

■第5回放射光科学賞受賞研究報告

XAFS 計測技術の開発による放射光科学への貢献 —今日のスゴイを明日のフツーに—

野村昌治 (高エネルギー加速器研究機構 名誉教授)

1. はじめに

フォトン・ファクトリー (以下 PF) の建設準備期・建設期に多くの研究手法の展開が期待されていた¹⁾。回折、散乱、光電子分光など、特性 X 線を光源とする実験装置が利用されており、放射光を利用することで更に発展させることを期待するものが多かった。一方、XAFS (当時は EXAFS) は光源に連続 X 線を必要とするため、国内では少数の試作的な装置を使ったデモンストレーション的な事例が示されていたのみであった。

2. XAFS と放射光

XAFS は1920年代から関心を持たれ、吸収端近傍の構造については電子遷移による理解が進められてきたが、EXAFS 部分については Sayers, Stern and Lytle による散乱理論とフーリエ変換を用いた解析²⁾により、現象の理解が進むとともに、非晶質の構造解析ツールとして脚光を浴びることになった。

XAFS には元素選択性、試料の相を選ばず多様な環境下で測定可能、比較的感度が高く微量成分の情報を得られる等の特徴があるが、当初の実験は X 線源として封入管を用いており、測定時間も長く、またデータの質も限られていた。エネルギーを容易に掃引でき、試料を破壊せず、かつ妥当な時間内にデータを得られという点で、偏向電磁石から得られる放射光は XAFS 実験にうってつけの X 線源である。高エネルギー実験に用いられていた Stanford 大学の SPEAR の放射光実験への寄生的な利用が1972年に始まる³⁾ことで、F. W. Lytle が “in one trip to the synchrotron we collected more and better data in three days than in the previous ten years.”⁴⁾と書いている様に実験の精度は向上し、測定時間も短縮した⁵⁾。上述した解析法と相まって、XAFS は構造解析のツールとしての利用が広がっていった。

我が国でも PF の利用開始とともに、多くの研究者が XAFS 利用研究を行い、Fig. 1に示すように論文数も急増し、触媒研究分野では赤外分光、回折・散乱、電子分光と並び汎用の研究手法となってきた⁶⁾。データベースが異なるので注意を要するが、Fig. 1に示されるように、SPring-8が稼働するまでは PF の独壇場であった。また、第三世代放射光施設である SPring-8 やその後に建設された放射

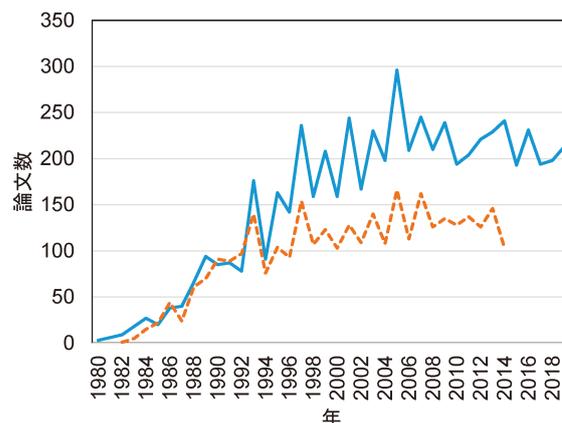


Fig. 1 (Color online) XAFS related publications from Japan. Publications from Japan according to SCOPUS (solid line) and those from the Photon Factory (broken line). Photon Factory was the unique facility to carry out XAFS experiments.

光施設でも XAFS 実験用のビームラインが整備され、ますます利用研究は拡大した。

EXAFS から構造情報を得るためには、広い波数 (k) 範囲のデータを必要とするが、 k の大きな所では大きなバックグラウンドの上に数千分の一の小さな EXAFS 信号が載っている。信頼できる実験結果を得るためには、均一な試料調製とともに、高次光の割合が 10^{-4} 以下といった高い入射光の純度、信号検出系の高い直線性が不可欠である。電離箱は直線性が高く、適切に利用することで、入射など測定中に X 線強度が大きく変化しても EXAFS 信号は連続する。また半導体検出器の様にパルス計数型の検出系では、適切に数え落としの補正を行うことで、仮に測定中に入射があっても、EXAFS 信号が連続することを示した (Fig. 2)⁷⁾。幸いにもこの思想は他施設にも受け継がれ、光ビームプラットフォーム事業で行った、ラウンド・ロビンに於いてもいずれの施設でも良好なスペクトルを測定できることを確認できた。

3. Step-scan 型 XAFS 実験

初期の放射光は強度も限られ、ビームラインにおける集光系も未開発であり、XAFS 実験の多くは、入射 X 線エネルギーを変えては入射光強度、透過光 (蛍光) 強度を測定し次のエネルギーに変えるという所謂 step-scan 法で行

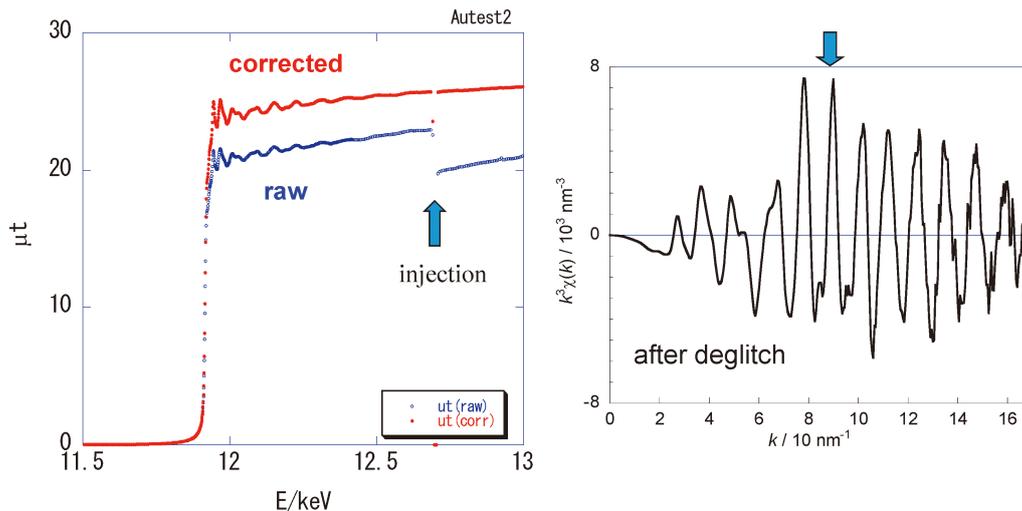


Fig. 2 (Color online) An example of fluorescent XAFS spectrum interrupted by an injection during the measurement. Left: although the raw spectrum was discontinuous before and after the injection, it becomes continuous when appropriate correction is applied for counting loss. Right: good $k^3\chi$ is obtained after deglitching. The arrow indicates the position of the injection.

われていた。PFにおける最初のビームラインBL-10Bに於いてもchannel-cut分光器と掃引に伴うビーム位置の変化を追従するステージから構成されていた。当時の制御系はSORD社の8ビットコンピュータで、データは8インチのフロッピーディスク(FD)にセーブされていた。大学の研究室等では、データ解析には各大学の計算センターの計算機を利用していたため、SORDのPCからPFのメインフレームにデータを転送する環境の整備や、PC-98の発売(1982年10月)後は、SORDのディスクをPC-98で読むソフトの開発等も行ない、データの可搬性を担保した。

その後、水平方向のアクセプタンスの大きい二結晶分光器のsagittal focusを用いたBL-7Cを整備し、蛍光XAFS、転換電子収量XAFSを実用するとともに、二結晶分光器の掃引に伴う二結晶の平行性や集光条件を自動調整する方式を整備した。高次光の影響を評価し、高次光を抑制するための二枚組のミラーを二結晶分光器の下流側に整備した。一枚目のミラーは降り下げ方式であり、これを使うことで、液面の研究に利用された。

ミラー加工技術も進歩し、BL-12Cでは二結晶分光器、湾曲円筒集光鏡、二枚組の高次光抑制鏡という光学系を採用した。水平方向のアクセプタンスはsagittal focusより小さく、fluxは下がるものの、比較的小さなフォーカスが得られ、集光条件が変わらないため、今日では多くの施設でXAFS実験用ビームラインの標準的な光学系として採用されている。多素子Ge検出器を導入することで、より希薄な試料の測定が可能となった。信号処理回路系の改造やICRを含めた数え落とし補正を行うことで、高計数率までの利用を可能にした。AR(現PF-AR)ではPFよりも高エネルギーのX線を利用出来るが、寄生利用ではXAFS利用研究者が期待する計画的で安定な利用は困難

であった。PF-ARの放射光専用化、運転の安定化を受け、42 keVまでの高エネルギー域のXAFSに対応する、BL-12Cと同様の光学系を有するNW10Aを整備した。

より高い光子束と需要の予想されたイオウなどの測定を可能にする2.2 keV程度までの軟X線利用を目指して、湾曲円錐台鏡、二結晶分光器、湾曲円錐台鏡、二枚組の高次光抑制鏡という光学系を採用したBL-9Aを整備した⁸⁾。この光学系では、最初の鏡で入射ビームを平行化した後分光し、第二の鏡で集光することでエネルギー分解能を確保している。また、上限の利用エネルギーを15 keVとすることで、鏡への照射角を4.2 mradと大きくでき、利用出来る光子束を高めている。ただし、一部の研究では試料の放射線損傷も問題となってきた。このような光学系と簡易的なHeセルを用意することで、He環境下での軟X線利用を開始した。He環境下での軟X線利用は九州シンクロトロン等でも実施されている。

これらのビームラインを利用することで、2.2 keVから42 keVまでのエネルギー域におけるXAFS実験が可能となり、これらのビームラインで得られる光子束はFig. 3に示される。全て統一的な制御系を用いることで、利用の互換性を図った。また、限られたスタッフの数で個々の利用者に丁寧に対応することは困難であり、利用の手引きを整備し、適宜改訂し、ユーザーの便を図った。また、申請書を読んで気になった点はできるだけコメントし、その過程で透過法用試料の厚さを計算するソフトを公開した。標準的なXAFSを用いた物質研究の他に、ガラス化溶液、X線励起発光(XEOL)を用いるXAFS、high- k 域に現れる吸収端を利用した定量分析(XAES)、フラーレン中の金属の位置を求めるためのグループフィット解析等も行った。いくつかの研究グループでは多数の人材を輩出し、ま

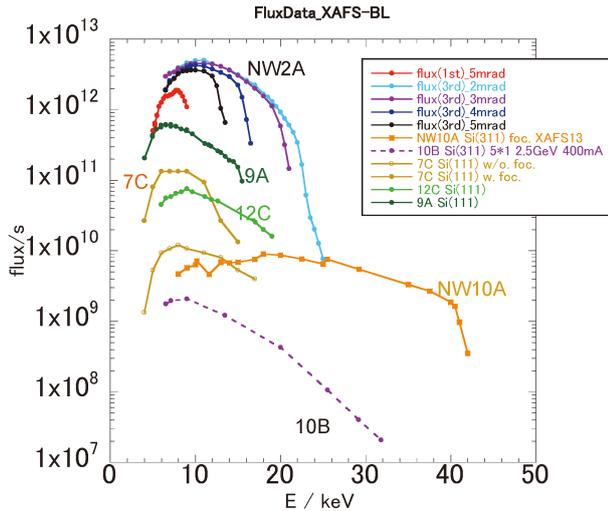


Fig. 3 (Color online) Energy range and flux obtained from XAFS stations in the Photon Factory.

新たな利用研究者を開拓することで、物質研究のツールとして定着し、多くの報分が出版され、現在に至っている。

4. Quick scan XAFS と dispersive XAFS

XAFS は step-scan を基本としてエネルギーの掃引を行ってきたが、機械的な掃引には十分程度の時間を要し、変化する事象を追跡するには限界があった。松下らは全スペクトル領域を同時に測定する dispersive XAFS (DXAFS) という方法を開発し、時分割実験への道を拓いた⁹⁾。光源から入射した白色 X 線をポリクロメーターにより、集光・波長分散し、集光点に置いた試料の XAFS スペクトルを透過法で測定する方法であり、溶液反応や触媒反応などの時分割実験に使用されてきた。特に触媒反応の基礎を理解するために、昇温・反応ガス流通下での実験は多数行われ、触媒の焼成過程を追跡した TPR、自動車排ガス処理用の CeO₂-ZrO₂ (CZ) に担持した Pt 触媒の酸素吸脱着による担体の化学状態の変化等を明らかにした。

Multi-bunch 運転されている場合、時間分解能は光子束と検出系の処理速度で決まるが、single-bunch 運転されていて、次の bunch が来る前に信号を読み出せると、bunch 長の時間 (100 ps 程度) の観測出来る。PF-AR に建設した NW2A はアンジュレーターを光源とし、bunch 間隔が 1.3 μs あるため、最短 1 μs で信号を読み出せる一次元検出器 XSTRIP と組み合わせることで、Fig. 4 に示すように単バンチでの非破壊計測も可能となり、更なる発展が進められている。

光源性能の向上、集光光学系の発達により、より短時間のデータ蓄積でも十分に高い S/N のスペクトルを得ることが可能になり、一点毎に分光器を停止させずに (on the fly) XAFS を測定する quick XAFS (QXAFS) が導入されてきた。制御ソフトを修正することで、従来のビームラ

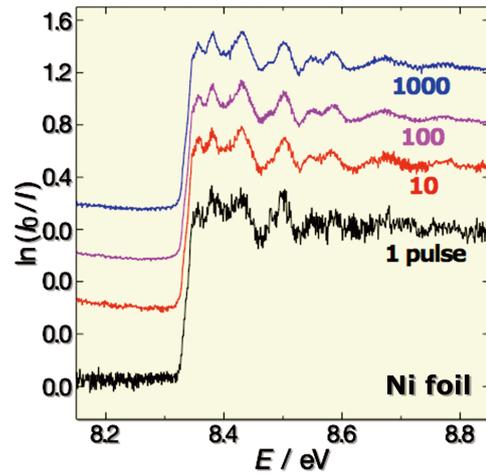


Fig. 4 (Color online) An example of DXAFS spectrum using single bunch operation at PF-AR.

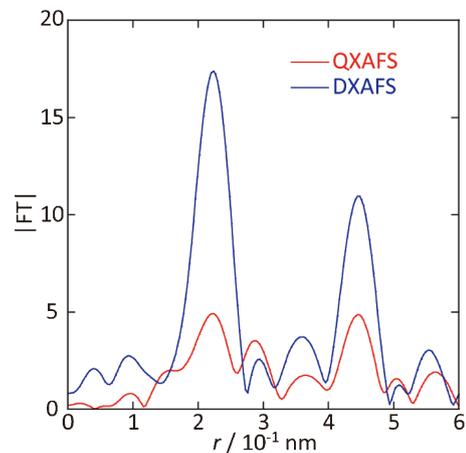


Fig. 5 (Color online) Simulation of radial structure function when Fe is oxidized to FeO during the measurement of a XAFS spectrum.

イン光学系、検出系を使えるため、世界中で多用され、dispersive XAFS に匹敵する時間分解能を示している。

DXAFS, QXAFS とともに一スペクトルを測定するために必要な時間はほぼ同じであるが、時間分解能の扱いには注意を要する。例えば、スペクトル測定中に赤が青に変わる反応を追跡していると、DXAFS では時間平均の紫色になるが、QXAFS ではスペクトルの最初は赤、最後は青で、その間赤青の割合が一点毎に変化していることになり、実在しない試料のスペクトルを与える恐れがある。一スペクトル測定中に Fe が FeO に酸化するという極端な例の XAFS をシミュレーションで求め解析した例を Fig. 5 に示す。当たり前のことではあるが、掃引型の時分割測定をする場合には注意が必要である。

5. 共同利用と政策

Small science 分野では、身近にある実験装置を使って

研究することが普通であったが、実験装置の複雑化・大型化に伴い、組織内での共同利用や更には全国的・国際的な共同利用が進められた。このよう共同利用は大規模な研究を行う形態として高エネルギー物理学（HEP）で始まったが、放射光利用研究でも必然であった。共同研究的性格の強い HEP に対して、個々の研究者の研究目的や手法が異なる放射光の場合は research infrastructure (RI) として位置づける方が適切であろう。実際、user facility として利用制度の整備も進み、“Synchrotron radiation is now just part of the everyday tool kit of many scientists, and is no longer just the frontier research tool for the few”¹⁰⁾と書かれるまでになってきた。

RI は研究力の源であるが、それらの建設・運営には大きな予算を伴うため、各国で RI 整備の、計画的な整備、利用方法を含めた運用、経年後の更新/廃止等を含めた roadmap 策定の重要性が指摘されている¹¹⁾。被曝の線量限度以下に管理し、利用の便を図っていること¹³⁾もこの一環であろう。海外施設では配分されたビームタイムを、granted/awarded beamtime と表現し、成果公開・成果非専有課題を “Scientists awarded public beam time are expected to publish their results …”¹²⁾等と表記している。これは研究費に対して研究成果を社会還元する考えと同じである。近年のスポーツもそうだが、一つの研究成果を生み出すためには一人の研究者の能力、努力だけでなく、それを支え成果に結びつける仕組みがますます重要になってきているように感じられる。行政の役割かもしれないが、効率的に研究成果を高めるためには、海外の研究成果だけでなく、それを支える仕組みも研究し、行政に反映する必要があるだろう。

6. おわりに

私が本当に放射光科学賞を受賞するに値する事をしてきたか自信はないが、利用実験開始時期より PF に奉職し、XAFS 利用研究の発展に多少なりとも貢献でき、また多くの放射光施設で XAFS が更に発展したこと、直接的な研究成果だけではなく研究基盤活動を評価頂けたことは無上の幸せである。多くの高い研究成果を上げた利用者の方々、更に発展させた施設の方々に感謝する。今後とも放射光を使った新しい研究手法が開発され、それらが基盤的研究手法へと発展し、多くの優れた研究成果を創出していく

ことを期待する。

参考文献

- 1) 例えば、「特集：シンクロトロン放射とその応用—フォトン・ファクトリー計画を中心に」、科学、44 巻 10 月号 (1974)、化学の領域、32, 467, 569, 642, 712, 786, 865 (1978), 33, 276 (1979).
- 2) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971). E. A. Stern: Phys. Rev. B **10**, 3027 (1974). F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern: ibid. **11**, 4825 (1975). E. A. Stern, D. E. Sayers and F. W. Lytle: ibid. **11**, 4836 (1975).
- 3) O. Hallonsten: Historical Studies in the Natural Sciences **45**, 217 (2015).
- 4) F. W. Lytle: J. Synchrotron Rad. **6**, 123 (1999).
- 5) 高エネルギー物理分野で November revolution といわれる J/ Ψ 粒子の発見により、運転エネルギーが下げられ、X-ray drought と言われる様に実質的に利用が困難になり、ウィグラー開発のきっかけとなった。
- 6) 討論委員会：触媒 **50**, 224 (2008).
- 7) 野村昌治：PHOTON FACTORY NEWS **18** (3) 65 (2000), **18** (4) 42 (2001).
- 8) M. Nomura and A. Koyama: J. Synchrotron Rad. **6**, 182 (1999). Idem., Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. A **467-468**, 733 (2001).
- 9) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 2223 (1981).
- 10) D. Butler: Nature **387**, 539 (1997).
- 11) OECD Science, Technology and Industry Policy papers No. 91, <https://doi.org/10.1787/7cc876f7-en> (2020).
- 12) <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/UserGuide/Publications> ESRF 以外の施設でも同様の記述が見受けられる。
- 13) 野村昌治：放射光 **32**, 122 (2019).

● 著者紹介 ●



野村昌治

高エネルギー加速器研究機構 名誉教授
E-mail: Masaharu.nomura@kek.jp
専門：XAFS

【略歴】

1982年東京大学大学院理学系研究科修了、同年高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設助手、1989年同助教授、1999年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所教授、2001年同研究主幹、2012年高エネルギー加速器研究機構理事、2018年同名誉教授。