

## ■ 会議報告

## 第13回 X線吸収微細構造国際会議 (XAFS13) 報告

赤井俊雄 (㈱三菱化学・科学技術研究センター)  
 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)  
 横山利彦 (自然科学研究機構・分子科学研究所)

2006年7月9日から14日にかけて、スタンフォード大学において第13回 X線吸収微細構造国際会議 (13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure) が開かれた。2000年の赤穂、2003年の Malmö (Sweden) に続いて今回は米国で開催され、SSRL の Britt Hedman, Piero Pianetta, Keith O Hodgson らが中心的な実行委員であった。参加者は最終的には400名弱にのぼり、日本人参加者は開催国の米国に続いて多かった。

今回主催者側が特に力を入れたものとして、一昨年暮れに亡くなった D. E. Sayers 氏の追悼セッションが挙げられる。D. E. Sayers 氏は、EXAFS の理論根拠に論争があった時期 (彼の博士院生時代) に、位相シフトを考慮した Fourier 変換を導入して EXAFS の一回散乱理論を揺るぎないものとして完成させ、結晶非晶質を問わない構造解析手段として有効であることを示した [D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1204], 今日の XAFS の創始者といえる先生である。本会議では彼との共同研究などの講演セッションが設けられ、XAFS の歴史的背景などを改めて学ぶことができた。上記 PRL 論文が1名のレフェリーにフーリエ変換はトリビアルという理由でリジェクトされたこぼれ話はいたいそう受けていた。

XAFS 国際会議では、毎回、国際 XAFS 委員会 (International XAFS Committee) から XAFS に大きく貢献した研究者を讃える表彰が行われる。今回から Stern 賞 (IXS Edward Stern Outstanding Achievement Award 2006), Lytle 賞 (Farrel Lytle Young Scientist Award 2006), Sayers 賞 (Dale Sayers Young Scientist Award 2006) と命名され、次の4名が選ばれた。

- Stern 賞: 「XAFS 理論開発における基礎的貢献に対する評価」として、Calogero R. Natoli 氏と John J. Rehr 氏 (Washington 大) が同時受賞
- Lytle 賞: 「X線発光分光, 共鳴非共鳴非弾性散乱等の XAFS 関連技術開発に対する評価」として Pieter Glatzel 氏 (ESRF) が受賞
- Sayers 賞: 「触媒 XAFS 技術の開発と化学反応研究に対する評価」として Jan-Djerk Grunwaldt 氏 (ETH Zurich) が受賞



会場となった Frances C. Arrillaga Alumni Center



屋外にまではみ出したポスター会場

また、バンケットは大学内の美術館で開かれ、エクスカージョンもなかったが、SSRL への見学会が行われ、SSRL スタッフの方は次々に訪れる多数の見学者にビームラインと成果を何度も繰り返し説明され、大変ご苦勞様であった。

以下にいくつかのセッションの概要を述べる。

【超高速時間分解 XAFS】 レーザーポンプ放射光プロー

ブのピコ秒時間分解 XAFS に関して、Argonne National Laboratory の Chen らは、将来の太陽電池を視野に入れた金属ポルフィリンや  $\text{Cu}(\text{dmp})_2$  の時間分解 XAFS 測定を行い、励起状態における電荷移動や配位構造の違い等を議論した。Lawrence Berkeley National Laboratory の Heimann からは、Electron bunch slicing ( $\sim 200$  fs) や X 線ストリークカメラ ( $\sim 2$  ps), MCP を用いたシステム ( $\sim 70$  ps) の紹介があった。また、将来は X 線自由電子レーザーを用いることにより、更なる高時間分解能の可能性についても述べられていた。本分野は、今回の講演でもまだまだ測定システム構築に主眼がおかれた発表で、今後、この分野は最先端科学として更に発展するであろうが、どのように意味あるサイエンスを開拓できるかが問われることになると思われる。

**【非弾性散乱等】** 状態を区別する XAFS は、Utrecht 大学の de.Groot による各種手法の紹介があった。High-Energy-Resolution-Fluorescence-Detection (HERFD) - XANES, Resonance Inelastic X-ray Scattering (RIXS) 等の手法を利用することにより、valence-selective, site-selective, edge-selective, local-spin-selective XAS の測定が可能となり、基礎的な研究だけでなく、既に各種の分野に応用されていることが紹介された。

RIXS, RXS (Resonance X-ray Scattering) を含めた共鳴散乱を用いた手法は、日本女子大の Hayashi らによる先進的な分光器を用いた測定手法と Kramers-Heisenberg 方程式を用いた自然幅(寿命幅)フリーの解析手法の研究や、理研の Kotani らによる理論的研究のような基礎的な研究の発表があったが、更に Lawrence Berkeley National Laboratory の Guo ら、Yano らによるバイオ分野への応用、BESSY の Bekhit らによる溶液系への応用、その他材料分野、環境分野等かなり多くの応用例が発表されていた。これまでこれらの手法は基礎的な物理分野の研究に限られていると考えていたが、欧米では既に材料研究、特にバイオ分野、環境分野で積極的に適用され始めているのは驚かされた。

X 線ラマン散乱の分野では、SSRL の Bergmann による超臨界状態や氷などの水の構造研究と、同じく SSRL の Nordlund による水の同位体効果の研究などが紹介された。SSRL では X 線ラマンによる XANES はルーチンで測定できると述べており、X 線ラマンも既に材料解析の道具となりつつあることを感じさせた。尚、適用材料が両研究とも水であることはバイオや環境分野の研究に関係していると思われる。

**【触媒】** 今回の学会ではバイオ・環境に重点が置かれている傾向が強かったが、それでもセッションの設定の仕方や発表数を見ると触媒は相変わらず重要な XAFS の応用分野であることを認識させられた。in-situ 測定はもはや当たり前の感がある触媒で、今回の発表ではより実際の反応条件に近づけた状態での測定、Energy Dispersive XAFS

を用いたより高速な時間分解測定、IR や Raman, UV-visible のようなより多くの他の分析手法との組み合わせた研究発表が多かった。

Utrecht 大学の Sanker らは、XAFS に XRD, UV-visible を組み合わせた同時測定システムと in-situ セルを開発し、Co 担持のアルミノフォスフェート ( $\text{CoAlPO}$ ) の構造変化や Co の価数変化を報告していた。George Washington 大学の Ramaker らは Energy Dispersive XAFS に UV-visible, Raman, ガスクロマトグラフィーを組み合わせたシステムにより MoO からなる触媒のプロパンの脱水素反応下で触媒の状態変化を報告していた。このグループでは数秒オーダーの時間分解能で XANES の時間変化を測定し、プロパンが触媒表面を覆う様子を反応条件下で追跡していた。また、ESRF の Pascarelli も ESRF ID24 の宣伝的な発表であったが Energy Dispersive XAFS のシステムと触媒への応用について述べていた。一方、北大の Asakura は、ダイヤモンドに次いで硬い cubic BN を窓に用いたセルを開発し、3 MPa, 613 K という高温高圧下での XAFS 測定を行っていることを報告した。

**【軟 X 線】** 軟 X 線領域に関して言えば、いつものことながら、このエネルギー領域は XAFS においてはマイナーな分野なのだというを強く感じた。それでも、過去 2, 3 回は 3d 遷移金属の L 吸収端 X 線磁気円二色性 (XMCD) を用いた磁性研究が比較的多かったために、まだまじだったが、今回はなんと磁性のオーラルセッションが学会期間を通してわずか 1 回しかなく、隔世の感があった。かつてはしばしば見かけたゾーンプレートや光電子顕微鏡 (PEEM) と XMCD を組み合わせた磁気イメージングもほとんど見かけなかった。XMCD が磁性研究において強力な手法であることに変わりはないはずなので、どうやらこれらのアクティビティは、XAFS という手法をメインにした学会ではなく、もっと磁性に特化した学会に発表の場を移してしまったようである。それでも、この唯一残ったセッションでは、X 線磁気線二色性 (XMLD) のアジマス角度依存を用いた異方的スピン軌道カップリングの研究や、磁気共鳴を用いた軌道成分のプリセッションのダイナミクス観察、仕事関数とちょうど等しいくらいのエネルギーを持つ光を用いた UV 領域の XMCD 観察、深さ分解 XMCD 法による表面・界面成分の抽出など、XAFS の国際会議ならではの手法が紹介された。

通常の軟 X 線 NEXAFS に関しての報告も、少ないながらも興味深いものがあつた。特に、最近 NEXAFS の理論計算の精度もかなり向上しており、例えば GaAsN に H を打ち込んだ試料に対して、多重散乱と DFT を用いて計算した窒素 K 吸収端 NEXAFS を実験結果と比較することによって、その構造を決定したという報告は印象的だった。また、今回の学会は全体的にバイオ・環境関係が多かったが、軟 X 線領域においても生物関連試料の XAFS が紹介された。当然のことながら、こうした試料の場合に

はマイクロコピーと組み合わせることが多いが、軟 X 線にせよ硬 X 線にせよ、サブミクロン程度の空間分解能は、もはや標準のようである。一方、時間分解に関して、数十 ps くらいの分解能はもはやあたりまえになりつつある。また、これは X 線でも XAFS でもないが、レーザーを用いたサブ ps 光電子分光によるダイナミクス研究の報告があり、電子・格子・スピンドイナミクスを明らかにしているのが印象的であった。

会場はきれいで明るく雰囲気の良いところであったが、たいていのホテルからは遠く、車が無ければ決して便利とはいえない、いかにもアメリカらしい所だった。ポスターセッションは、写真のように屋外にまでボードが用意されていたのがさすが西海岸だった。あまりに日差しが強かったため、そのうち勝手に日陰に移動したりしていた。外に出たり中に入ったりするたびに目が慣れなくてくらくらする以外は、まあほぼ快適だったと思う。バンケットが開催された大学内の美術館は非常に立派な建物ときれいな庭のある良い場所だった。立食パーティー形式もいろいろな人と話ができて大変良かったが、食べ物があっという間になくなってしまったのは不評だった。

次回の会議 XAFS14は2009年にイタリアで開かれることが既に決まっている。議長は A. Di Cicco 氏と A. Filip-

poni 氏で、開催地は Camerino (ローマから200 km 程度) が有力であるが、まだ検討中のようである。今回 IXS では次々回2012年の開催地を決定した。オーストラリア、カナダ、中国、日本が立候補し、日本は大柳宏之氏(産総研)が中国主体の日中共催(可能ならアジア数カ国共催)を提案した。筆者横山も拝聴投票したが、今後のアジアでのさらなる XAFS 浸透を目標に掲げた大柳氏のプレゼンはいそいそ説得力を感じた。最終的に圧倒的多数で中国が選出され、日本が共催することとなった。本会議は北京、サテライトが日本と中国で開かれる予定である。また IXS メンバー(定員12名)の半数改選も行われた。委員長は A. Di Cicco 氏(伊)、副委員長は大柳宏之氏(産総研)で、日本からの新メンバーはなく、横山があと3年継続する。

XAFS13は最近の XAFS の動向一般を知るのに有益な会議であった。今回は米国開催のためもあり、バイオ・環境分野が主たる内容となっていた。これは XAFS の現状から言ってある程度真実であるが、一方では参加者の多くを占める物理屋への配慮不足も感じられた。次回はヨーロッパ開催でかなり物理側に戻るとも想定されるが、いずれにしる有意義な会議が続くことを望む。

## 一口メモ

### イチイ

イチイ科の常緑喬木で、本州の深山に自生する。幹は直立して約 15 m に達する。樹皮は赤褐色、葉は針葉で尖り、羽状に付く。雌雄異株で、実は春先に葉脈に開花し、秋には濃赤色に熟し、食用となる。しかし、種の周りに苦味があるので注意が必要である。材質が蜜で、暗紅色でしかも加工しやすいので、器具や鉛筆に使用される。

2000年12月末、白川英樹先生がノーベル賞受賞式に出席後に筑波大学にお越しになり、定年まで授業をなさった第三学群棟の中庭に記念植樹を行いました。その時に選ばれたものはツツジ科の赤ヤシオ、白ヤシオそれぞれ1本と、5本のイチイでした。特に、イチイは先生が高校卒業まで住んでおられた飛騨高山周辺の山々には広く自生しているそうです。私は時々、樹木の周囲の草取りをしまして、秋には赤く熟した実を頂いています。(No. 71, K. Ohshima)

