smit, I. Swart, J. F. Creemer, G. H. Hoveling, M. K. Gilles, T. Tylszczak, P. J. Kooyman, H. W. Zandergen, C. Morin, B. M. Weckhuysen and F. M. F. de Groot, *Nature* **456**, 222 (2008).

2.6. 全視野型 2 次元空間分解 XAFS

化学反応など時間変化を追跡する必要のある試料の場合、高速イメージング測定が望ま れるため、走査型顕微 XAFS より全視野型のイメージング法が必須である。全視野型 2 次 元空間分解 XAFS の空間分解能は、投影型の場合 2 次元検出器の空間分解能で決まり現状 で最高 1 µm 程度、Fresnel ゾーンプレートを用いた結像型では 30 nm 程度である。図 8 は Liイオン電池正極活物質の充放電過程を Ni-K 吸収端スペクトルにより透過イメージング観 測した結果である。還元状態の Ni(III) と酸化状態の Ni(III-IV)では Ni K 吸収端スペクトル が大きく異なるため、そのコントラストを画像化できる。XAFS の測定は KEK PF-AR の NW2A と立命館大学 SR センター BL-4 で行われた。正極材料の酸化還元反応が場所に依存 した不均一性を呈していることがはっきり示された。不均一分布の発現は、正極合剤内で の電気伝導性や活物質粒子内での Li⁺拡散性、電極表面の被膜形成などが関与していること が明らかになってきており、この正極反応の不均一現象は、二次電池の容量や出力特性に 直結する極めて重要な情報である。不均一現象が発現する原因の解析から、より電流密度 を高め、より高容量を達成する 2 次電池系のための材料設計の指針が導かれる。

X 線が透過できない厚い基板上の試料の 2 次元空間分解 XAFS は光電子放出顕微鏡 (PEEM)などによりイメージング可能である。この場合、空間分解能は PEEM の性能で決ま り、20~50 nm 程度である。これまで軟 X 線を中心に研究がなされ、特に X 線磁気円二色性 (XMCD)や X 線磁気線二色性(XMLD)を利用した磁気イメージングの研究例が多い。図 9 は XMLD-PEEM の一例であり、初めて反強磁性体の磁気 Vortex (渦)構造を観測した研究であ る。CoO のような酸化物反強磁性体は XMLD シグナルが強く現れることが知られており、 磁気力顕微鏡などでは得られない情報を提供できる。この試料においては、強磁性 Fe の磁



図 8 Li イオン電池正極材料 Li_{1-x}NiO₂の充放電過程の XAFS イメージング。赤が Ni(III-IV), 青 が Ni(III)に対応し、酸化還元過程が場所に依存して変化していることがわかる。 M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada, Z. Ogumi, J. Power Sources, in press.



図 9 (左) Co-L 吸収端 X 線磁気線二色性(XMLD)スペクトル。(中央・右) CoO/Fe/Ag(111)ディスクに おける XMCD, XMLD-PEEM の Vortex 磁区構造。反強磁性体 CoO の Vortex 構造が初めて観測された。 J. Wu, D. Carlton, J. S. Park, Y. Meng, E. Arenholz, A. Doran, A. T. Young, A. Scholl, C. Hwang, H. W. Zhao, J. Bokor and Z. Q. Qiu, *Nature Physics* 7, 303 (2011).

区構造は XMCD PEEM、反強磁性 CoO の磁区構造は XMLD PEEM によってはっきりと観測 されている。CoO の厚みに依存したスピン再配列転移(0.6 nm では Fe と平行、3.0 nm では Fe のスピンと直交)も合わせて観測されている。

2.7. 全視野型 3 次元空間分解 XAFS

3次元空間分解 XAFS 測定もごく最近になって研究が始められ、医療分野に限らず、実用 的な物質・材料にとってその発展に対する期待は極めて高い。トモグラフあるいはラミノ グラフィ法により画像を再構築する。現状の空間分解能は全視野型 2 次元空間分解 XAFS 法と同程度の1 µm (検出器の素子サイズ)であり、測定には非常に長い時間を要しているが、 今後の発展が大いに期待できる手法である。図 10 に、3 次元投影型ラミノグラフィ法によ る Pt L_{III}吸収端スペクトル測定から得られた固体高分子形燃料電池の正極 Pt/C 触媒の Pt 濃 度の空間分布を示した。画像は Pt L_{III}吸収端前後の差画像を示している。新鮮な試料(図 10 左上)では空間的に均一な Pt 濃度分布を示しているが、劣化後(右上)では Pt の凝集が観測さ れており、また、Pt/C 触媒自体が存在しない大きなクラックも見られ、劣化試験前後で試 料の形態が大きく異なっていることが明瞭にわかる。各データ点において X 線のエネルギ ーを掃引した吸収端領域の膨大なデータが蓄積されており、任意の位置において図 10 下の ような XAFS スペクトルを与えることができる。新鮮な試料(下右)では、場所に依存して酸化





図 10 固体高分子形燃料電池正極 Pt/C 触媒の Pt-L_{III}吸収端3次元空間分解 XAFS。画像は Pt L_{III} 吸収端前後の差画像を示してあり、Pt の濃度分 布に対応する。赤くなるほど Pt 濃度が高い。(左 上)新鮮な試料、(右上)劣化した試料。新鮮な試 料では空間的に均一な Pt 分布を示しているが、 劣化後の試料には Pt の凝集が観測され、Pt/C が 存在しない大きなクラックも見られる。(下)新 鮮な試料(左)と劣化した試料(右)の特定の空間部 分の吸収端スペクトル。劣化した試料では、Pt の酸化状態に関して場所依存性が観測される。 T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro, K. Uesugi, M. Hoshina, T. Uruga, S. Ohkoshi, T. Yokoyama and M.Tada, Angew. Chem. Int. Ed., 51, 10311 (2012). されていない状態、すなわち、Pt が凝集した状態などが観測されている。ここでも空間不均一性の観察がいかに直接的な知見を与えるかがはっきりと示されている。

2.8. 単発現象の時間分解 XAFS

これまで空間分解を中心に見てきたように、XAFS は不均一触媒などにおける化学状態変 化の追跡に有効な手段であり、したがって、時間分解測定にも要望が強い。極端に多数の 繰り返し測定が可能なレーザーポンプ-プローブ法と異なり、トリガー設定が困難な単発現 象の追跡にむしろ目が向けられる傾向が高い。通常の XAFS では X 線のエネルギーを掃引 するための時間が必要であるが、これを避けて高速の XAFS 測定を行う目的で、まず硬 X 線領域のエネルギー分散型 XAFS (Energy dispersive XAFS)法が我が国で開発された。この手 法では、湾曲結晶を用いることでエネルギー分散した X 線を同時に試料に照射し、透過 X 線強度を位置敏感検出器で測定して一気にスペクトルを得る。この場合、原理的な時間分 解能は放射光のパルス幅となるが、実用的には単一パルスでのデータ取得は S/N 比から考 えて困難であり、実用的な測定繰り返し間隔である ms~µs の時間スケールを挙げておく。 一方、現在はむしろ、結晶分光器を高速に掃引する Quick XAFS と呼ばれる手法がどちらか というと主流になっており、この場合の典型的な測定繰り返し間隔は s~ms の時間スケール である。

軟 X 線領域でも、回折格子分光器の出射スリットを大きく開けることで位置によってエ ネルギーの異なる軟 X 線を試料上に同時に照射し、一次元イメージング機能を有する電子 エネルギー分析器を用いて一気に電子収量 XAFS スペクトルを得る、エネルギー分散型 XAFS 法が、やはりわが国で開発された。この手法を用いた実用的な時間分解能は、現状で は 10 ms 程度である。

図 11 はエネルギー分散型 XAFS の成果例である。KEK PF-AR のビームライン NW2A に おいて、γ-Al₂O₃に担持した Pd ナノ粒子の還元反応を Pd K 吸収端エネルギー分散型 XAFS 法により追跡している。XAFS スペクトルの速度論的解析から、Pd 酸化物と金属 Pd の間で、



図 11 エネルギー分散型 XAFS による Pd/Al₂O₃ 固体不 均一触媒上の Pd の還元反応追 跡。速度論的解析から、水素に よる還元反応とそれに続く固 相間酸素交換反応機構が提唱 された。

 M. Katayama, Y. Niwa, K. Doi,
S. Yamashita, Y. Inada, J. Phys. Conf. Ser. 430, 012051 (2013).



図 13 軟 X 線エネルギー分散型 XAFS による N/Rh(111)単結晶表面における NO→N₂O 反応追跡。 Pd/Al₂O₃ 固体不均一触媒上の Pd の還元反応追跡。速度論的解析から、水素による還元反応とそれに 続く固相間酸素交換反応機構が提唱された。

I. Nakai, H. Kondoh, T. Shimada, M. Nagasaka, R. Yokota, T. Katayama, K. Amemiya, H. Orita and T. Ohta, J. Phys. Chem. C 113, 13257 (2009).

酸素交換反応を介した還元メカニズムの存在が明らかになった。固相においても液相(溶液 内)と同様に可逆的な化学反応過程の観測が可能であることを示す例である。

図 12 は高速エネルギー掃引 QXAFS の成果例である。固体高分子形燃料電池の正極材料 として Pt 量軽減のために有望である Pt₃Co/C 触媒について、外部電圧印加直後の Pt の化学 状態が QXAFS により追跡された。測定は SPring-8 BL40XU により実施され、印加電圧 0.4 \rightarrow 1.0 V とした際の Pt L_{III} 吸収端スペクトル(左上)では Pt の酸化が示され、印加電圧 1.0 \rightarrow 0.4 Vとした際の Pt L_{III} 吸収端 EXAFS のフーリエ変換から Pt の還元過程が追跡されている。こ れらのデータをもとに Pt₃Co/C の印加電圧変化に伴う状態変化機構とそれぞれの反応速度 定数が図に示すように定められた。

図 13 は軟 X 線エネルギー分散型 XAFS の成果例である。原子状 N を吸着させた Rh(111) 単結晶表面を NO に曝すと N₂O が生成する。この反応は温度上昇とともに反応速度が低下 するという特異な反応であり、その反応機構の解明は興味深い。反応中の N-K 吸収端 NEXAFS を測定すると、非常に強い NO 二量体の吸収が現れ、速度論的解析と同位体識別 反応追跡の結果から、この NO 二量体を経て N₂O が生成することがわかった。NO 二量体生 成反応が発熱反応であるため、N₂O 生成速度が温度上昇とともに減少したと結論できた。

2.9. 高速時間分解 XAFS

前節の単発事象の時間変化追跡では時間分解能が実用的に ms~µs 程度であるが、高頻度 の繰り返しが可能な事象に関しては、レーザー分光と同様のポンプ-プローブ法により高速 時間分解 XAFS 測定が可能である。XAFS ではシンクロトロン放射光がプローブとなるので 時間分解能は放射光のパルス幅で決まり、我が国の SPring-8, PF, PF-AR などの施設において は、50~100 ps の時間分解能となる。ポンプはパルスレーザーの他、パルス電場やパルス磁 場が想定できる。硬 X 線 XAFS では、錯体溶液の励起状態構造の決定や光触媒の電子移動



図 14 ポンプ-プローブ法による光触媒色素増感型 Fe₂O₃ 触媒のピコ秒時間分解 XAFS 追跡。(左上)光 触媒の模式図と電子移動。色素 27DCF が光を吸収し、励起された電子が Fe₂O₃ナノ粒子に移動し、電 子を受け取った Fe は 2 価に還元される。電子はナノ粒子中を移動し、ナノ粒子で化学反応が生じる。 (右上) Hematite と Maghemite の基底状態 Fe-K 吸収端スペクトルの実験値(H, M)と理論計算(FEFF1:基底 状態の構造、FEFF2: 歪を加えた構造)。(右下) 150 ps 後の励起状態スペクトルと基底状態との差スペク トル。構造歪を反映した結果を与えている。(左下) Hematite と Ferrihydrite の Fe(II)濃度の時間変化。い ずれも表面と内部の Fe(II)濃度の和で記述される。測定は米国 APS のビームライン 11ID-D のシングル バンチモード(271.6 kHz, パルス幅 160 ps)が利用され、ポンプ光は Nd:YLF (527 nm, 繰り返し 1 kHz, パ ルス幅~3 ps, 0.6 W)、ジッターは 0.5 ps 程度。

J. E. Katz, X. Zhang, K. Attenkofer, K. W. Chapman, C. Frandsen, P. Zarzycki, K. M. Rosso, R. W. Falcone, G. A. Waychunas, B. Gilbert, *Science* **337**, 1200 (2012).

などを対象に、パルスレーザーを用いた研究成果が主として欧米から報告されている。

図 14 は色素増感型 Fe₂O₃ 光触媒のピコ秒時間分解 Fe K 吸収端 XAFS の成果例である。測定は米国 APS のビームライン 11ID-D (パルス幅 160 ps)で行われている。色素の光吸収によって励起された電子が Fe₂O₃ ナノ粒子に移動し Fe が 2 価に還元される。Fe に移動した電子は局在化ポーラロンを形成し、光照射から 150 ps 後の Fe(II)イオンは Jahn-Teller 効果により構造が歪むことを直接観測することに成功している。この実験はポンプ光として再生増幅器を用いたパルスレーザーを利用しているため繰り返し頻度が 1 kHz と遅く、シングルバンチにおいても 271.6 kHz のシンクロトロン放射光のほとんどを捨ててしまっており、その結果データの S/N 比が悪い。現在では 1 MHz ほどの高繰り返しレーザーが用いられることが多く、S/N 比は格段に向上している。

図 15 は電子蓄積リングにおいてバンチスライスを利用したパルス幅 100 fs の短パルス放射光を用いた時間分解 XAFS の成果例である。実験はドイツ・ベルリンの BESSY II で行われている。試料の GdFeCo 薄膜は磁気記録材料として著名な、補償点が 250 K のアモルファスフェリ磁性体である。補償点より十分低い 82 K では Gd の磁気モーメントが外部磁場と



図 15 (a) アモルファスフェリ磁性体 GdFeCo 薄膜の 82, 350 K における静的磁化曲線。測定は XMCD による。(b) 82, 350 K における磁気モーメントと外部磁場の関係。(c) 時間分解磁化(XMCD 強度)測定。 トリガーは Ti:Sapphire レーザー(1.55 eV)で、温度ジャンプ熱励起による磁化の時間変化を観測している。(d, e) 本実験を再現するような緩和時間等を用いた計算による過渡的スピン配向。 I. Radu, K.Vahaplar, C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, H. A. Dürr, T. A. Ostler, J. Barker, R. F. L. Evans, R. W. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, Th. Rasing and A. V. Kimel, *Nature* 472, 205 (2011).

平行になり Fe の磁気モーメントは外部磁場と反平行である。一方、補償点を十分超えた 350 K では Fe の磁気モーメントが支配的となり、Gd の磁気モーメントは磁場と反平行となる。 低温相の試料にフェムト秒レーザー(Ti:Sapphire レーザー1.55 eV)を照射し温度ジャンプを 起こさせると転移が生じ、その経過が 100 fs 時間分解 XMCD により追跡された。~3 ps 後に はほぼ転移が完了するが、その途中の 0.4 ps 後では、Fe のスピンが反転(時定数 300 fs)する も Gd のスピンはまだ磁場方向を向いている(時定数 1.5 ps)という状態が明確に観測された。

第3章 新光源により拓かれるサイエンス

3.1. 広視野時空間分解 XAFS

想定される新しい第3世代高輝度シンクロトロン放射光源を用いると、その最大の特徴 である回折限界にまで達する低エミッタンスを活かし、単色ナノビーム光源が得られる。 この光源を用いて XAFS を観測することにより、広範囲の物質・材料科学、環境科学、生 命科学分野に新しいサイエンスを拓くことが可能となる。これまでの経験から、新光源が 完成する前に検討された構想は、完成した後から見れば現世代の延長に見えることも十分 あろうと思われるが、現在想定される範囲で拓かれていく重要なサイエンスを強調したい。

上記の 2.5 節で述べた通り、現状の XAFS 測定で用いられるビームサイズの下限はおおよ そ 100~300 nm であった。これに対して、今日よく用いられる実用材料・素子のスケールを 考えると、数 100 nm というサイズが大き過ぎるということは明白である。すなわち、現状 の主たる記録素子であるハードディスクを 500 Gb/in² (~1000 nm²/bit)とすると、磁石 1 つの 大きさはおおよそ 20 nm 以下であり、既に現状でも 1 桁程度の開きがある。強い社会的要 請である情報記録の高密度化は限界に到達するとされながらも質的な改良に基づいた高密 度化が続いており、近い将来想定される 10 Tb/in² (<100 nm²/bit)では磁石 1 つが数 nm に至る 計算である。先の図 6 の例でも見たように、ひとつひとつの磁性ナノ粒子を化学合成等に より全く同一の分子として作成できる技術が実現すればそれぞれの粒子を解析する必要は 必ずしもないかもしれないが、実際の磁性ナノ粒子は原子数や構造などのばらつきがあり、 磁気異方性とそれに由来する保磁力にもナノ粒子間に不可避的な差異が生じる。粒子が小 さくなればなるほど、わずかな構造的相違によって物性が大きく変化することを考えると、 単一粒子の物性を独立に詳細に観測し、その解析に基づいて均質で安定した物性を示す新 奇物質・材料を開発していくという手順が肝要であることが容易に理解できる。

一方、ひとつの粒子内においても空間的に不均一な状態が生じつつ目的の機能が発現し ている例は数多い。先に示した Li⁺電池の充放電過程はその例であり、状態変化が進行して いるその場において空間的に不均一な状態がいかにして発生し、その不均一性が物性にど のように影響を及ぼすかを明らかにすることが、今後の材料開発において重要な意味をも つであろう。状態変化の空間分布を観測する上で重要なことは、空間分解能だけではなく、 視野の広さと時間分解能である。単発事象であることから、時間分解能はµs が期待される。 空間分解能・時間分解能・広い視野の並立あるいは選択できるような XAFS 測定ステーシ ョンが期待される。

このような不均一性を発現するトリガーの探索が材料設計において重要な知見を与える と期待される例は他にも数多く存在しよう。ナノエレクトロニクス素子・スピントロニク ス素子・フォトニクス素子・量子ドットなどの太陽電池等、駆動中のデバイスに対して、 それらの内部構造を原子レベルで観察し、機能発現部位を特定し、ヘテロ界面や粒界・ド メイン構造の動的解析を通してその機能機構解明を目指したい。光触媒・燃料電池・排気 ガス浄化触媒などの固体不均一触媒においては、触媒反応の実時間追跡、電池の電位応答 試験、反応部位探索、高圧下観測などが、現状に比べてはるかに高い空間分解能で観測さ れることにより、これまでの平均化されていた情報と比べて質的に異なる知見を与えうる。 安全安心社会の構築という目標に対して、鉄筋コンクリートなどの構造材料の劣化・腐食・ 破断は、まさに空間的不均一事象そのものであり、そのトリガーの解明は急務ともいえる。 また、新しい免震材料の開発、環境負荷物質に対する有害元素排出制御機能の開拓などに 関しても新光源を用いた XAFS の貢献は大きいと期待できる。

空間分解 XAFS は極微量元素分析という観点からも環境科学・地球科学・生命科学の分 野で新たなサイエンスへの期待が高い。例えば、ますます重要性の高まるレアアースは微 生物の細胞表面に濃集することが知られているが、その濃集にいかなる有機官能基が機能 しているか、あるいは、放射性ヨウ素もどのように有機物を介して土壌に蓄積されていく かについて、単なる微量元素分析だけでなく、化学状態の異なる場所を選別した解析が必 要となるであろう。レアアースに限らず元素戦略的な観点からは、白金資源としての海底 マンガン団塊が注目されている。マンガン団塊には、地殻存在度に比べて 100 倍以上の濃 度で白金が濃集しているが、その Pt 濃集メカニズムには酸化説と還元説の両方があり、未 だに不明である。この濃集メカニズムを解明するためにはマンガン団塊中の Pt XAFS 測定 が必須であり、濃集メカニズムを明らかできれば白金が濃集している場所の探索が効率的 に行えるようになると期待できる。生命科学においては、例えば pH ジャンプにともなう細 胞膜の Ca の能動輸送現象を、細胞膜の内側・外側と細胞膜内の 3 部位を区別しつつ時空間 分解 XAFS が測定できればメカニズムの解明が進み非常に魅力的である。地球科学・環境 科学・生命科学分野においても新光源 XAFS での対象試料数は著しく増加し、大きなブレ ークスルーをもたらすであろう。

3.2. 高速時空間分解 XAFS

ピコ秒レベルの高速時間分解 XAFS の今後の発展においても空間分解測定は本質的に重要な役割を果たしてくることになろう。ポンプもレーザーに限らず、電場や磁場等の外場刺激に対する応答を、空間分布を含めて計測できることがますます期待される。磁性体ナノ構造においては、磁化の伝播(磁壁の移動)に関して、光励起に起因する磁気相転移、熱支援型磁化反転などのトリガーに加えて、ゲート電圧・電流あるいはスピン流が誘起する磁化発現とその伝播を時空間分解計測したい。温室ガス固定化光触媒、人工光合成系、太陽

電池、各種エレクトロニクス素子などでは、電子移動・電荷分離が共通のエッセンスであ り、これを時空間的に直接可視化されれば大きな成果になるであろう。生体系においても 高速時間分解 XAFS 法は大変興味深く、光合成などの電子伝達系の構造変化、あるいは、 光だけでなく気体や電気刺激による変化を追跡することも生体反応メカニズムを解析する 上に重要である。

3.3. 軽元素 X 線非弾性散乱

第2第3周期の軽元素が物質・材料科学、環境科学、生命科学において重要であること は言うまでもないが、これらの元素のXAFS測定には軟X線が必要である。ところが軟X 線は透過能の低さゆえに試料環境が制限されるのが難点である。硬X線を利用した軽元素 の状態分析手法としてX線非弾性散乱の適用が考えられる。X線非弾性散乱はあるエネル ギーのX線を試料に照射し放出される非弾性散乱X線のエネルギー分布を観測するもので、 可視・紫外のラマン散乱と同様に、非弾性散乱X線のエネルギー分布を観測するもので、 可視・紫外のラマン散乱と同様に、非弾性散乱X線強度をX線の損失エネルギーの関数と すれば試料に含まれる元素の内殻吸収スペクトルに対応するスペクトルとなる。現在のと ころ、この手法は吸収端近傍スペクトルによる電子状態解析に応用されることが多いが、 広いエネルギー領域にわたってEXAFSを測定・解析すれば幾何構造に関する情報も得られ る。特に、非共鳴状態では入射X線のエネルギー依存性を数多く変える必要はなく、軽元 素の測定のみならず、高速時間分解XAFSにとっては有効な手法となり得る。

3.4. X線フーリエ分光

次世代で到達が期待される回折限界光源の特徴のひとつは、X線領域においても高コヒー レント光が得られることであろう。高いコヒーレンスの利用は、XAFS分析に対しても大き なパラダイムシフトをもたらす可能性を秘めている。例えば赤外線フーリエ分光のように、 X線領域でも干渉計を用いた XAFS 測定が可能になれば、単色計を利用する従来の測定法 と比較して高いエネルギー分解能が得られるだけでなく、分析感度の飛躍的な向上も期待 される。ここでは、SOLEIL の DESIRS で行われた真空紫外領域のフーリエ分光測定の例を 紹介する。一般に、真空紫外~X線領域の干渉実験で問題となるのは、適切なビームスプリ ッタが存在しないことである。この測定ではビームスプリッタを使用せず、フレネルミラ ーを応用した波面分割型の干渉システムを開発することで、高分解能のフーリエ分光を実 現している(図 16 左)。固定されたミラーと、レーザー干渉計により精密に位置を制御され た可動式のミラーでそれぞれ入射光の一部を反射させ、両者を干渉させることでフーリエ 分光を行う。この分光計を用いることにより、5-30 eV (250-40 nm)の領域において、1×10⁶ の極めて高い分解能で希ガス原子の吸収スペクトル測定に成功している(図 16 右)。

従来の単色光を利用した吸収分光測定と比較して、干渉計測では微弱な吸収に対する分 析感度の向上も期待できる。例えば、深い内殻電子を励起できる硬 X 線とは対照的に、真 空紫外~低エネルギー軟 X 線が励起する浅い内殻電子の励起では、蛍光 X 線緩和確率が低 い。従って、高感度な蛍光法の適用が困難な場合も多く、硬 X 線と比較すると 500 eV 以下



図 16 フランスの放射光施設 SOLEIL の DESIRS ビームラインで開発された波面分割計測型の真空紫 外フーリエ分光計。240-40nm の領域で、~1×10⁶の超高分解能が得られている。 N. de Oliveira, M. Roudjane, D. Joyeux, D. Phalippou, J-C. Rodier and L. Nahon, *Nature Photonics*, 5, 149, (2011).

の領域を利用する軽元素 XAFS の分析感度は相対的に低い。一方で、回折限界 X 線が得ら れるかどうかは、蓄積リングのエミッタンスに加えて、利用する X 線のエネルギーにも依 存する。そのため、波長が長い真空紫外~低エネルギー軟 X 線の領域では、X 線領域に先 んじて回折限界領域に到達する。たとえば、SLIT-J の設計パラメータでは約 100 eV, SPring-8 II 計画では約 1 keV までのエネルギー領域の X 線利用に対しては、光源は回折限界光源と なる。このような利点を生かした干渉計測技術が導入されることにより、真空紫外~低エ ネルギー軟 X 線の領域の XAFS 分析精度を飛躍的に向上させることが期待される。一方で、 高い X 線領域においても、透過型回折格子を利用したビームスプリッタの開発が行われる など、高コヒーレンスの利用に向けた技術開発が進んでいる。10 keV の X 線に対して回折 限界光源となるためには、0.01 nmrad の超低エミッタンスが必要となるが、今後の回折限界 光源の開発と歩調を合わせて X 線光学技術が進展することにより、広いエネルギー領域の XAFS 分光においても干渉計測の可能性が拓かれることが期待される。

第4章 新光源に求める性能

現状の第3世代光源では、数10 nmから nmというより高い空間分解能での測定や ms以下での時間分解観察において、利用できる X線ビーム強度が不足している。微小空間および限られた時間領域に得られる X線強度は、光源の時空間密度すなわち光源輝度に依存するため、上に述べた将来の先端 XAFS 解析には、放射光源のさらなる高輝度化が本質的に必要である。試料からの信号強度は基本的には試料体積に比例する。したがって、1桁小さい試料サイズを対象とする場合に期待される信号強度は 1/1000 である。この試料を同等の統計精度で観察するためには単純に 1000 倍の光子密度が必要であるが、1000 倍の光子密度の増強は X線集光素子の改良のみでは到達することは不可能であり、光源自体の飛躍的性能向上が必須である。

次世代の超低エミッタンス光源では、現在の第 3 世代光源のナノ集光光学系において取 りこぼしている水平方向の X 線をほぼ完全に取り込むことが可能となり、仮想光源スリッ トを用いずに数 10 nm 角の集光ビームが得られると期待できる。現在検討中の SPring-8 次 期計画における試算によれば、現状と同じ集光光学系に対して、水平方向 96 nm×垂直 69 nm の集光ビーム中に10¹³ photons/sの光子数が得られるとされている[後藤俊治, 第27回日本放 射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2014 年 1 月, 広島]。このフラックスの値は、現 在の SPring-8 で仮想光源を用いて同等のビームサイズを形成した場合に得られるフラック スの実に 1000 倍以上である。これをさらに数 nm のビームに成型し、かつ、安定に実験に 供給するためには、光源自体の安定性・光学素子や試料環境の究極的な安定化あるいはフ ィードバック制御が必須となろう。また、高密度な X 線照射による試料損傷の問題もより 顕在化する。これらの問題にも XAFS コミュニティとして積極的に関与していかなければ ならないである。同時に、検出器の効率を高める開発も進めていく必要がある。さらに、 比較的重元素を対象とする 20 keV 以上の高エネルギー領域での 30 nm オーダーの集光素子 開発は、現状では KB ミラーを利用して 100 nm レベルには到達しているものの、10 keV 前 後の領域よりも格段に遅れており、高エネルギー用集光素子の開発と高エネルギー顕微 XAFS への適用も今後の課題のひとつである。一方で、低エネルギーの軟 X 線の領域では、 現状ではフレネルゾーンプレート(FZP)によって 50 nm 以下の集光が達成されているものの、 FZP には色収差の補正を伴うことや回折効率が低いことを考慮すると、今後さらに顕微 XAFS 分析が発展してゆくためには、軟 X 線領域においても KB ミラーを利用した集光光学 系の開発が必要である。空間分解 XAFS では、主として、3 次元全視野透過型 CT,3 次元全 視野結像型 CT,3 次元走査型透過 CT,3 次元走査型蛍光 CT,2 次元走査型透過、2 次元走査型 蛍光測定を想定し、光電子放出顕微鏡も有効である。

高速時間分解 XAFS を新光源で遂行するにおいては、もし 100 fs の X 線パルスを求める のであればバンチスライシング、数 ps を求める場合は Low-alpha モードと呼ばれる電流値 を落とした運転モードの採用となろう。通常の運転モードで行う場合の放射光パルス幅は 数 10 ps と想定される。いずれにおいても、XAFS の特徴を活かした低濃度試料測定のため には、現在のところ、検出器自体の時間分解能が極端に遅い半導体検出器やシリコンドリフト検出器の利用が必須である。このためには、シングルバンチモードの導入あるいは100kHz以上の高速 X線チョッパーの開発が必要である。

また、適切な偏光素子が存在しない軟 X 線領域では、光源による偏光制御も必須である。 有機分子や表面吸着分子の配向分析に必要な直線偏光の縦・横切替、ならびに、磁性材料 やキラル分子の分析に必要な左右円偏光切替が不可欠である。蓄積リングの安定性を損な うことなく偏光切替が可能な、光源の開発を期待する。

高エネルギー領域については、必ずしも現代の第3世代光源に匹敵する XAFS 解析を可能とする高性能化は必要としない。しかしながらL吸収端では信用に値する EXAFS 解析が 事実上不可能である例が明らかとなっている軽希土類元素については、次世代光源でもK 吸収端 XAFS 測定を可能とする性能を兼ね備えておく必要がある。

期待する光源性能をまとめると以下のようである。光源のエネルギーは、軟X線領域ではLiK吸収端(50eV)からCaK吸収端(4.2keV)までの利用が必要である。特に、世界的に挿入光源ビームラインが不足している1.5~4.2 keVの領域を1次光でカバーできるアンジュレータ光源の整備が期待される。一方、硬X線領域では、集光条件を課してTiK吸収端、IL吸収端からMoK吸収端を含む4.5~20.5 keV、集光条件を若干緩めてCs, BaK吸収端までの~35 keV、あるいはLa, CeK吸収端までの~42 keVが必要である。

エミッタンスはビームサイズを考慮して 1~0.1 nmrad 以下を求める。この値は、東北計 画 SLiT-Jの 1 nmrad、SPring-8 II 計画の 0.1 nmrad に準じている。パルス幅は通常モードで 数 10 ps、可能なら Low-alpha モードの数 ps を期待する。集光ビーム性能については、硬 X 線領域では最高空間分解能を 10 nm 以下とし、また中心的な利用が想定される数 10 nm の ビームにおいて現状の 1000 倍のフラックスを期待する。これは、一例として 100 nm×70 nm の集光ビームに対して 10¹³ photons/s を得ることができる SPring-8 II 計画に合致する。軟 X 線領域についても、極限集光状態では、波長で決まる回折限界に近い 10 nm 以下の集光を 期待し、光子数はppm以下の微量元素のXAFS分析にも対応できることを考慮すると、1 keV, E/ΔE=10⁴, 10µm×10µm の汎用的な集光ビームに対して、試料位置で 10¹³ photons/s の光子数 を求めたい。この値は現在の SPring-8 の軟 X 線ビームラインの約 100 倍であり、SLiT-J 計 画で検討されている光源では視野に入っている性能である。いずれのエネルギー領域でも、 <10 nm の空間分解能をもつナノビームを走査することで XAFS 観測が可能なように、フィ ードバック系などによって光源を安定化する必要がある。ナノビームで 20 keV 以上の X 線 に関しては今後の課題である。 一方で、 全視野測定のため 10 μm~1 mm 程度のビームの供給 も期待する。測定に合わせて観測する試料サイズと集光サイズの整合性が得られることも 重要であり、10 nm から1 mm の範囲で各スケールの集光ビームが汎用的に使用できること が必要である。単発現象のための時間分解 XAFS 測定に対しては、エネルギー分散型 XAFS についてµs, 高速エネルギー掃引型 Q-XAFS では< 10 ms を希望する。静的な測定にも安定 なビーム供給が必須である。また、時空間分解 XAFS 測定を行うため、大容量データの処 理システムが必要である。3次元へテロ構造の定量的数理処理方法論、マルチスケール理論 に基づいた測定データ可視化を支援する必要があろう。

第5章 新光源放射光施設の運営に関する要望

5.1. 利用の在り方

現在の主要2施設のうち、KEK は大学共同利用機関法人としてユーザーコミュニティー を基盤に置いた大学共同利用による運営形態をとり、一方の SPring-8 や SACLA は共用促進 法に基づいて施設が供されている。両者の運営は異なる点も多いが、両者の長所を生かし た運営形態であってほしい。XAFS 研究者の多数が期待することは、研究者の自由な発想に 基づく研究提案が公正な審査を受けて実施できることではないか。社会に直接還元される 研究成果を生み出す研究課題を戦略的に公募することも必要である一方、研究者の自由な 発想に基づく基礎研究を推進することが次世代の研究へつながる多くのアクティビティー を生み出す素地になると考える。

利用者が最先端の計測技術を用いて高度な利用支援を受けるためには、ビームラインス タッフが質・量ともに重要である。常に最先端の手法を開拓するビームラインサイエンテ ィスト・ビームライン管理スタッフと、それを有効に応用できる研究者の共同作業による 研究展開が大きな成果を生み出す。一方で、民間研究者や初心者などが大きな困難なく研 究遂行できることも必要であろう。ビームラインサイエンティストやビームライン管理ス タッフのいっそうの地位向上が肝要と考える。また、ビームラインスタッフの数は、現状 では欧米の放射光施設に比べて圧倒的に少ないが、これを同等以上にすることが競争力を 維持・向上する上で必須である。

利用課題に関しては、大学関係から、研究の継続性という観点から現在 KEK-PF で採用 されている 2 年間有効の研究提案を望む声も強い。競争率が高い状況で例えば半期ごとの 単発課題申請だけでは大きな成果につながりにくく、後述の人材育成の観点からも申請課 題の研究継続性を重視したい。また、施設が主導するなどした戦略的で規模の大きい長期 研究提案も重要であり、例えば、高速時間分解 XAFS 測定のための運転モードの切替にも 柔軟に対応できる施設であってほしい。

5.2. 人材育成

少子高齢化社会の進む中、放射光利用に限らず、我が国の科学技術において人材育成は 最も重要な課題である。そのためには、第一に、学生教育を使命とする大学との有機的な コラボレーションが必須であろう。放射光施設単独での人材育成は現実問題として不可能 といえ、様々な研究環境を有する大学において学生教育を行うと同時に、適切なタイミン グでの放射光利用が可能な環境が理想的であろう。施設と大学院連携などの強化を図り、 施設での大学院生の教育・実習の機会を増やすなどの方策が望まれる。ビームラインスタ ッフの高レベルの支援・教育のもと、大学院生がチャレンジできる環境を構築し、例えば、 学位や人材教育のための長期課題制度、あるいは、大学院生が自発的に課題申請を行うこ とを支援する制度の導入が望まれる。

繰り返しになるが、XAFS は非常に幅広い分野に対応可能であり、放射光の初心者も数多 く利用する手法として認識されている。そのため、XAFS 研究者による利用のすそ野の拡大 や高度計測技術の普及活動を積極的に推進することで大きな成果につなげることを見据え る必要がある。したがって、広い分野の物質・材料・生命科学研究者に向けた研究成果の 発信力の向上も望まれる。産学が連携しやすい環境を整備し、イノベーション創出につな がるサイエンスの展開に期待したい。

5.3. 周辺設備

さまざまな分野の研究者が集う XAFS ビームラインでは周辺設備の希望は多種多様とな りうる。本稿で示した新しいサイエンスの展開にあたって、最低限の必要周辺設備をまと めておきたい。化学反応追跡が一つの主要な提案となっており、また、化学反応追跡でな くとも、ハッチ内での化学反応の実施はほとんどの研究分野で不可欠であろう。そのため ハッチ内の除害・排気・排水・反応ガス供給系が必須である。対象試料によっては XAFS と相補的な情報を与える X 線回折が同時に計測できるシステムがありがたい。また、試料 準備室においてある程度の化学実験が行えるよう、ドラフト、グローブボックス、電気炉、 純水製造装置等の設置が望まれる。一方、さまざまな物理化学的な測定機器を網羅的に整 備する必要はなかろう。ただし、nm スケールの空間分解 XAFS 測定を主目的とするため、 高解像光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、ナノデバイス用精密プローバーなどは不可欠であ る。

5.4. その他

我が国には、硬 X 線 XAFS が測定できる放射光施設として、SPring-8 と KEK-PF の主要 2 施設のほかに、立命館大学 SR センター(滋賀県)、佐賀県立九州シンクロトロン光研究セン ターSAGA Light Source、あいちシンクロトロン光センターがあり、第 2 世代光源として安 定にビームを提供している。いずれも国の施設ではないもののその利用は公開されており、 XAFS 利用者は積極的にこれらの施設を活用すべきである。最先端新光源の利用にあたって は、有限な放射光ビーム資源ができるだけ有効に利用されるため、先端光源施設・ビーム ライン以外で技術的に不可能となる研究課題申請について、優先的に採択されるような選 定基準を設けることが望ましい。また、慣れた利用者の通常利用の支援業務を行う必要は 必ずしもなく、利用者運営の割合を増やすなどして、施設のビームラインスタッフには可 能な限り先端分析法開発に活躍してもらいたい。

全国各地からのユーザーが共同利用する放射光施設については、建設地の地理的な利便 性をある程度は確保することも重要であろう。最大の人口を抱える首都圏あるいは関西圏 も含めた利便性も考慮したサイトを選定していただき、利用にあたって経費の多くが旅費 に流れることを抑止することが望ましいと考える。

第6章 結語

XAFS 研究者から近い将来の放射光利用への希望・提言をまとめた。科学技術立国を掲げ る我が国において、世界各国との相対的競争力の低下が強く懸念されている中、今後数十 年にわたって世界をリードする成果を挙げ続けるため、既存放射光施設がその後継施設に 大きな欠格期間を持たずに移行できるよう高輝度放射光源の建設が実現され、今回の提言 などが実施でき、さらには、今のところ全く思いもつかない全く新しいサイエンスが展開 されることを期待したい。XAFS 分野においては、日本 XAFS 研究会が中心的な役割を担っ て、高輝度光源施設実現のために協力したい点を強調したい。

この提言書では、SLiT-J計画や SPring-8 II 計画の光源パラメータを参照したが、特定の放 射光施設を意図してまとめたものではなく、あくまで、放射光施設の関係の方々や施設の ユーザー団体の方々が、XAFS に求められる光源性能を拾い上げ、それぞれの施設計画に盛 り込んでもらえることを期待したものである。この提言書は決して固定したものではなく、 常に新しい内容を取り入れ改訂していくことを視野に入れている。この提言が多くの方々 の目に留まり、さまざまな議論を沸き起こすもととなり、XAFS にとって使いやすい光源や 施設ができてくれば甚幸である。シンクロトロン放射光を用いて XAFS 以外の他の手法を 活用されている方々におかれては、手法ごとの新光源に対する提言をまとめていただき、 それに基づいて真剣に議論し、より使いやすい放射光光源をつくっていければ有意義であ ると考える。

ユーザーのユーザーによるユーザーのための新放射光源を期待して、本提言の結語とし たい。

資料

最後に XAFS ユーザーコミュニティーの大きさの目安を示すために Photon Factory, SPring-8, SAGA-LS における XAFS 利用者数などを資料として掲げておく。

期間	運転時間	要求時間	配分時間	配分率	有効	利用者数	産業利用
701[H]	(時間)	(時間)	(時間)	(%)	課題数		比率(%)
2012A 期	1392	7104	6936	97.6	189	937	15.2
2012B 期	1512	8892	7692	86.5	204	204 1023	12.5
2012C 期	888	6264	4524	72.2	204		14.3
2013A 期	1392	7128	6304	88.4	196	1015	9.7
2013B 期	1296	8952	4968	55.5	202	1040	16.2
2013C 期	816	5292	3000	56.7	203		22.4

Photon FactoryにおけるXAFS配分時間、利用者数など

ビームラインはPF BL7C, BL9A, BL9C, BL12C, PF-AR NW2A, NW10A。年間有効課題数・利用者数は延べ数。

SPring-8共用ビームラインにおけるXAFS配分時間、利用者数など

期間	応募課題 数	採択課題 数	採択率 (%)	実施 課題数	実施 実験数	配分 時間数	利用者数
2011A	68	53	77.9	52	57	2617	377
2011B	67	37	55.2	36	46	2374	265
2012A	57	40	70.2	40	50	2714	278
2012B	61	48	78.7	48	55	2919	323
2103A	75	52	69.3	51	57	3101	396
2013B	66	42	63.6	41	47	1638	318

ビームラインはSPring-8 BL01B1, BL14B2, BL37XU, BL39XU。審査希望分野がXa分科(XAFS)であるものの 集計。配分時間数はシフト数×8時間で計算した値。年間の利用者数は延べ数。

KEK-PF, SPring-8共用ビ	ームラインにおける	るXAFS関係論文数など
---------------------	-----------	--------------

	KEK-PF		SPring-8				
発表年	XAFS 論文数	PF 全 論文数	XAFS 論文数	XAFS BL 論文数	SPring−8 全 論文数	XAFS 関連 博士論文数	
2009	166	863					
2010	175	899					
2011	190	914	34	143	860	8	
2012	179	875	58	112	752	2	
2013			22	109	769	7	
平均	167.0	881.4	38.0	121.3	793.7	5.7	

いずれの施設も施設に登録された論文数を示す。

SAGA-LSの状況

2012年度:実施課題数166件、うちXAFS課題82件(硬X線XAFS 49件、軟X線XAFS 33件)。ビームライン数は県有のものが6本、年間の利用時間は4798.5時間、発表論文数25報。