



シンクロトロン放射光を用いた X線吸収スペクトル測定

化学実験室ならどこでも可視紫外の吸収スペクトルを測定できる。そのスペクトルを利用するのに難しい理論を駆使することはほとんどない。ピークやバンドの位置を読み、ランベルト・ベールの法則を使うだけで十分に活躍している。シンクロトロン放射光を利用するならば、同様の容易さでX線領域の吸収スペクトルを高分解能で測定可能である。この測定は、試料の形状、たとえば、気体、液体、塊状、溶液、粉末、薄片、コロイド・泥状、あるいは結晶、非晶質物質などの如何を問わない。身の回りのあらゆるものを対象にできる。

渡 辺 巖

1 はじめに

シンクロトロン放射光 (SR 光) とは、遠赤外領域から可視、紫外、さらにX線、 γ 線に至る波長領域の広い白色光である。この光は、化学、物理学、生物学などの基礎科学から産業応用をめざした企業の研究まで、実に多様な分野で使用されている¹⁾²⁾。優れた特長をいくつも有しているSR光は、レーザーの発明が光分析の発展に革命的に寄与したのと同様なインパクトを、分光分析や構造解析の分野に与えている。Photon Factory や SPring-8 などの国内のSR光施設のホームページ³⁾を見れば、最新の成果が日々膨大な量となって発信されていることが分かる。これらの資料はジャーナルに発表されるよりも、あるいは学会発表よりもはるかに早く入手できるホットな研究成果である。本読者にはそれぞれの分野においてどのような研究が行われているか点検することをお勧めする。我が国においてはSR施設が充実している。この地の利を生かして、多くの読者にこれらを利用してもらいたいと考えて、本解説記事を執筆した。そのため、SR光を実際に利用するための手引き的な解説を最後に付け加えている。

本稿では、まずSR光の特長を簡単に説明する。次に、この特長を生かした分光分析のうち、これから利用者が急増すると予想されるX線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) について紹介する。この分光法は多くの試料系の分析に応用されているが、本稿では前処理が困難となりがちな実試料でも容易に測定が行える転換電子収量 XAS を紹介する。

2 SR光の特長

SR光は、レーザーのごとき指向性を持つ。つまり光ビームの断面積が小さく、しかも平行性がよいため、高

輝度光 (脚注) であると言われる。特に、永久磁石を交互に並べて電子軌道を幾度も波打たせて光を発生するアンジュレーター光源は超高輝度であり、世界最大の大型放射光施設 SPring-8 はこのアンジュレーター光源を主力としている。

SR光が持つ際立った特長を以下に要約する。

(1) 赤外からX線に至るまで平坦なスペクトル強度分布を持つ。さらに時間的に強度が安定している。したがって分光実験に使用する光源として理想的である。

(2) ほぼ全元素のK殻電子の励起が可能にほど、高エネルギーX線まで得られる。これは蛍光X線分析法による重元素の高感度、非破壊検出に威力を発揮する。中井による犯罪試料の分析に重要な役割を果たしたことは有名である⁴⁾。

(3) 指向性 (平行性) が極めて高い。分光器の分解能を制限するのは、通常、光ビームの平行度である。分光器は回折格子や単結晶を波長分散素子として利用している。単色光を得るには、これらの波長分散素子に特定の角度で光を入射しなければならない。しかし、出射角度に広がりがある通常の光源光の場合、回折格子などに特定の角度でのみ入射する光を選択しようとするとき利用できる光強度がなくなってしまう。光強度をかせぐため、いくらかの角度広がりを持つ光を利用せざるを得ない。つまり、分光器の明るさと分解能とは相反する要求となる。しかし、ほぼ理想的な平行光であるSR光を使用す

脚注) “高輝度” が誤って使用されることが多いので、ここに輝度の定義を注釈しておく。輝度の定義は、光子数/(単位時間・単位面積・単位立体角・単位エネルギー幅; 例えば、 $\text{s mm}^2 \text{ mrad}^2 0.01\%E$) である。これは光ビームの発散角度を考慮したものである。この定義によれば、凸レンズや凹面鏡で集光して小さな面積に多くの光子を集めたとしても輝度は変わらない。集光することによって、光の入射角度分布が広がるためである。逆に、例えば総光子数が少なくても“完全な”平行光束として入射する場合には“超高輝度”となる。

れば、容易に高強度で高分解能なスペクトルを得ることができる。平行なミラー間に定在波を立てて分光するフーリエ分光に使用するなら、超高分解能分光が可能となる。あるいは、結晶回折分光を繰り返して、核共鳴（メスバウアー）効果を観察可能なほどの単色 X 線を得ることができる。

(4) 光ビームの断面が小さく平行性が高い、すなわち高輝度であるため、光を微小領域に集光できる。集光ビームを用いて赤外から X 線領域⁵⁾までのマイクロビーム分析が行われている。この分析法は、生体や鉱物などの微小試料の顕微分光に最適である。地球科学分野では、地球内部の物質構造を知ることが目的として超高压実験を行う。しかし、実際の実験では、超高压力は極めて小さな空間にしか発生できない。そこで、細くて平行な光ビーム、高輝度光が必須となる。また、この特長から、タンパク質結晶などの微小で貴重な試料の X 線構造解析に多くのビームタイムが使用されている。

(5) X 線を試料面で全反射させれば、数 nm 深さまでの表面敏感な元素分析、構造解析、状態分析を行うことができる。しかし、X 線の全反射臨界角度（典型的な値は試料面に対して 0.1 度程度）は極めて小さいため、通常の発散光では光の利用効率が悪すぎる。したがって、シンクロトロン光の強力な平行光、つまり高輝度光によって初めて実用になった表面構造解析法がいくつかある。これは、特にアンジュレーター光源によって容易に得られるようになったものである。本稿では扱わないが、筆者らが開発を進めている溶液表面の構造解析は、この特長を生かしたものである⁶⁾。

(6) なめらかな連続スペクトル光源であるので、波長分散分光器と位置敏感多素子検出器を組み合わせることにより、広い波長範囲の吸収スペクトルを同時に得ることができる。これにより、ストップフロー法と組み合わせることで時間分解スペクトルを得ることができる⁷⁾。

(7) SR 光は、時間的には連続した光ではない。パルス発振を行うレーザーと似ている。このことを利用するならばピコ秒、ナノ秒の短い時間領域での反応を追うことが可能となる。

(8) 直線偏光であるから、配向性試料については配向に関する解析が可能となる。特に、界面に並んだ分子や錯体の解析には有力である。さらに、円偏光を自由に発生できるため、光学活性物質の解析あるいは磁気円二色性測定から磁性材料の解析ができる。

以上のことから、SR 光がいかに素晴らしいものであるか、いかに多くの応用分野が展開可能であるか、お分かりいただけることと思う。

3 XAS

ここでは、SR 光を利用したいくつもの最先端の解析技術を紹介するのではなく、多くの実試料へすくにも応

用が可能である XAS に的を絞る。XAS の測定は、実に簡単な構成で行うことができる。分光器からの単色 X 線は、まず第一のガスイオン化チャンバーを通過させて、その強度 I_0 を測定する。通り抜けてきた X 線は試料を透過した後、第二のガスイオン化チャンバーを用いて、透過光強度 I を測定する。X 線の波長をスキャンしながら吸光度 $\ln(I_0/I)$ を測定すればよい。したがって、分光器、試料、光検出器の配置は、可視紫外あるいは赤外の吸収スペクトル測定と同様である。

対象となるのは遷移金属より重い元素であり、K 吸収端あるいは L 吸収端領域の吸収スペクトルを測定する。これらの吸収端エネルギーは元素ごとに全く異なっているので、注目する元素ごとのスペクトルを得ることができる。

XAS は、X 線が高い物質透過能を持つことから、可視光や赤外光では不透明な試料も容易に扱える。合金などの金属箔、岩石やプラスチック中、担持分散触媒などの金属元素の状態分析（酸化数、配位構造、結晶相などの解析）を行うことができる。

XAS は可視紫外吸収スペクトルと同様に、電子遷移によって生じる。可視紫外吸収スペクトルを利用するにあたって、吸収ピークの帰属を知らなくても特に支障がないことが多いであろう。XAS の利用にあたっても同様で、そのスペクトル形状を観察し、既知試料のものと比較するだけで試料中の特定の元素の化学状態、配位構造についての情報を得ることができる。さらに、スペクトルに現れる吸光度の強弱の波形を数学的に解析することにより、注目している元素の隣接原子までの結合距離、隣接原子の数などの情報を得ることができる。この手法は、EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 解析と呼ばれる。この解析法のためには、吸光度を精度よく測定する必要がある、SR 光が使用できるようになって初めて実用になったと言ってよい。この解析法についての詳細は教科書に譲る⁸⁾。

3.1 透過法 XAS と試料の前処理が不要な転換電子収量法 XAS

透過法によって気体、液体試料の吸収スペクトルを測定するには、適当な光路長のセルを用意するだけでよい。Mo のような重元素の測定なら、K 吸収端エネルギーが高いので、ガラスセルを用いることができるが、第一遷移金属元素を解析対象とすると、その K 吸収端エネルギーが低いので、ガラスの X 線透過率が小さく、窓として使えない。その場合には、プラスチックフィルムや窒化ホウ素板などを窓として用いて、数 mm 程度の光路長セルを作製すればよい。

しかし、試料が固形物である場合には、薄板試料とするか粉末として適当な厚さに仕上げるが必要となる。多くの場合、適当な厚さとは数 μm から 0.1 mm 程

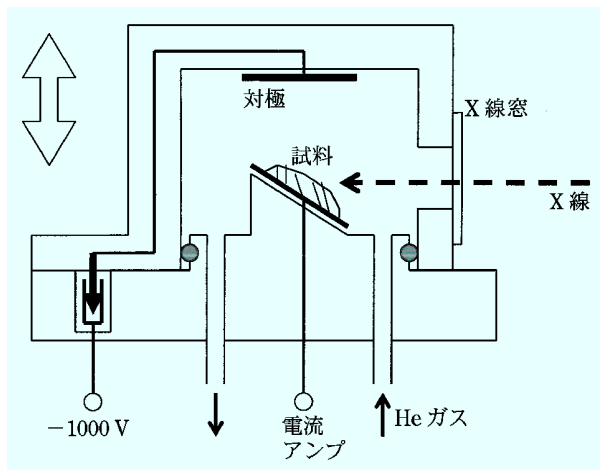


図1 転換電子収量法 X線吸収スペクトル測定セル

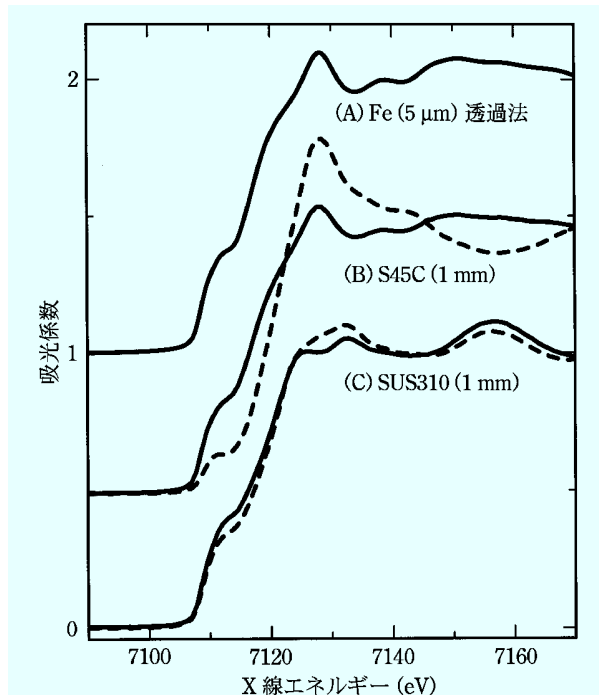
度である。しかし、実試料の多くのものについては、このような厚さでしかも厚さが均一である測定試料を作り上げることは困難である。硬い合金の数 mm 角～数 cm 角の塊試料を X 線は全く透過しないであろうが、これを箔状にすることも微細粉末にすることも困難である。

この場合には、転換電子収量法を用いるとよい。図1に、筆者らが開発した簡便な装置の模式的構造を示す。試料を特に処理することなく中心電極上に置く。グラファイト混入導電性両面接着テープを用いて、試料を電極に貼り付けるとよい。試料を取り付けた後、上ふたをかぶせれば、自動的に対極に電位が与えられ、数分で内部がヘリウムガスで置換されるようになっている。

試料中の元素が X 線を吸収すると内殻電子の励起が起こるが、その緩和過程でオージェ電子を放出する。オージェ電子の運動エネルギーは数 keV 以上あるので、試料から飛び出した後、多くの気体ヘリウム原子をイオン化する。このため、このセルには容易に検出可能な電流が流れる。この電流を励起 X 線エネルギーに対してプロットしたものが転換電子収量法 XAS となる。SR 光を用いるなら、1 本のスペクトルを得るのに 5 分ないし 30 分もあればよい。

3.2 固体試料の転換電子収量法による XAS 測定

図2に透過法で得た鉄のスペクトル(A)を示す。X線を透過させるために5 μ m厚のホイル試料を使用した。もし、これが1mmもの厚さであると、透過法による測定は不可能となる。そこで、転換電子収量法を試みた。ここで扱うのは耐腐食性ステンレス鋼(1mm厚の板状)である。焼却炉の構造材として使用する鉄鋼は、高温熔融塩による強い腐食反応によって消耗が激しい。このとき、鋼板表面がいかに変化するかを研究したものである。試料は、Cr, Niを大量に含み耐食性の高いSUS310Sと、ほとんどCr, Niを含まず耐食性が低いS45Cである。



(A) 透過法によって得た5 μ mの厚さの鉄、(B) 厚さ1mmの鉄鋼S45C、(C) 厚さ1mmのステンレス鋼SUS310。実線は腐食処理前、破線は700 $^{\circ}$ Cの熔融塩によって表面を腐食処理したもの。(B)の破線スペクトルを図4中の挿入図と比較すると、試料表面がFe₃O₄となったことが分かる。

図2 鉄鋼試料の X線吸収スペクトル

図2に示す転換電子収量法によるS45C板のスペクトル実線(B)は、透過法による(A)と同一形状である。このことは、S45C中の鉄が純鉄と同じbcc構造をとることを示している。このS45Cを700 $^{\circ}$ Cの熔融塩によって腐食させたものは破線(B)である。形状がすっかり変化しており、後で示す鉄酸化物のスペクトルと極めてよく似ていることが分かる(図4参照)。一方、SUS310Sは室温でfcc構造をとることが知られており、スペクトル実線(C)はfcc構造を反映したものである。この試料を同様に腐食処理してから測定したものが破線(C)である。ほとんど腐食処理前のスペクトルと変わらず、SUS310S鋼の耐食性が高いことが分かる。これらのスペクトルは、転換電子収量法セルを電気炉に組み込んで*in situ*測定で得た。XPSなどの表面分析法では、鉄金属表面に酸化物が生成している様子が必ず観測されるが、本法はそのような薄い表面酸化物をほとんど検出せず、その意味でバルク分析となっている。

転換電子収量法が測定している表面の厚さを知るために、種々の膜厚で作製したSrTiO₃のSr K端およびTi K端スペクトルの強度(転換電子収量)を測定し、膜厚に対してプロットしたものを図3に示す。オージェ電子の試料からの脱出確率が、その深さに指数関数的に依存するとした単純なモデルのシミュレーション計算結果との比較から、SrTiO₃中のSrについての表面観測深

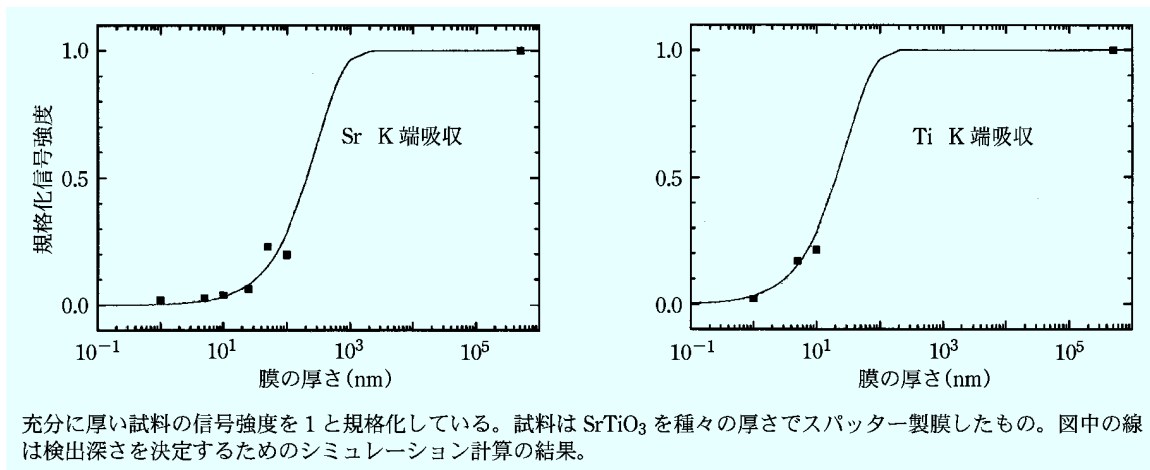


図3 転換電子収量法による信号強度の膜厚依存性

さは約 300 nm, Ti については約 30 nm であることが分かった⁹⁾。この観測深さは、オージェ電子の運動エネルギーが元素ごとに異なっていることを反映しており、さらに試料の密度が高いと浅くなる。いずれにしても、これらの元素を対象とするなら、XPS や SIMS などの高真空中で測定する表面分析法とは様子が異なる。本法は、300 nm や 30 nm などの観測深さからすると、とても表面分析とは言えずバルク分析である。このことは、薄い酸化皮膜の生成や空気中の油による表面汚染を気遣う必要がない利点を与えるし、初めに述べたように透過法が適用できない塊状試料に対する前処理不要のバルク分析法として価値がある。

実用材料の表面分析は、原子・分子の厚さで解析しなければならないものばかりではない。本法は、めっき、光学部品のコーティング、塗装、表面腐食などの研究に最適である。あるいは、磁気記録膜や晶相変化を利用した書き換え可能情報記録膜などのように、厚い下地基板に載る膜の構造解析に応用することができる。

図4に、1.5 mm 厚ガラス基板の上に 1 μm 程度の厚さの Fe₃O₄ がスパッタ製膜されたものの、透過法と転換電子収量法によるスペクトルを示した。磁気記録膜を模したものである。透過法では、Fe K 端吸収がガラス基板による吸収にはほんの少しのっているだけであるが、転換電子収量法を用いるとよい S/N でスペクトルを得ることができる。

その他、試料粉末をそのまま導電性テープにまぶすだけで測定が可能である。透過法であるなら、適当な厚さのペレットに仕上げる前処理が必要であるが、その面倒がまったくない。

図2, 4 を比較すれば、Fe K 端スペクトルが酸化状態や結晶相の変化に伴い異なった形状となることが分かる。この形状比較から試料中の注目元素の化学状態、物理状態の定性分析、定量分析を行うことを XANES (X-ray absorption near edge structure) 解析と呼ぶ。SR 光

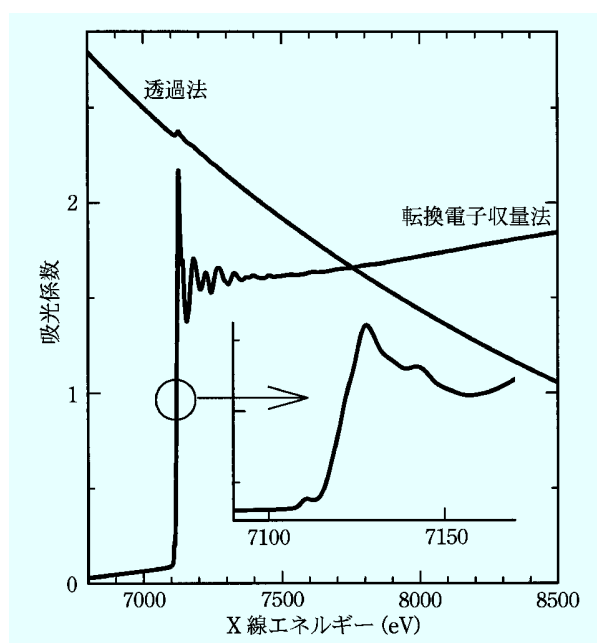


図4 1.5 mm 厚のガラス板の上に製膜した約 1 μm 厚の Fe₃O₄ の透過法と転換電子収量法による X 線吸収スペクトル

施設で行われている XANES 解析に関する最近のトピックスは、廃棄物の焼却炉から排出される灰、下水汚泥、土壌、セメントなどの環境試料中に含まれる重金属の状態分析である。重金属元素の検出・定量分析には多くの手法が確立しているが、化学状態分析は容易ではない。強力な SR 光と蛍光検出法を組み合わせると、高感度に XANES スペクトルを測定するならば、希薄試料の非破壊状態分析が可能となる。

4 実際に SR 光を利用するには

我が国には、本稿で紹介した XAS 測定が可能な施設がいくつもあり、それらは誰でも使用できる。その代表的なものは、高エネルギー加速器研究機構、Photon

Factory (つくば市) であり、最先端の大型施設は高輝度光科学研究センター, SPring-8 (兵庫県佐用郡) である。他に規模が小さいけれども、大学や研究所に設置されているものがいくつかある。これらの施設では様々な分野の実験が、昼夜を分かたず同時に平行して行われている。その様子は壮観である。その中で多くの分析化学関係の研究者が活躍している。しかし、本誌の読者には、SR 光の利用により格段に研究が進展するかも知れないと予想しながら、その利用に躊躇^{ちゆうちゆう}しておられる方も多いと思われる。なぜなら、身近に利用できる一般的な機器分析とはかなり異なったアプローチが必要だからである。

4.1 実験課題申請

まず、課題申請書を書き、他の申請課題との比較審査を受けなければならない。科学研究費補助金ほどの競争率ではないけれども、初心者にとっては、これがまず最初の関門である。経験・知識がないために、測定から得られると期待する情報を過大に見積もることがあるであろう。実験の難易度を知らないために数多くの試料が容易に測定できると考えた申請書を書くか、逆に不必要に長時間のビームタイムを要求することもあろう。これらは直ちに施設の貴重なビームタイムが適切に使用されない可能性があるとの審査評価につながる。

4.2 測定実験の実際

実際に実験を行うには、複雑な機器の組み上げ調整からオペレーションまで、すべてを研究者自ら行う必要がある。これは、現場の技術支援者の数が非常に少ないためである(外国の同様の施設のスタッフ数と比較すると悲しくなるほどである)。汎用^{はんよう}の共同利用施設であるため、研究者ごとの目的に応じて機器の再配置・再調整を行うことが多い。したがって、自らの目的に応じた技能が必要となる。

初めての利用の場合には熟練者の協力を得るか、技術習得の機会を探さなければならない。SR 施設の実験課題名、実験報告書は整備され、Web を介して広く公開されている。初心者はこれらに目を通して、共同研究を組む相手を探すのが手取り早い。あるいは、試みたい実験手法と似たものを手がけている研究者を見つけて、その実験の手伝いを申し出るのがよい。それによって、

技術の習得を行うと同時に、その手法の限界を知ることができる。

5 おわりに

これまで SR 光の利用を考えたことがなかった読者にとって、本稿が新たな SR 光利用実験を着想し、研究のレベルを飛躍的に高めるきっかけとなれば幸いである。

文 献

- 1) 光子科学技術推進会議編：“実用シンクロトロン放射光”，(1997)，(日刊工業新聞社)。
- 2) 市村禎二郎，旗野嘉彦，井口洋夫編：“シンクロトロン放射光—化学への基礎的応用”，(1991)，(学会出版センター)。
- 3) <http://pfwww.kek.jp/acr2003pdf/index.html>
<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>：高エネルギー加速器研究機構，物質構造科学研究所，放射光科学研究施設 (Photon Factory) における最新のトピックスやここで実施されたすべての実験の報告書を読むことができる。
<http://www.spring8.or.jp/j/publication.html>：高輝度光科学研究センター大型放射光施設 (SPring-8) で得られた特筆すべき成果をまとめたもの “SPring-8 Research Frontiers”，あるいはすべての実験報告書 “SPring-8 User Experiment Report” を読むことができる。
また、世界の施設が同様の報告書を公開している。それらは上の国内の施設のホームページからリンクされていて容易にたどることができる。
- 4) 中井 泉：ぶんせき，**2002**，591 (2002)。
- 5) 早川慎二郎，鈴木基寛，廣川 健：X線分析の進歩，**34**，133 (2003)。
- 6) 原田 誠，岡田哲男，谷田 肇，渡辺 巖：分析化学，**52**，405，(2003)。
- 7) 稲田康宏：X線分析の進歩，**34**，53 (2003)。
- 8) 太田俊明編：“X線吸収分光法—XAFS とその応用”，(2002)，(アイピーシー)。
- 9) E. Yanase, I. Watanabe, M. Harada, M. Takahashi, Y. Dake, Y. Hiroshima: *Anal. Sci.*, **15**, 255 (1999)。

渡辺 巖 (Iwao WATANABE)



大阪女子大学理学部 (〒590-0035 大阪府堺市大仙町 2-1)。大阪大学大学院理学研究科修士課程修了。理学博士。◀現在の研究テーマ▶XAFS の溶液化学，コロイド化学への展開。◀主な著書▶“X線吸収分光法—XAFS とその応用” (共著) (アイピーシー)。

E-mail : iwaowata@center.osaka-wu.ac.jp