X 線吸収微細構造(XAFS)分光の
将来展望

Original 2014.8

Revised 2016.8

2016 年 8 月

日本 **XAFS** 研究会

第 2 期　日本 XAFS 研究会　XAFS 光源検討委員会　委員名簿

朝倉清高	委員長	北海道大学触媒科学研究所
阿部　仁		高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
雨澤浩史		東北大学多元物質科学研究所
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		立命館大学生命科学部
宇尾基弘		東京医科歯科大学医歯学総合研究科
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		工学院大学先進工学部
河村直己		高輝度光科学研究センター
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
近藤　寛		慶応義塾大学理工学部
宍戸哲也		首都大学東京大学院都市環境科学研究科
篠田弘造		東北大学多元物質科学研究所
田　旺帝		国際基督教大学教養学部
鈴木基寛		高輝度光科学研究センター
高草木達		北海道大学触媒科学研究所
高橋嘉夫		東京大学大学院理学系研究科
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
早川慎二郎		広島大学大学院工学研究院
本間徹生		高輝度光科学研究センター
溝口照康		東京大学生産技術研究所
宮永崇史		弘前大学大学院理工学研究科
山本　孝		徳島大学大学院総合科学教育部
横山利彦	会長	自然科学研究機構分子科学研究所
協力者		
野澤俊介		高エネルギー加速器研究機構　放射光
神谷　信夫		大阪市立大学

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　　横山　利彦
委員会委員長　朝倉清高

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、SPring-8 地区に最先端の XFEL 施設 （SACLA）が始動した。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が提案された。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や XFEL 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 10^{13} 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。一方で、基礎研究・基盤研究に重点をおいた共同利用共同研究の精神を尊重した運営を望む。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、この点においても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。

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。

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計画である KEK-LS が提案された。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

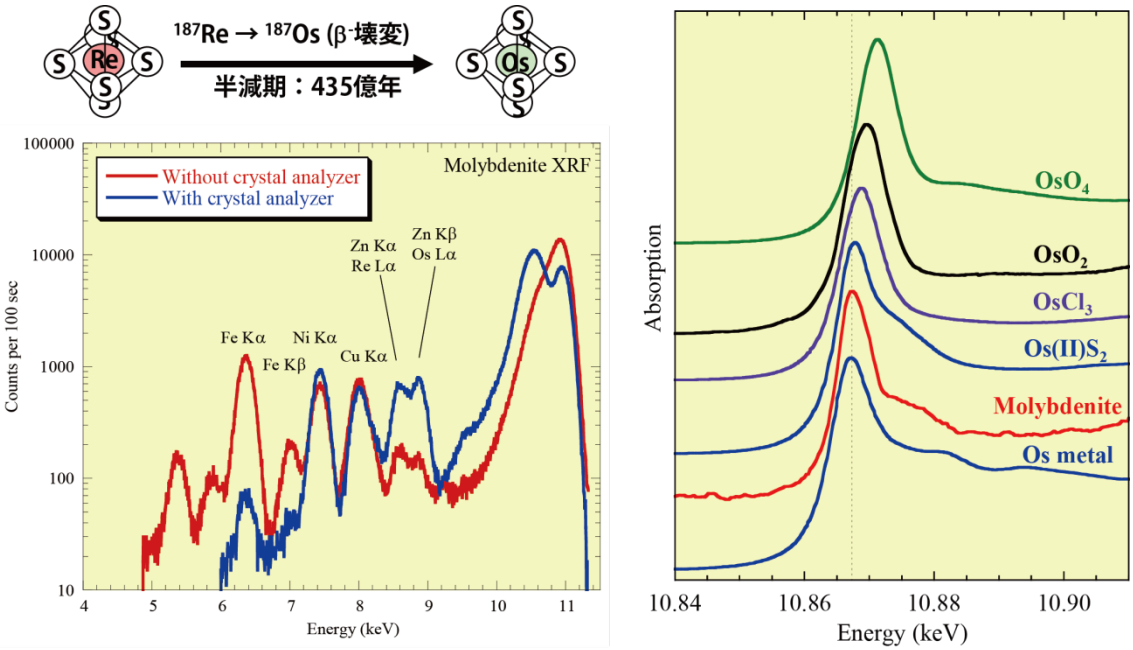

図 1 鉱物年代決定に用いられるモリブデナイト鉱物中の^{187}Osの蛍光X線スペクトル(左下)とOs L_{III}吸収端スペクトル(右)。^{187}Osはモリブデナイト鉱物中に含まれる187Reの放射壊変により生成し、本試料のOs濃度は8.55ppmである。妨害元素のReの信号を取り除くため結晶分光を用いた蛍光X線検出法によりはじめて測定が可能となった。
Y. Takahashi, T. Uruga, K. Suzuki, H. Tanida, Y. Terada and K. H. Hattori, *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5180 (2007).

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MoS_2鉱物中に含まれる^{187}Reが放射壊変して生じる^{187}Os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 L_{III}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(OsS_2)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^{187}Os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

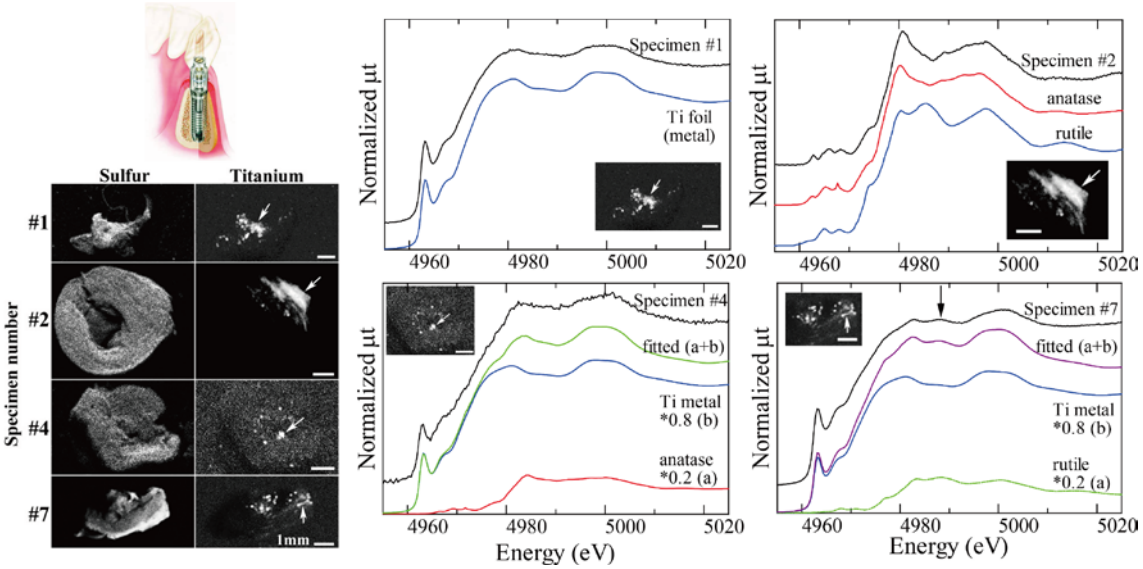

図 2　歯科用インプラント周辺のヒト由来標本(倫理審査認可済)の走査電子顕微鏡像(左)と各部位の Ti-K 吸収端 XANES。標本・場所により異なる化学状態の Ti が確認され、混入起源が異なることがわかる。宇尾基弘(東京医歯大)氏提供。

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 TiO_2 (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、TiO_2 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 TiO_2 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。また蛍光法で L 吸収端 XAFS を測定する場合には構成成分による自己吸収の影響も考慮する必要がある。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 Ce L_{III} 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．L_{III} 殻の解析では L_{II} 吸収端の影響で波数 k~10 Å^{-1} (L_{III} 吸収端から約 400 eV)までに制限されており、そのフーリエ変換には第 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。L_{III} 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、L_{III} 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 Ce K 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~10 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 $LaAlO_3$ 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。

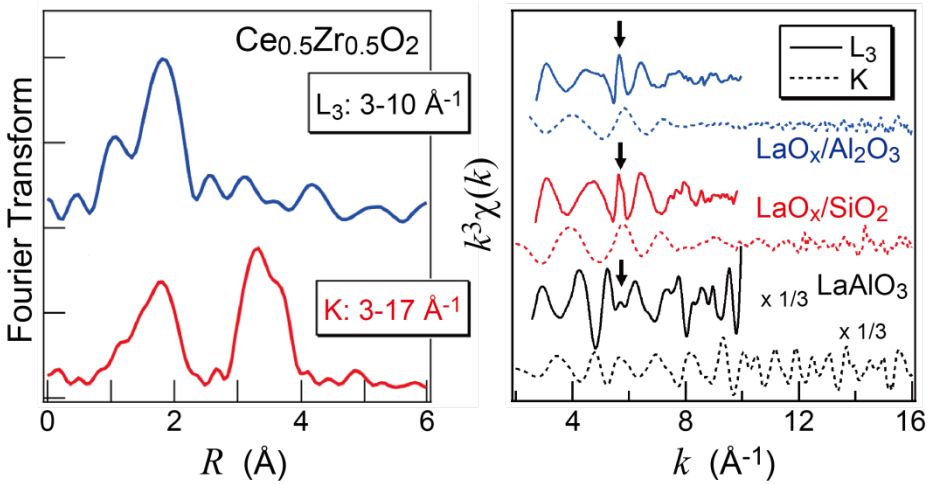

図 3　(左) 排ガス浄化高機能 CeO_2-ZrO_2 触媒の Ce L_{III} および K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換。L_{III} 吸収端では 3-4 Å にピークは確認できないが、K 吸収端では主ピークとしてはっきり現れる。
Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, *Catal. Today,* **74**, 225 (2002).
(右) 多電子励起構造が現れる La L_{III} 吸収端(5.5 keV)と K 吸収端(38.9 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。

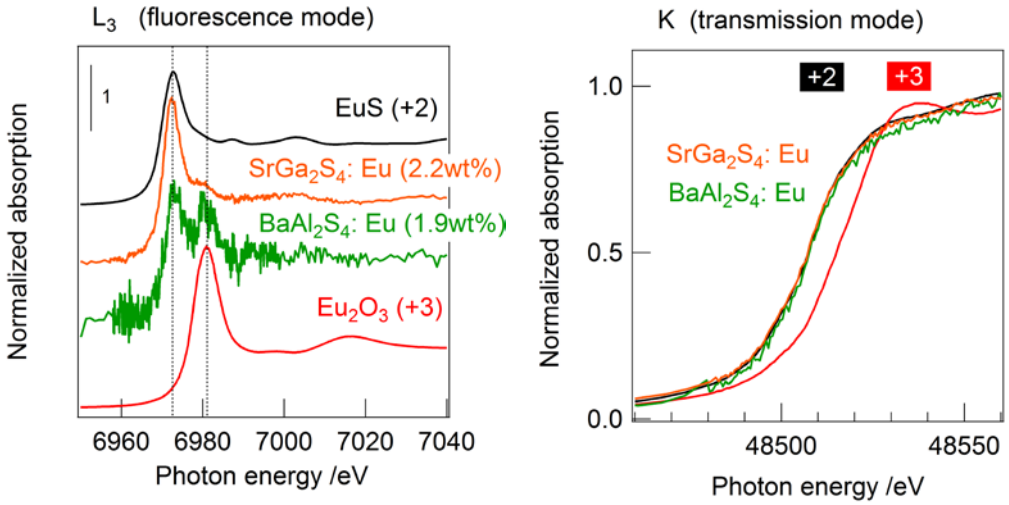

図 4　ユウロピウム含有蛍光体および標準試料の Eu L_{III} および K 吸収端 XANES スペクトル。透過法で測定された K 吸収端（右）では蛍光体試料は二価であると判断されるのに対し、蛍光法で測定された L_{III} 吸収端（左）では価数分布が異なる様子が確認される.

希土類元素の L_{III} 殻 XANES では価数によって異なるエネルギー位置にホワイトラインが現れることから、未知試料の価数評価にたびたび利用される。少量の Eu を含む蛍光体および標準物質の Eu L_{III} および K 吸収端 XANES スペクトルを図 4 に示す．L_{III} 殻では共存元素の X 線吸収が大きいために蛍光法での測定となっており、一方は二価メイン、他方は相当量三価が共存している様子が確認される。一方 K 殻では高エネルギー領域ゆえの共存成分の X 線吸収量が小さいために透過法での測定が可能である。二種類の蛍光体ともにほぼ二価化

合物であろうことが判断され、解析をすすめると吸収端によって異なる価数分布を与えるであろうことは明らかである。一般に蛍光収量法で計測される XAFS スペクトルはバルク情報を反映するとされる。しかしながら計測する発光線のエネルギーが低く、低濃度、X 線吸収量が多い共存成分組成などの場合には、表面近傍の酸化された成分を過剰評価してしまう可能性がある。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。また，LIII と LII のエネルギー幅として 700eV 必要であるならば，Gd のスペクトルまで（51keV）確保すべきであろう。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。費用対効果を十分に検討され、可能な限り高エネルギー側の測定が可能であることを望む。

2.4. 軟 X 線領域の XAFS

およそ 4 keV 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 4 keV 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。

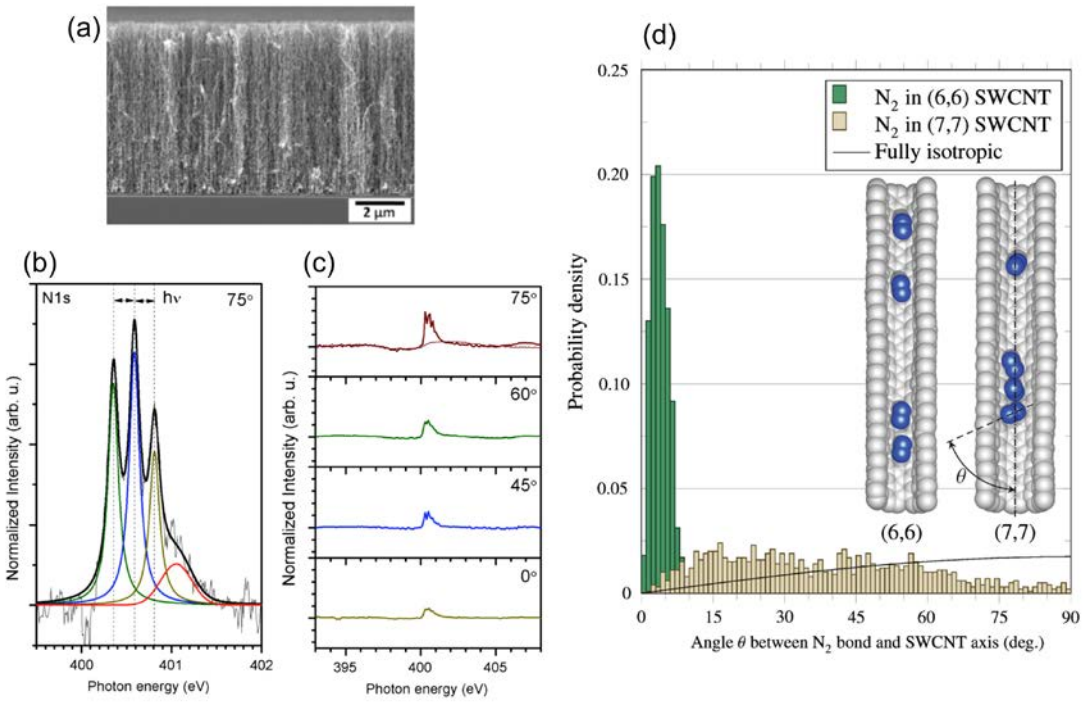

図 5 (a) SWCNTのSEM写真。 (b) 窒素のK殻吸収端におけるNEXAFSスペクトル。微細構造は窒素分子の伸縮振動に対応する。 (c) 窒素のNEXAFSスペクトルの角度依存性分析。ここに現れる遷移は1s→π*遷移に相当するため、CNT内に窒素分子は垂直配向していることを示している。 (d) CNTチューブに取り込まれた窒素分子の角度分布と構造に対するMDシミュレーション。
C. Cramberger, T. Thurakisteree, H. Koh, Y. Izumi, T. Kinoshita, T. Muro, E. Einarsson, S. Maruyama, *Carbon* **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 1 nm 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 5(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(N_2)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

軸が直交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)を併用することや微小ビームを利用することによって、~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 6 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

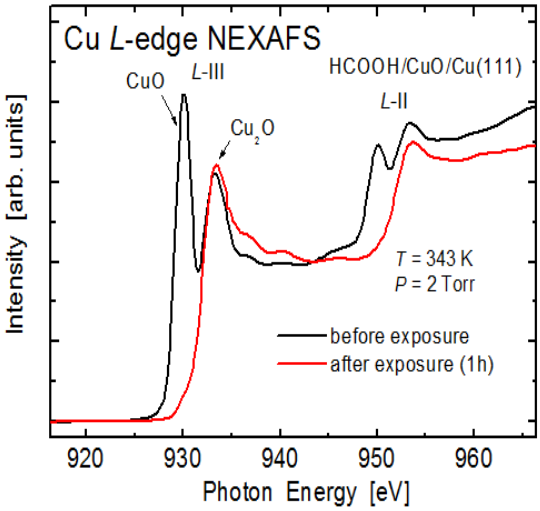

図6 Cu(111)表面の自然酸化膜にギ酸を曝す前後のCu-L吸収端NEXAFS。近藤寛(慶応大)氏の提供による。

いる。ここで示したような軟 X 線領域における XAFS の偏光依存性(NEXAFS における直線偏光の角度依存性，および左右円偏光に対する吸収強度の差として定義される XMCD)は，最近の可変偏光アンジュレータの利用によって大きく発展してきた。軟 X 線領域では簡便な偏光子が存在しないため，当初は偏光電磁石光源において，電子軌道面上で得られる水平直線偏光や，軌道面からわずかに(例えば 0.5 mrad 程度)上下にずれた方向で得られる楕円偏光を利用していた。この場合，直線偏光の角度依存性を測定するには試料を回転させる必要があり，XMCD を測定するためには試料に印加する磁場を反転させるか，軟 X 線の取り込み角を軌道面の上下で変化させる必要がある。ところが APPLE-II 型を代表とする可変偏光アンジュレータの登場により，水平直線偏光に加えて垂直直線偏光や左右円偏光，および楕円偏光が，自由に利用できるようになり，測定の信頼性が飛躍的に向上した。今後，軟 X 線領域の可変偏光アンジュレータは，多くの実験にとって必要不可欠な光源になると考えられる。

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。

2.5. 走査型 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 7 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 7 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(ϕ200 nm, 厚み 15 nm)を走査型 2 次元空間分解 XAFS で(ϕ300 nm の X 線を使用)調べた結果である。図 7 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。この研究が行われた後、SPring-8 のエミッタンスは 2.4 nm·rad に改善され、BL39XU の KB ミラーの最適化を行ったことで、2016 年 8 月現在では 100 nm×100 nm の集光ビーム強度が 2.5×10^{11} photons/s に向上している[H. Yumoto, T. Koyama, H. Yamazaki, H. Ohashi, M. Suzuki, M. Mizumaki, N. Kawamura, T. Uruga, and S. Goto, unpublished]。

一方、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。

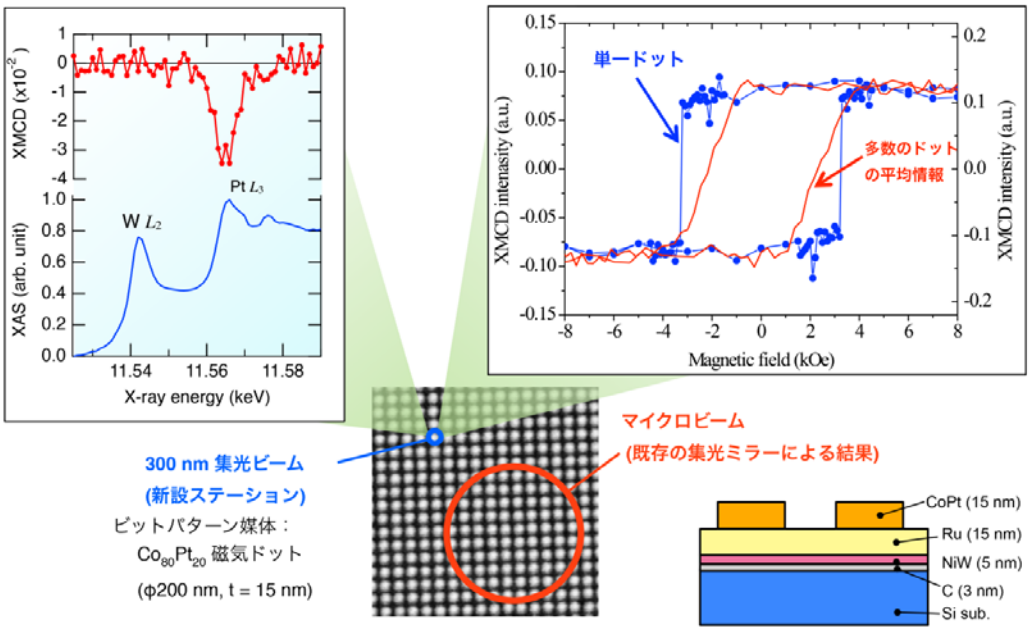

図 7　(左上) $Co_{80}Pt_{20}$ 磁性ナノドット(φ200 nm)の Pt L_{III} 吸収端スペクトル(青)と X 線磁気円二色性スペクトル(赤)。(右上) Pt L_{III} 吸収端 X 線磁気円二色性スペクトルを用いて測定した磁化曲線。単一ドット測定の結果(青)は多数ナノドット平均の結果(赤)と大きく異なることがわかる。(下) 試料の走査電子顕微鏡像(中央)と基板を含めた試料模式図(右)。
M. Suzuki, *J. Phys. Conf.* **430**, 012017 (2013).

図 8 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ϕ 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。

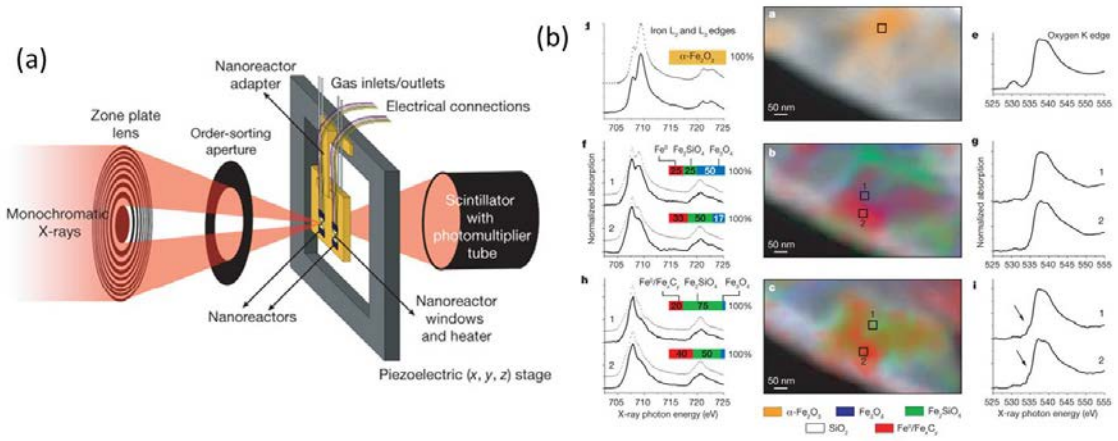

図 8　(a) STXM 装置と組み合わせた鉄系フィッシャー・トロップシュ反応観察用の *in-situ* 測定装置。(b) 反応前(上段)ならびに, CO と H_2 の混合ガス雰囲気中で 250℃, 4 時間反応後(下段)に測定された試料の化学マッピング(それぞれ各段右の図)。各段左のスペクトルは,右図中において四角(□)で示された領域で測定された,Fe *L*-端の XANES スペクトル。
E. de Smit, I. Swart, J. F. Creemer, G. H. Hoveling, M. K. Gilles, T. Tylszczak, P. J. Kooyman, H. W. 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（FZP）を用いた結像型では FZP の解像度で決まり、最高 30 nm 程度である。図 9 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。

最近、2 次元オペランド結像 XAFS イメージング計測も開始されている。図 10 は、これもリチウムイオン電池の事例であるが、電池正極活物質 FeF_3 の放電過程での Fe 化学状態の変化の様子を結像イメージング観測した結果を示す。放射光計測用に開発したコイン型リチウム電池セルを用い、放電過程で初期の Fe^{3+}状態から Fe^0 に還元される反応が、Fe^{2+}を経て空間的に不均一に進行する様子が実験的に初めて観察された。化学状態マッピング図の空間分解能は 80 nm 程度、XANES スペクトルは 2-3 μm 角の範囲の積算を行っている。計

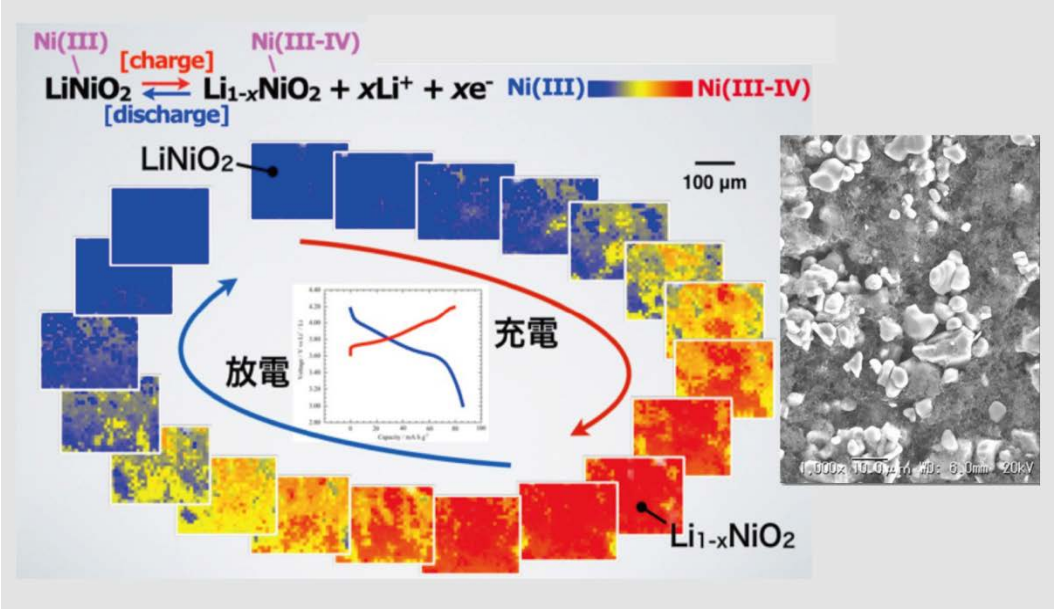

図 9　Li イオン電池正極材料 $Li_{1-x}NiO_2$ の充放電過程の XAFS イメージング。赤が Ni(III-IV), 青が Ni(III)に対応し、酸化還元過程が場所に依存して変化していることがわかる。
M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada, Z. Ogumi, *J. Power Sources* **269** (2014) 994

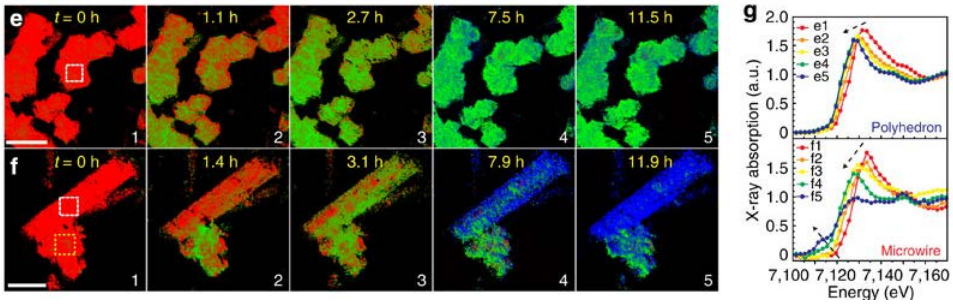

図 10　(**e**), (**f**)：Li イオン電池の FeF_3 正極 Fe の化学状態分布の放電に伴う変化（Fe（青）、Fe^{2+}（緑）、Fe^{3+}（赤））(スケールバー：e 5 μm, f 10 μm)。(**g**)：(e),(f)の□枠箇所の Fe-K 吸収端 XANES の変化。
L. Li, Y-C K. Chen-Wiegart, J. Wang, P. Gao, Q Ding, Y-S. Yu, F. Wang, J. Cabana, J. Wang and S. Jin, *Nat. Commun*, 6:6883 doi: 10.1038/ncomms7883 (2015).

測時間は 8 分である。2 次元イメージングの場合、試料厚さにより 2 次元空間分解能が鈍る。本研究では、正極層有効厚さ：< 1 μm の試料を調整している。

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 10 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

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。

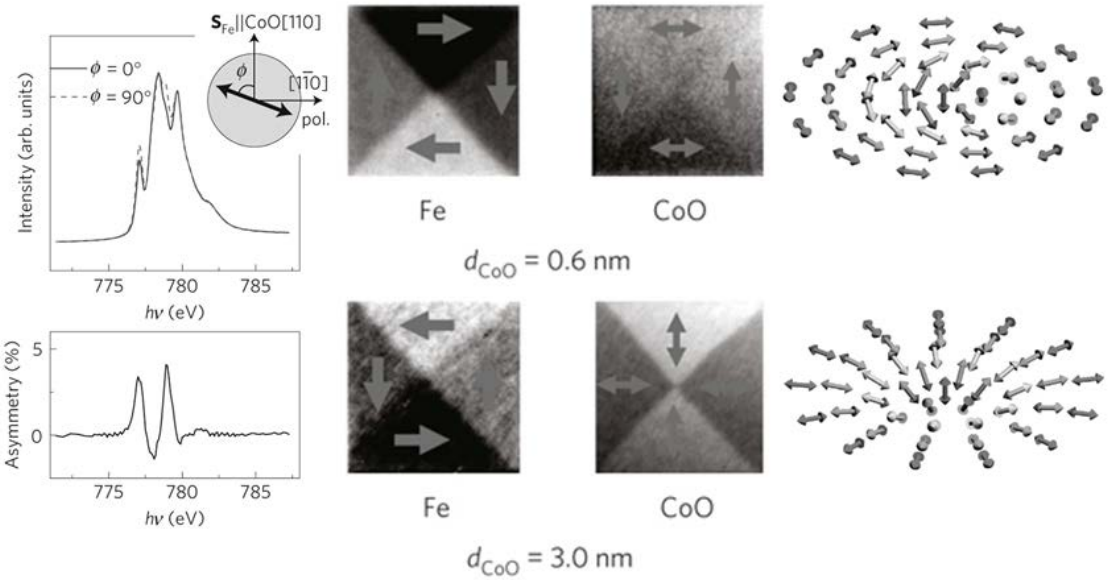

図 10　(左) Co-L 吸収端 X 線磁気線二色性(XMLD)スペクトル。(中央・右) CoO/Fe/Ag(111)ディスクにおける XMCD, XMLD-PEEM の Vortex 磁区構造。反強磁性体 CoO の Vortex 構造が初めて観測された。J. Wu, D. Carlton, J. S. Park, Y. Meng, E. Arenholz, A. Doran, A. T. Young, A. Scholl, C. Hwang, H. W. Zhao, J. Bokor and Z. Q. Qiu, *Nature Physics* **7**, 303 (2011).

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 法と同程度であり、投影型で 1 μm (検出器の素子サイズ) 、結像型で 30 nm (FZP の解像度) である。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 11 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 11 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(下左)では Pt の white line 強度の場所依存性がなく高い酸化状態にあ

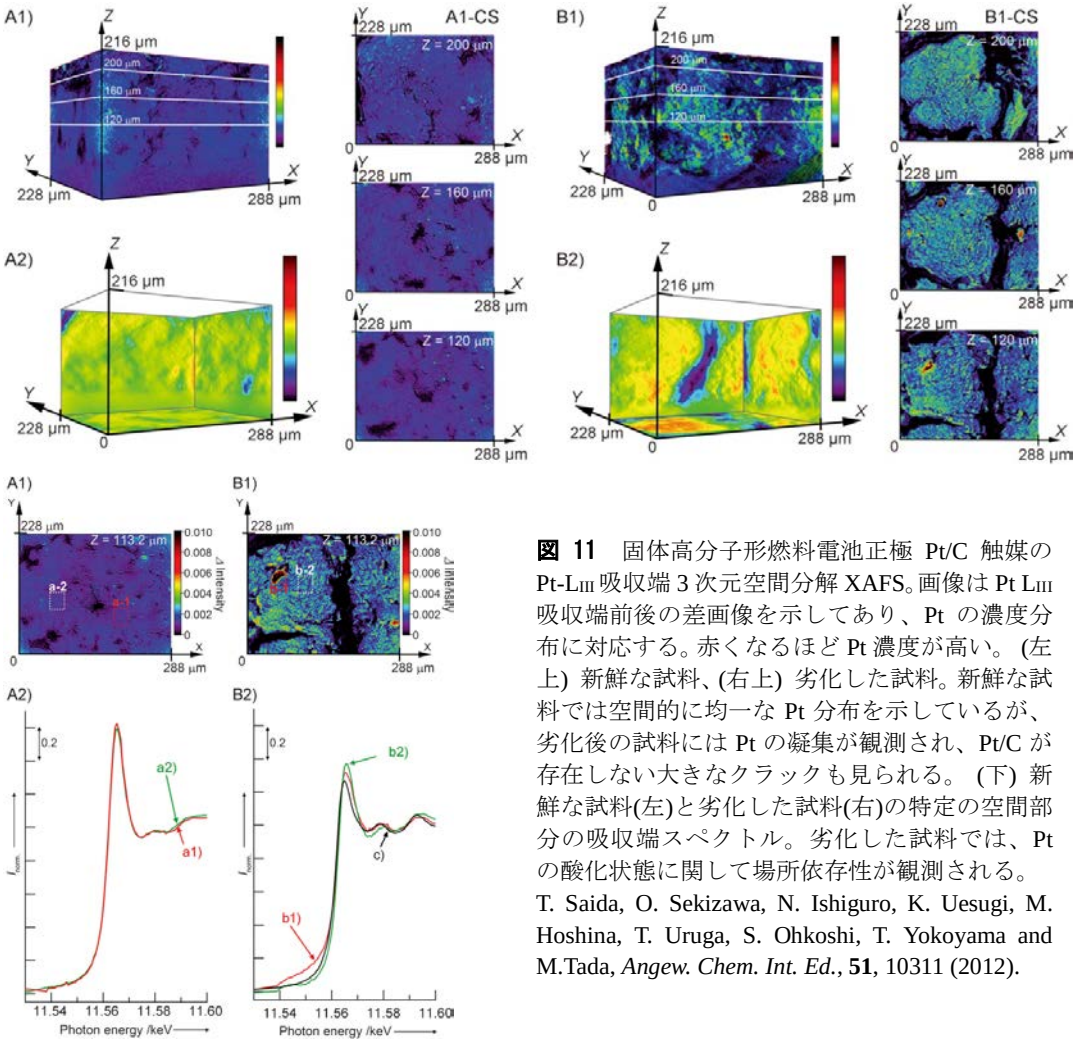

図 11 固体高分子形燃料電池正極 Pt/C 触媒の Pt-L_{III} 吸収端 3 次元空間分解 XAFS。画像は Pt L_{III} 吸収端前後の差画像を示してあり、Pt の濃度分布に対応する。赤くなるほど Pt 濃度が高い。 (左上) 新鮮な試料、(右上) 劣化した試料。新鮮な試料では空間的に均一な Pt 分布を示しているが、劣化後の試料には Pt の凝集が観測され、Pt/C が存在しない大きなクラックも見られる。 (下) 新鮮な試料(左)と劣化した試料(右)の特定の空間部分の吸収端スペクトル。劣化した試料では、Pt の酸化状態に関して場所依存性が観測される。
T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro, K. Uesugi, M. Hoshina, T. Uruga, S. Ohkoshi, T. Yokoyama and M.Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10311 (2012).

るが、劣化した試料(下右)では、場所に依存して酸化されていない状態、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。

図 12 に、3 次元結像型 CT-XAFS イメージングを用いた高圧下の相転移イメージング観察の例を示す。負の熱膨張を示す $BiNiO_3$ は高圧下で加圧すると、ビスマスイオンとニッケルイオン間で電荷移動が生じ、構造相転移を起こすことが知られている。本研究では、Ni K 端イメージング XAFS 計測により、加圧により $BiNiO_3$ 粒子（～10 μm）内で空間的に不均一に Ni への電荷移動が起こり、相転移が進む様子が直接的に観察された。空間分解能は～30 nm である。

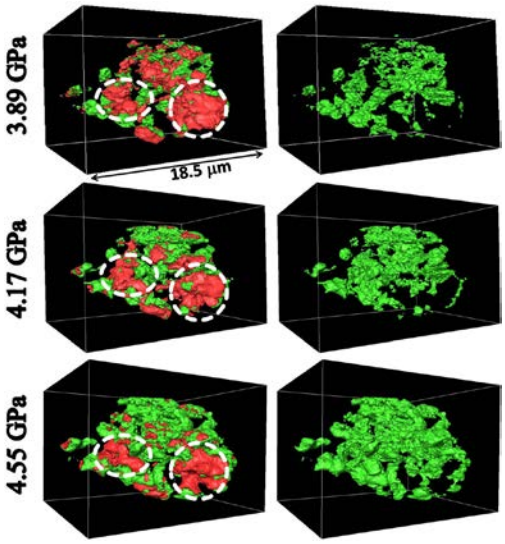

図 12　負の熱膨張物質 $BiNiO_3$ の Ni 化学状態 3 次元イメージング。Ni^{2+}（低圧状態、赤）と Ni^{3+}（高圧状態、緑）の分布（左図）。Ni^{3+}（高圧状態、緑）のみの分布（右図）。加圧により、Ni の電荷移動が起こり、低圧状態から高圧状態に相転移する様子が可視化されている。
Y. Liu, J. Wang, M. Azuma, W. L. Mao, and W. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 043108 (2014).

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。

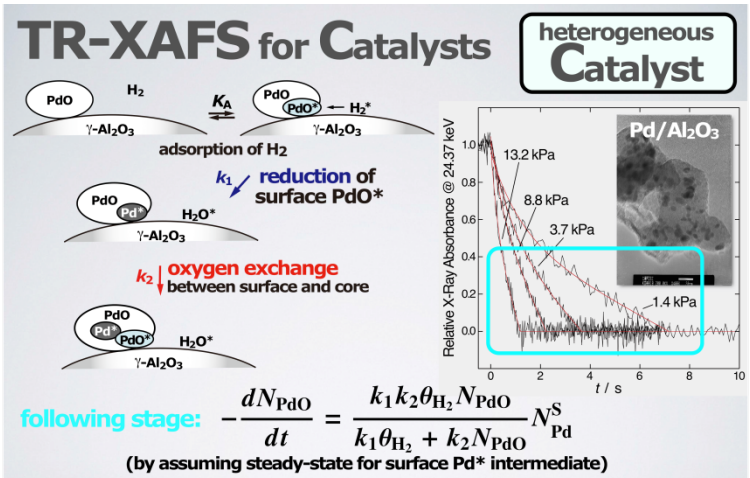

図 12　エネルギー分散型 XAFS による Pd/Al_2O_3 固体不均一触媒上の Pd の還元反応追跡。速度論的解析から、水素による還元反応とそれに続く固相間酸素交換反応機構が提唱された。
M. Katayama, Y. Niwa, K. Doi, S. Yamashita, Y. Inada, *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 012051 (2013).

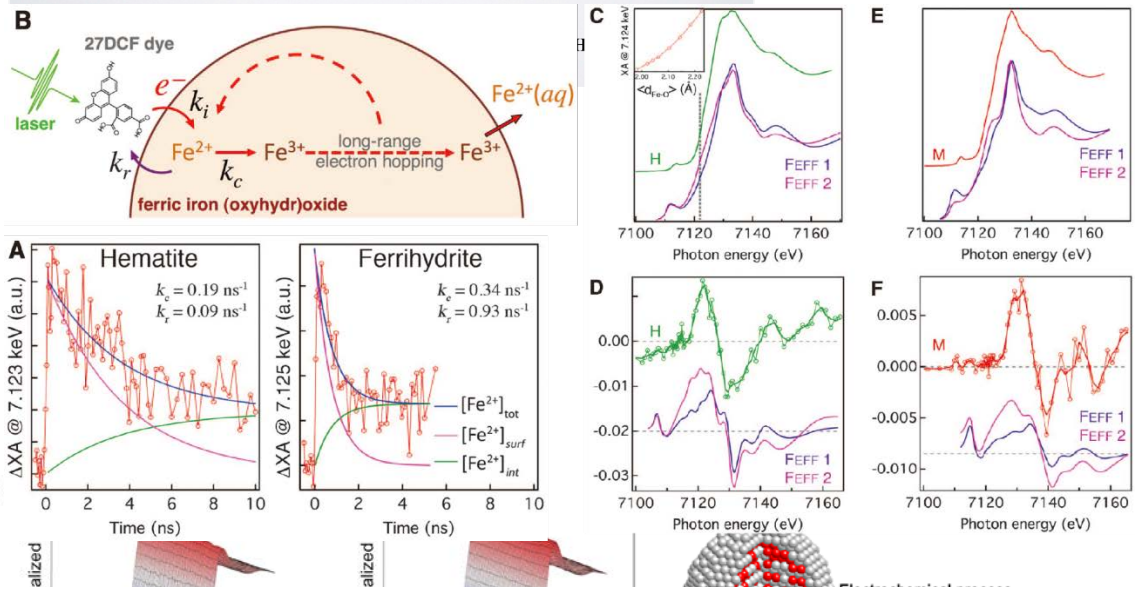

図 15　ポンプ-プローブ法による光触媒色素増感型 Fe_2O_3 触媒のピコ秒時間分解 XAFS 追跡。(左上) 光触媒の模式図と電子移動。色素 27DCF が光を吸収し、励起された電子が Fe_2O_3 ナノ粒子に移動し、電子を受け取った Fe は 2 価に還元される。電子はナノ粒子中を移動し、ナノ粒子で化学反応が生じる。(右上) Hematite と Maghemite の基底状態 Fe-K 吸収端スペクトルの実験値(H, M)と理論計算(FEFF1: 基底状態の構造、FEFF2: 歪を加えた構造)。(右下) 150 ps 後の励起状態スペクトルと基底状態との差スペクトル。構造歪を反映し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).

図 13　高速エネルギー掃引 QXAFS による固体高分子形燃料電池正極触媒 Pt_3Ni/C の状態変化追跡。各データは 100 ms ごとに測定。(A1, A2) 印加電圧 0.4→1.0 V、(B1, B2) 印加電圧 1.0→0.4 V と変化した際の Pt L_{III} 吸収端 XANES と FT-EXAFS スペクトル、(C) Pt_3Ni/C 触媒の印加電圧変化に伴う状態変化模式図とその過程における反応速度定数。
N. Ishiguro, S. Kityakarn, O. Sekizawa, T. Uruga, T. Sasabe, K. Nagasawa, T. Yokoyama and M. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **118**,15874 (2014).

図 12 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-Al_2O_3 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、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 13 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 Pt_3Ni/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 BL36XU により実施され、印加電圧 0.4→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→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 Pt_3Ni/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。その他に、QXAFS と DXAFS を組み合わせたターボＸＡＦＳ(サンプルの前のスリットを高速で掃引することで　モノクロメータより高速に移動でき、なおかつ蛍光ＸＡＦＳなどの測定も可能、I0 を原理的に測定可能などのメリットを持つが、DXAFS ほど高速にならないし、DXAFS 同様の高い均一性をも要求する

図 14 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 N_2O 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 N_2O 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、N_2O 生成速度が温度上昇とともに減少したと結論できた。

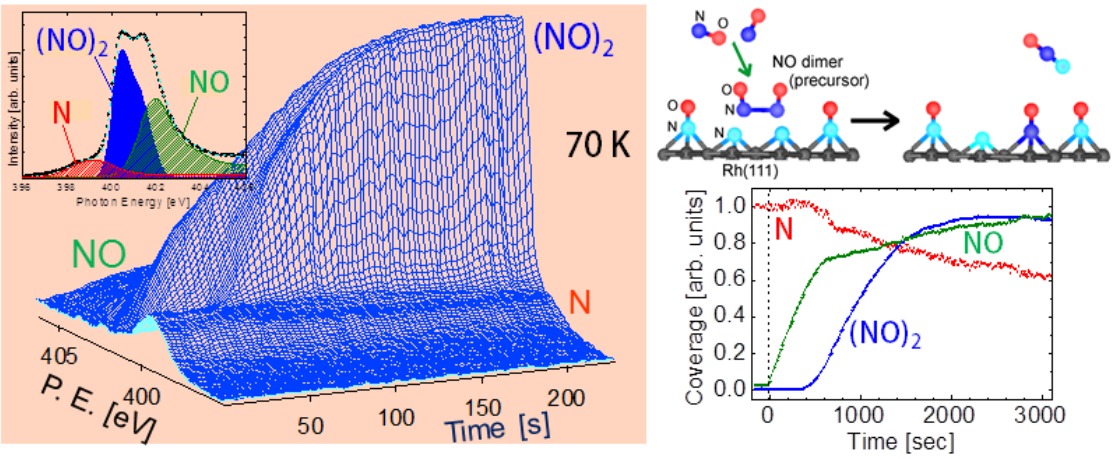

図 14　軟 X 線エネルギー分散型 XAFS による N/Rh(111)単結晶表面における NO→N_2O 反応追跡。Pd/Al_2O_3 固体不均一触媒上の Pd の還元反応追跡。速度論的解析から、水素による還元反応とそれに続く固相間酸素交換反応機構が提唱された。

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).

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。光源性能としては、X 線パルスの間に十分な間隔があいていることが要求される。このため、シングルバンチ運転ないしは、セベラルバンチ運転の孤立バンチを使う必要がある。

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 15 は色素増感型 Fe_2O_3 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 Fe_2O_3 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。また、XFEL による ps から fs オーダの超高速測定も可能になっている。上村らは、光触媒として期待される酸化タングステン WO_3 のサブ ps 時間分解 XAFS 測定を X 線自由電子レーザーSACLA を用いて行い、光キャリア生成に伴って価電子帯から W 5d 帯への電荷移動が生じ、W 局所構造の正八面体が歪む効果を見出している(Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichiyanagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusagi, T. Yokoyama, B. Ohtani, and K. Asakura, ***Angew. Chem. Int. Ed.*** **55** (2015) 1364.)。パルス幅を考慮すると、サブ ps~fs の超高速時間分解 XAFS 計測では X 線自由電子レーザーが有効である。

図 16 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

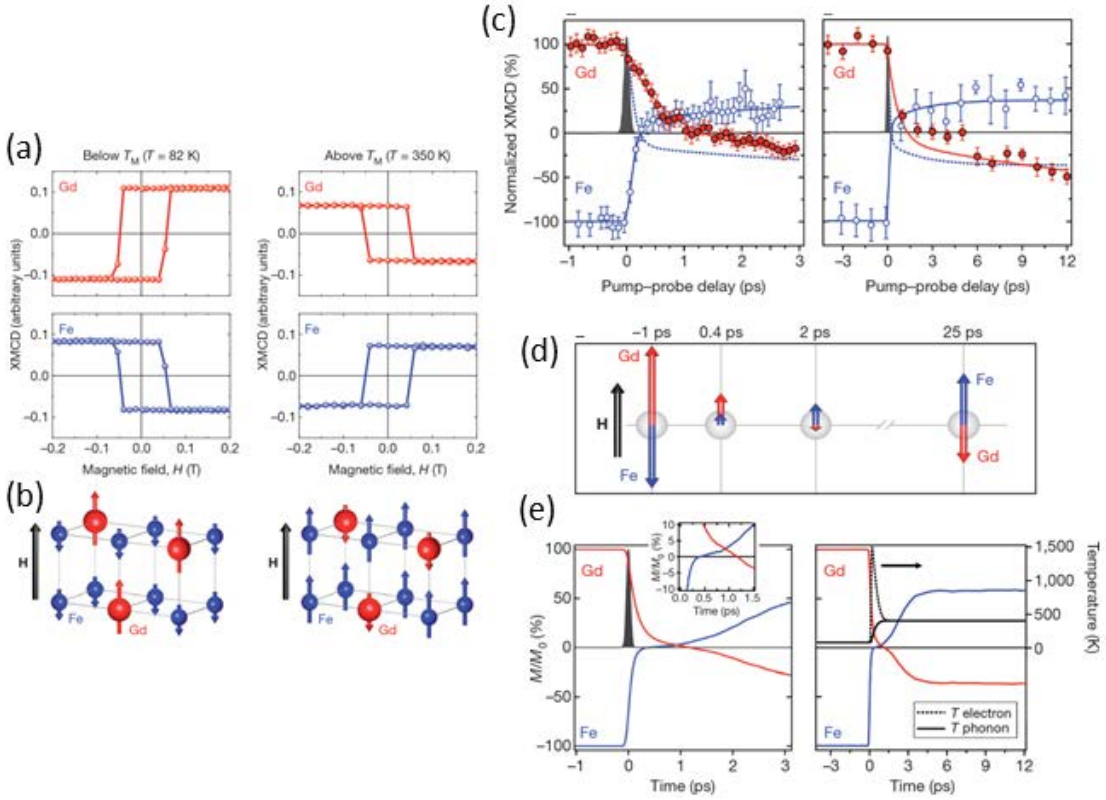

図 16 (a) アモルファスフェリ磁性体 GdFeCo 薄膜の 82, 350 K における静的磁化曲線。測定は XMCD による。(b) 82, 350 K における磁気モーメントと外部磁場の関係。(c) 時間分解磁化(XMCD 強度)測定。トリガーは Ti:Sapphire レーザー(1.55 eV)で、温度ジャンプ熱励起による磁化の時間変化を観測している。(d, e) 本実験を再現するような緩和時間等を用いた計算による過渡的スピン配向。
I. Radu, K.Vahaplar, C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, H. A. Dürr, T. A. Ostler, 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。

2.10 電子分光と発光分光

XAFS はＸ線の吸収を測定する。吸収量を発光Ｘ線や電子収量で測定する手法がある。こうした発光Ｘ線や電子収量は条件が整えば、吸収量に比例するので、発光スペクトル(蛍光Ｘ線)を測定することで、高感度で測定可能となる。(2.2)　さらに発光スペクトルを高分解

能で測定すると、1 次元ではわからない新しい状態を観測したり、吸着種を同定できるようになる。さらに高分解能で XANES 領域を観測すると、自然幅で広がっていたスペクトルが先鋭化し高分解能で XANES の測定が可能になる。また、発光スペクトルのエネルギーを特定のエネルギーで固定することで、サイト、価数選択的なども可能になる。

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/in^2 (~1000 nm^2/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/in^2 (<100 nm^2/bit)では磁石 1 つが数 nm に至る計算である。先の図 7 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。

また、10nm スケールのマッピングを行っていく測定が先端利用の一つになると思う。マッピングの種類としては、

・軟 X 線 XANES を用いた表面の吸着分子種の判別したマッピング、
・ナノビーム特徴を検出器側にも生かした
　高分解能 X 線ラマン散乱測定による電子素励起や
　埋もれた価数状態のマッピング、
・偏光依存性を用いた磁性状態のマッピング

がある。

現状では、オペランド(機能発現下)での試料全体の平均的な観察や、応前後の *ex situ* での discrete な階層構造（図２）の観察、に限定されているために、ヘテロ構造が平均化されて活性点とそれ以外の部位も同等に観測してしまっている。化学状態の三次元ヘテロ構造をオペランド(機能発現下)で実時間観察することができれば、機能発現に直結している特異的な構造に関する情報が得ることができる。それに基づいて最低限のみ要素を含んだ材料設計を行うことにより全く新たな材料（例えば、貴金属の使用量やナノ構造を単純化した触媒）の材料設計指針につながることが期待できる)。

高輝度光源では 10 秒～数分程度で 1 エネルギーでの化学状態の三次元 CT 観察する on-the-fly 測定が可能になり、数時間で三次元内の任意の位置でのエネルギースペクトルからなる化学状態の“階層構造(三次元ヘテロ構造)”を高空間分解能（～50nm）で可能になる（図 X (c)、Advanced XAFS-CT)。さらに高コヒーレンスを活かすことより空間分解能数 nm での測定が可能となり、限られたエネルギー点（～10 点）であれば化学状態の“階層構造(三次元ヘテロ構造)”という新たな世界が拓ける(Ptychotomography XAFS-CT)。反応が停止できるもしくは遅い(10s～min)反応の場合には、三次元の化学状態（3D+*E*）を時分割で測定可能である（3D+*E*+*t*)。早い反応の場合には反応の前後で三次元の化学状態を観察し、その間の過程を（特定エネルギーでの）二次元観察（図 X (a)）することにより、ms～s の時間域の反応観察が可能であり、前述した触媒をはじめ拡散支配の多くの材料反応現象の観察が可能となる。

化学状態の異なるドメインが形成する“階層構造(三次元ヘテロ構造)”が明らかになると、電荷移動や原子拡散の素過程の観察結果と総合化することで新たなサイエンスの展開が可能となる。従来はそれぞれの階層構造にのみ有感な平均的な測定のため discrete な階層構造にとどまっていたが、各階層間をつなぐマルチスケールでの“階層構造(三次元ヘテロ構造)”の観察により、それぞれの階層をまたいだ相関により生じる現象を理解する理論体系の構築へと展開が期待できる。

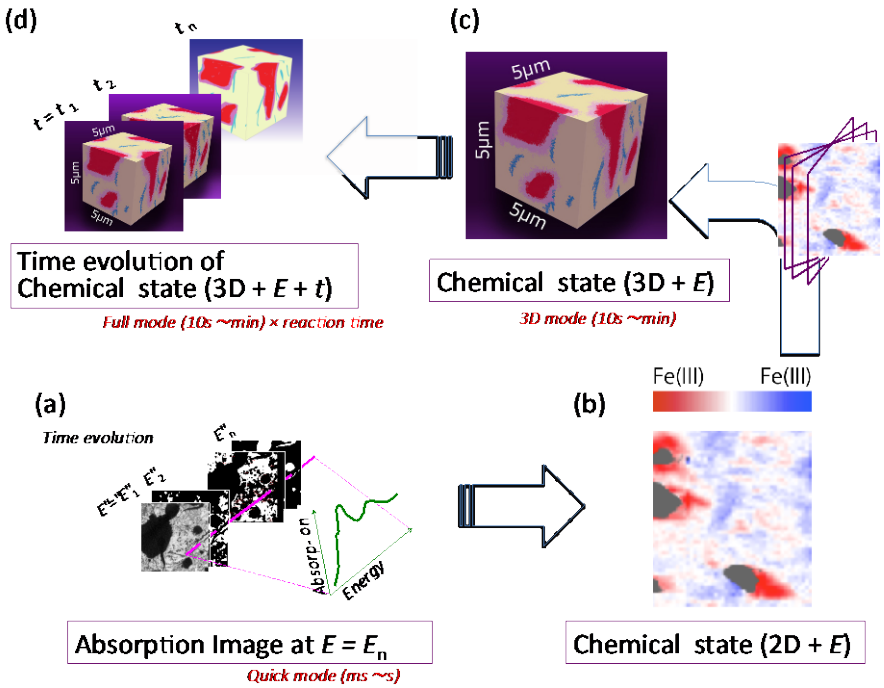

図 15’　化学状態の三次元ヘテロ構造をオペランド(機能発現下)で実時間観察 するイメージ

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。

これまでの高速時間分解 XAFS 測定は、ポンプ光とプローブ光の遅延時間を一定にしたスナップショットが利用されてきた。通常のマルチバンチ運転では、プローブとして用いる放射光のバンチ間隔が 2.0 ns と高速であるのに対し、大強度パルスレーザーの間隔は高繰り返しのものでもμs~ms と低速である。また、放射光のパルス幅が数 10 ps であることを考慮すると、放射光で検討すべき課題はサブ ns より遅い現象となるが、バンチ間隔が 2.0 ns では繰り返しが早すぎてポンプ光によって生成した励起状態が元に戻りきらない。したがって、放射光バンチ間隔を通常よりはるかに長くする必要があるが、この目的のために、

シングルバンチやハイブリッドバンチ等の特殊運転モード、チョッパーによる放射光ビームの間引き、高速検出器によるシグナルの間引きなどが要求される。いずれにしても、通常のマルチバンチと比較して、放射光を無駄に捨てたり、高速時間分解を必要としない他の利用者に迷惑をかけたりする運転を余儀なくされている。

このような現状に鑑み、最近、SLS において、タイムスタンプ法が開発されつつある。タイムスタンプ法では、例えば、任意の繰り返し間隔のレーザーをポンプ光として用い、プローブ光である放射光によって生じた蛍光 X 線等のパルスが検出器に入った時刻(直前のポンプ光照射時刻からの遅延時間と見なせる)をすべて記録するものである。XAFS の場合は、各 X 線エネルギーにおいて各遅延時間における蛍光 X 線等の計測度数を積算することで、スナップショット法のようにポンプ光に対するプローブ光の遅延時間を人為的に同期させる必要なしに、スペクトルの遅延時間依存性が測定できるという寸法である。現状ではタイムスタンプに必要な電子回路のジッターは約 80 ps であり、放射光のパルス幅と同程度のためサブ ns の時間分解能をもつ ns~μs の XAFS 測定が可能となる。特に、μs オーダーの時間分解 XAFS はこれまでほとんど測定例もなく、現状と近い将来において注目度の高い太陽電池・光触媒・光合成などにおける電荷分離・電荷移動追跡に極めて有効な手法となり得る。

タイムスタンプ法は空間分解計測を要する現象・試料にも有効に機能する。また、空間分解計測を直接は要しない現象・試料に対しても、新光源によるサブμm のサイズの放射光ビームは有効に機能することが期待できる。これは、ポンプ光をレーザーの回折限界程度のμm サイズに集光することで、ポンプレーザーの輝度を高めることが可能になる上、ポンプ光照射面積を小さくすることで試料の熱負荷を軽減できる効果があるためである。

タイムスタンプ法はデータの蓄積に大容量を要する。ひとつの信号を 10 バイト、各 X 線エネルギー点で 10^9 カウント、X 線エネルギー点 100 点と低めに見積もっても、1 回の計測で 1 TB のデータ量になる。3 次元空間分解 XAFS などと同様に大容量データ処理システムの導入が必須である。

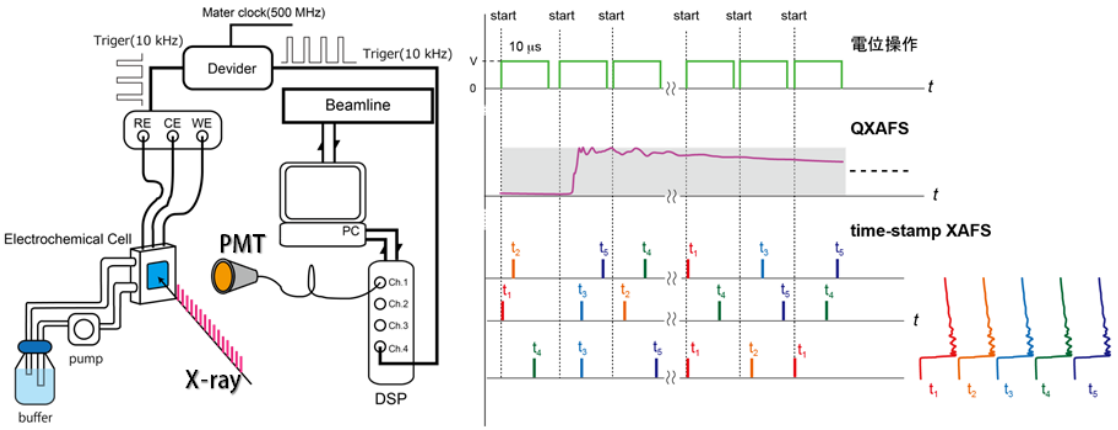

図 15”　タイムスタンプ XAFS 法の概要。図ではポンプはレーザーではなくパルス電圧印加としている。ポンプ電圧パルス印加をトリガーとして、蛍光 X 線検出器 PMT (SDD 等のエネルギー分析型検出器の利用ももちろん可能)で検出された時刻とパルス高を一つのデータとして保存し、適当な時間幅に含まれる度数をその時刻・その X 線エネルギーにおける計測数とする。ポンプとプローブの遅延時間を一定に同期させる必要なしに時分割スペクトルが得られる。

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

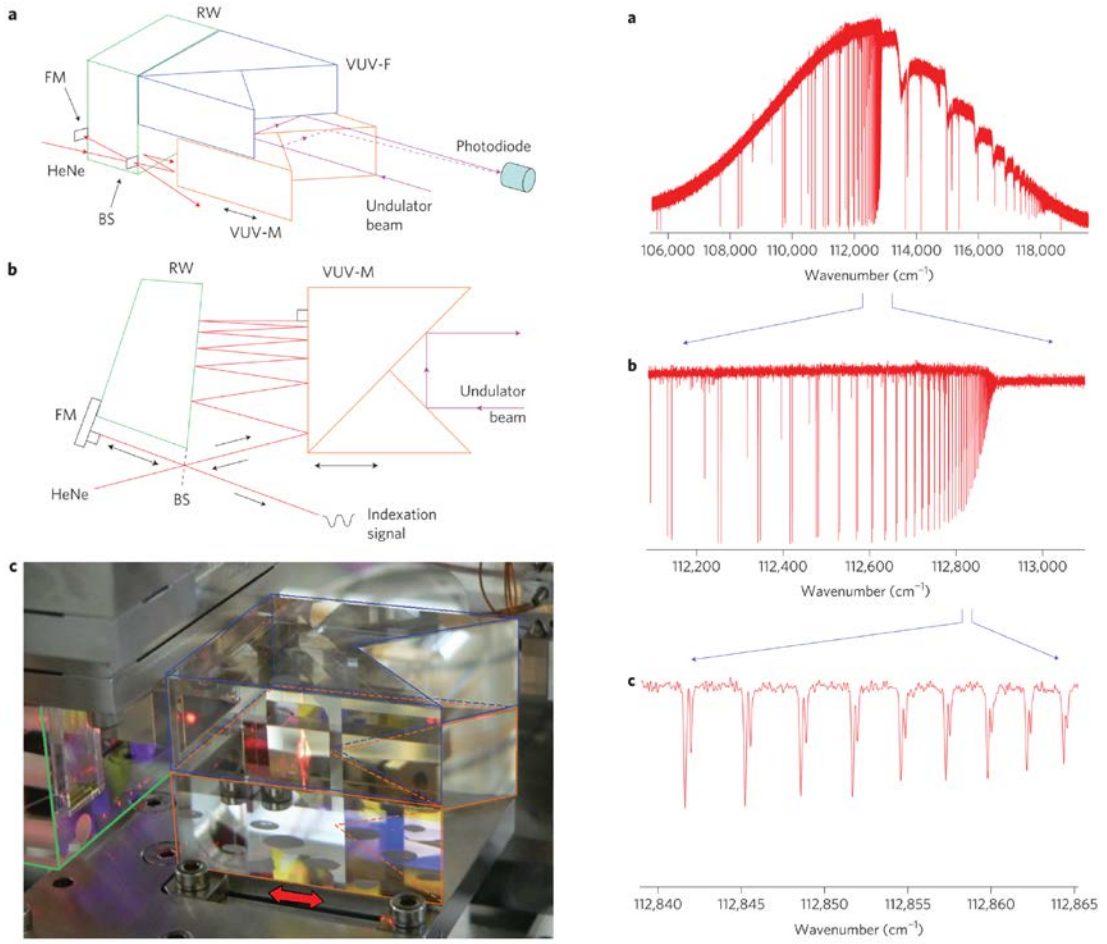

図 16　フランスの放射光施設 SOLEIL の DESIRS ビームラインで開発された波面分割計測型の真空紫外フーリエ分光計。240-40nm の領域で、~1×10^6 の超高分解能が得られている。
N. de Oliveira, M. Roudjane, D. Joyeux, D. Phalippou, J-C. Rodier and L. Nahon, *Nature Photonics*, **5**, 149, (2011).

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、1×10^6 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。

3.5. 高エネルギー分解時空間分解測定

焦点サイズを小さくすることで、理想的な点光源を生み出し、高分解能結晶分光が容易になえることが期待される。これにより、吸収発光の両スペクトルをナノメートルオーダの分解ので測定が可能となる。CT 法との組み合わせで 3 次元吸収発光分光により実サンプルの電子状態やナノ粒子への吸着状態解析が可能になることが期待される。燃料電池などのエネルギー関連や担持金属触媒、センサーなどに広い応用が期待される。また、埋もれた価数状態のマッピング、偏光依存性を用いた磁性状態のマッピングなども有力であろう。イメージング手法については、ポイントフォーカススキャンだけでなく、結像型や PEEM ような検出器の工夫で達成できるものと期待される。また、価数選別により、特定の電子状態にある触媒の XAFS を測定することは、工業触媒開発に重要なものといえる。

また、一方で、高エネルギー分解能測定による lifetime free　分光が活発化することも期待される。この時には、検出器の工夫で広い立体角を取りつつ高い分解能を維持することが求められる。

一方で、　高分解能 X 線ラマン散乱測定による電子素励起や分散型ラマン分光による高時間分解解析も可能性がある。

3.06. 他手法との併用

タンパク質構造解析はＸ線回折法により詳細な検討が加えられているが、Ｘ線回折ではいまだに分解能が１　Å程度であり、ダメージの影響も無視できない。このため XAFS との併用は重要と考えられる。　この場合には、EXAFS を高速で測定できる QXAFS 用分光器を常備し、EXAFS 領域までもある程度の時間スケールで測定できるビームラインとすることが必要と考える。また、蛍光 XAFS 測定においては、複数台の小型検出器（SDD）を用意し、高い立体角で検出を可能にし、ロボットアームやχアタッチメント等との干渉を少ない配置にできる。　高輝度化することによるダメージはさらに深刻になる。自動的にサンプルを交換する以外に　より高速で測定を終了する手法開発も必須と考える。

3.07 各分野からの提案

3.07.01　環境汚染・地球温暖化・気候変動に関わる有機物の役割: 軟 X 線領域の XAFS の利用

3.07.01.1 背景

地球上での人類活動の質的・量的拡大に伴い、人間が地球に与える負荷は増加の一途をたどり、その影響は国境を越え、グローバル化した。これら問題の多くは、従来地球システムが持っていた物質循環システムに人類が無視できないレベルの物質を消費・放出することによって引き起こされている。そしてその根本には原子・分子レベルの相互作用が内在し、その相互作用の解明が問題の本質的な理解や正しい将来予測につながる。

この分野で扱う地球環境物質は多元素混合系であるため、多くの分析法では的確な情報が得られないが、広いエネルギー領域の利用と顕微分析が可能な放射光分析は、地球環境物質を原子・分子レベルから扱うことを可能にしてきた。利用可能な X 線を低・高両側のより広いエネルギー範囲に拡大することは周期表上のほぼ全元素を扱うことを可能にし、nm レベルに迫る顕微 X 線分析の発展は高空間分解能での化学種解析を実現しつつある。こうした革新的技術を大気圏―水圏―土壌圏―岩石圏のあらゆる sphere（圏）に存在する地球環境物質に適用して、地球環境中でのあらゆる元素の原子・分子レベルのふるまいを明らかにすることは、人間社会が抱える環境汚染・地球温暖化・気候変動などのマクロな問題の根本的な解決に貢献する。このように、地球環境科学の諸問題への応用は、次世代放射光が果たすべき必須の役割である。

3.07.01.2　次期光源における新展開と期待される成果

今後の次期光源では、高強度、低エミッタンス、軟 X 線から硬 X 線にいたる幅広いエネルギーの利用などの特徴を持つことが期待される。このような新光源が地球環境科学で果たすべき役割は非常に多岐に渡るが、ここでは気相-水相-固相の多圏に渡って次期光源を用いることで期待できる地球環境科学の成果を述べる（図 17）。

3.07.01.2.1 炭素質エアロゾルが気候変動に与える影響（大気圏の環境科学）

大気中には多様な炭素質エアロゾルがあり、それらは黒色炭素（元素状炭素）からカルボン酸まで様々な酸化状態を示す。これらは疎水性から親水性まで幅広い

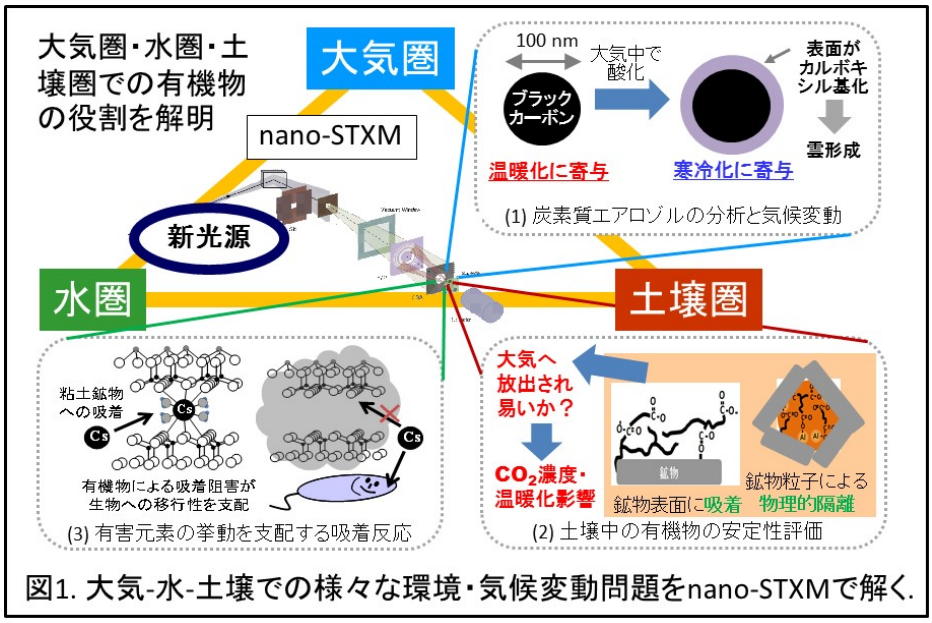

図1. 大気-水-土壌での様々な環境・気候変動問題をnano-STXMで解く.

図 17　大気・水・土壌での様々な環境/気候変動問題を NANO-STXM で解決する.

性質を示し、その吸湿性ひいては雲生成効果が異なるため、どのような有機物が大気中に存在するかで気候変動への影響も異なる。そのため、大気中の炭素質エアロゾルのスペシエーション（化学種同定）は、地球温暖化・寒冷化（＝気候変動）の精密評価に不可欠であり、そのことは気候変動に関する政府間パネル（IPCC）の第 5 次報告書（2013）でも強調されている。エアロゾル表面でおきる化学反応の評価には個別粒子の分析が不可欠であり、特に炭素質エアロゾルは粒径が 100 nm 以下のものが多く、その分析には高空間分解能で炭素のスペシエーションが可能な**高分解能軟 X 線顕微鏡(nano-STXM)**の利用が必須である。この技術は、今後検討される次期光源の特徴（炭素 K 端などの軟 X 線領域と nm ビームに特徴を有する）をフルに活かしたものであり、今後の発展が大いに見込まれる分野である。研究例として、黒色炭素および海塩粒子の２つの例を示す。

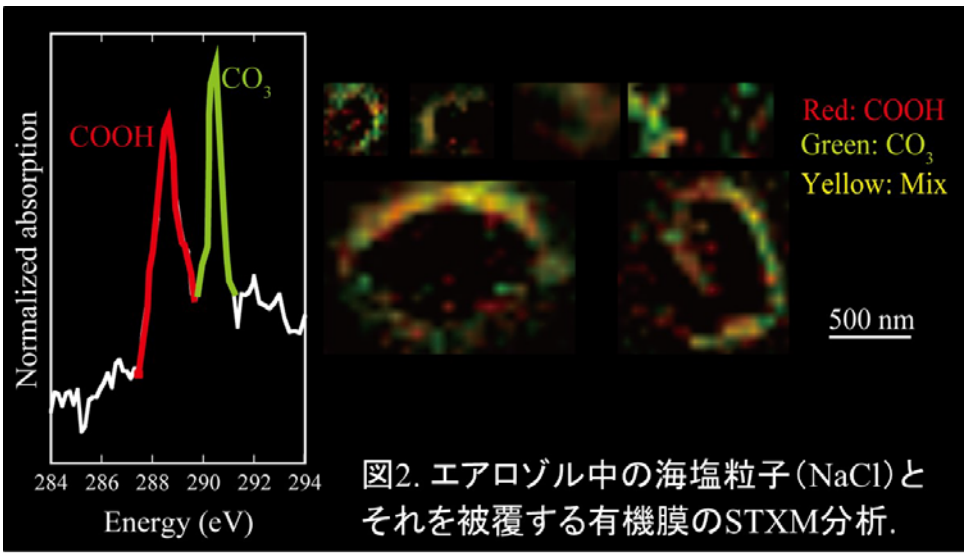

図2. エアロゾル中の海塩粒子(NaCl)とそれを被覆する有機膜のSTXM分析.

(i) 黒色炭素： 黒色炭素は赤外光を吸収し地球温暖化をもたらすのに対して、カルボン酸などは水に親和性があるため雲凝結核となって雲の生成を促進する結果、地球を寒冷化する。また黒色炭素表面は大気中で酸化を受けカルボン酸へと化学変化する（最終的に CO_2 になる）。酸化されると共に吸湿性は増加し、雲生成効果が増すため、その同定は気候変動の精密評価をする上で重要である。

(ii) 海塩粒子を被覆する有機物：海塩粒子（NaCl）は海洋から生成するエアロゾルの主成分であるが、その表面は海洋生物起源の有機物で被覆されていることが分かりつつある。海塩粒子は親水性であるため、有機物の被覆によって親水性が低下する可能性もある。この被覆部分は 100 nm 程度の厚みであり、また海洋中に普遍的に存在するため、nano-STXM によるこの有機物の特性評価が今後の気候

図 18　エアロゾル中の海塩粒子（NaCl）とそれを被覆する有機膜の STX

3.07.01.2.2 土壌中の有機物の安定性評価

土壌中には、大気中の炭素（主に CO_2）　　）有機炭素が土壌中にどの程度安定に固定されるか、あるいは分解し CO2 として大気に放出され易いかは、地球温暖化に大きな影響を与える。主に高分子有機酸として存在するこのような土壌有機物が、土壌を構成する他の無機物とどのように相互作用するかで、その安定性が決まる（図１）。このような有機-無機複合体の会合状態を調べる上でも、2-1 で述べた nano-STXM が大きな威力を発揮する。この土壌有機物の安定性が、様々な土壌タイプによってどのように異なるかや、人為的な森林開発などの影響などに対する応答などを定量的

に評価（例えば土壌中の滞留時間と安定性の関係など）する上で、この有機物の会合状態の分子レベルでの評価が重要になる。

3.07.01.2.3　有害元素の挙動を支配する水圏中の固液界面の吸着反応（水圏の環境科学）

水圏での有害元素の挙動は、固相への吸着・脱着反応により大きく支配される。その際にも、土壌由来の高分子有機酸が有害元素の吸着状態に大きな影響を与える。例えば、高分子有機酸が持つカルボキシル基と安定な錯体を形成する元素（例：希土類元素）では、水圏中で有機物を含む懸濁粒子に強く吸着され、その溶解性や移動性は低下する。しかし、懸濁粒子中の粘土鉱物などの無機物への吸着性が高い元素（例：セシウム）では、有機物の存在により吸着が阻害され、溶解し易くなる。この水圏での有害元素の溶解性や移動性は、有害物質の生物への吸収や生態系への移行を支配する。従って、懸濁粒子表面の有害元素や炭素の化学種を調べ、その相互作用を明らかにすることは、様々な有害物質の挙動を予測する上で重要である。

以上のように、nano-STXM を実用化し、nm スケールでの有機炭素の化学種分析を確立することは、極めて多くの分野の地球環境科学の諸問題の解決に貢献す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 100 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 230 nm×垂直 120 nm の集光ビーム中に 10^{14} photons/s の光子数が得られるとされている[M. Yabashi, K. Tono, H. Mimura, S. Matsuyama, K. Yamauchi, T. Tanaka, H. Tanaka, K. Tamasaku, H. Ohashi, S. Goto, and T. Ishikawa, J. Synchrotron Rad (2014). 21, 976-985]。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。スナップショット法ではシングルバンチモードの導入あるいは 100 kHz 以上の高速 X 線チョッパーの開発が必要であり、タイムスタンプ法では通常のマルチバンチ運転モードでかまわない。

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。新光源に望まれる性能および開発要素としては、低エミッタンスかつ大電流の孤立バンチの実現である。現在 NSLS-II でのシングルバンチのカレントは現在 1～5mA 程度の値がでている。
http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/ipac2016/papers/tupor033.pdf
新光源に対しては、時間幅を 100 p s にしてでも $10^{11\text{-}12}$ photons/s のフラックスが望まれる。low-α やスライシングなどによる単パルス化よりもストリークカメラによる高速分解を実現することも得策であると考える。

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 Li K 吸収端(50eV)から Ca K 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 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、集光条件を若干緩めて 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。

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 200 nm×100 nm の集光ビームに対して 10^{14} photons/s を得ることができる SPring-8 II 計画での集光ビーム密度に合致する。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, $E/\Delta E=10^4$, 10μm×10μm の汎用的な集光ビームに対して、試料位置で 10^{13} 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 次元ヘ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―バーなどは不可欠である。

データフォーマット、データベースの動向

＜はじめに＞

XAFS は世界中の放射光施設で行われている研究手法であるが、世界的に共通のデータフォーマットは未だ存在しない。データベースについても、各地の有力研究者を中心に整備しようという動きがあるものの、広く認識されるには至っていない。

XAFS のデータフォーマット、データベースについては、古くから何度も議論が重ねられてきた。最近では、2011 年に KEK（つくば）で開催された”Q2XAFS2011 (International Workshop on Improving Data Quality and Quantity for XAFS Experiments)”、2015 年に DESY (Hamburg)で XAFS16 satellite 会議として開催された”Data acquisition, treatment, storage-quality assurance in XAFS spectroscopy”などがある。本項目では、XAFS のデータフォーマット、データベースの現状を概観するとともに、今後の展開について考える。

＜データフォーマットの国内の動向＞

日本国内の放射光施設では、PF を起点に使用が広まった通称”9809 フォーマット”が使われていることが多く、概ね統一されていると言える。98 年 9 月に作成されたと言われるこの”9809 フォーマット”は、コンパクトで軽く扱い易いことなどから普及が進んだと言える。一方で、20 年近くたち、全ての情報を記録に残そうという動きの中で、測定条件や測定機器の詳細な条件を記録する項目がないこと、固定長データであること、などその柔軟性や拡張性に乏しい部分も指摘されている。

スペクトルの横軸になる量を、入射 X 線のエネルギーではなく分光器の角度で記録していることも特徴と言える。これは、エンコーダーで分光器の角度を読み取っていることと X 線エネルギーへの変換には分光結晶の格子定数が必要なことから、入射 X 線のエネルギーは 2 次的な記録量であり、分光器の角度を 1 次の記録量と考えているためと思われる。

ごく最近、「光ビームプラットフォーム」の活動の一つとして XAFS の共通データフォーマットの提案の動きがある。この中で、”9809 フォーマット”の役割を評価しつつ、上述のような問題点を指摘し、新たなデータフォーマット策定の必要に迫られている、としてい

る。具体的な形式まで議論は進んでいないが、拡張可能なマークアップ言語(Extensible Markup Language：XML)をベースとしたデータフォーマットの提案を目指している。”9809 フォーマット”からの移行、互換性等を考慮し、各施設あるいは実験に応じて柔軟に対応可能なものとされるようである。データフォーマットサンプルが作成され次第、是非活発にご議論頂きたい。

＜データフォーマットの海外の動向＞

大きく 2 つの流れが見られる。1 つは Dr. Sofia Diaz-Moreno (Diamond Light Source, UK)らヨーロッパのもので、もう 1 つは Dr. Matthew G. Newville (U. Chicago, APS) や Dr. Bruce D. Ravel (BNL) らを中心としたアメリカのものである。

前者、DLS などのヨーロッパで積極的に採用が進んでいるのは、NeXus (HDF5) と呼ばれるフォーマットである。中性子の分野を中心に開発、標準化されたフォーマットで、European Commission から全 binary データの ISO 標準にと提案されているようである。拡張性、他分野のデータとの互換性、データ処理の統一性、などの利点がある一方、大きなファイルサイズ、既存の解析ソフトとの相性などの問題も指摘されている。また中性子や X 線の回折実験分野での採用例が多く、スペクトロスコピーでの使用の際には問題がある、という声も聞かれた。しかし、フォーマットの統一という議論で鍵になるには、技術的課題よりもむしろ、各地域や各施設が背負っている歴史的事情や担当者の考え方であろう。NeXus (HDF5) の利点には一定の賛意が示されるものの、すぐに各施設のフォーマットを統一するのは現実としては困難、各施設に強要できない、と言った声は少ないない。

後者からは、データベースの構築から進めることを前提として、XDI (XAS Data Interchange)というやり方が提案されている。サンプル名に加えて、最低限必要な 3 項目、すなわち測定元素、吸収端、吸収スペクトル(μ_t)を必須項目に設定している。これ以外は全てオプションとし、例えば、記録が推奨される項目、記録が期待される項目、のようにランク分けしている。XDI では、各地域や各施設で継承されてきたデータフォーマットを根本的に共通にしようとするのは現実的に困難、という考えに立っている。そこで、まずは最低限必要な 3 項目に情報を絞ってデータベースの充実を進め、流れの中で順次拡張、修正していくことを提案している。極めてシンプルなやり方であり、技術的課題は見当たらないという見解は一致したが、可能な限り情報の残すという流れに反するという意見に加え、情報を絞って登録されたデータベースにどれほどの意義があるのか、という疑問も呈された。

このように、一方は、考え得る限り完璧なフォーマットであることを重視し、それを各施設が可能な限り一斉に、あるいは順次採用することを目指している。各地域や各施設で継承されてきたデータフォーマットはここで忘れて、ゼロから考えようということである。理想的ではあるが、実現可能性に疑問符が付く。またもう一方は、スペクトルさえ描けれ

ば他の情報は当面求めないという姿勢で、最低限の情報に絞ってとにかくスタートすることを重視している。技術的困難はないものの、現状に与えるインパクトが大きくないと思われるからか、コミュニティ全体からの積極的賛同には至っていない印象である。

＜データベースの動向＞

データベースについても、過去何度も議論が行われている。北海道大学のもの、APS のもの、などいくつかあるが、やはりデータフォーマットの違い、あるいは地域性なども影響してだろうか、世界的に支持を集めているものは残念ながら未だ存在しないのが現状である。この分断された状況を少しでも打破し、最低限に絞ってでもデータ登録を進めようというのが XDI の提案である。技術的には可能と考えられ、意志統一がなされれば前進するものと期待される。

＜まとめ＞

本稿ではまず日本の現状を簡単に紹介した。続いて、海外の大きな 2 つ流れを議論したが、この流れの中で、日本はどうするのが良いのだろうか。個人的には、仮に NeXus (HDF5) が完璧なものだとしても、すぐに世界に広まることはないだろうと思っている。データフォーマットの統一がいずれ可能だとしても、やはり、各地域や各施設の事情を考慮し、実効性のあるやり方で徐々に統一に向かうのが穏やかだろう。これを前提とすれば、日本で普及している”9809 フォーマット”との互換性を担保し、拡張性に優れ、ある程度将来性の高いフォーマットを日本の XAFS コミュニティの総意のもと、制作、採用するのが現実的であろう。

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 [1)]、KEK 放射光計画 [2)]、SPring-8 II 計画 [3)]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。

参考

現在、国内で提案されている、高輝度光源施設の計画の情報源を以下に示す。

1) SLiT-J 計画　http://www.slitj.tagen.tohoku.ac.jp/

2) KEK 放射光計画　http://kekls.kek.jp/

3) SPring-8 II 計画　http://rsc.riken.jp/pdf/SPring-8-II.pdf

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。

Photon FactoryにおけるXAFS配分時間、利用者数など

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

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XAFS関係論文数など

発表年	KEK-PF		SPring-8			
	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。