

## X線スペクトロスコーピー分野における近未来の SPring-8 利用研究の展望

### Perspectives of X-ray Spectroscopy Research at SPring-8

X線スペクトロスコーピー研究会  
X-ray Spectroscopy Research Group

高橋嘉夫, 広島大学  
奥村 和, 鳥取大学  
Yosio Takahashi, Hiroshima University  
Kazu Okumura, Tottori University

#### はじめに

X線スペクトロスコーピー研究会は、X線吸収微細構造法（XAFS法）および蛍光X線法（XRF法）を主要な手段としている研究者のグループであり、本項もXAFS法及びXRFの利用研究の立場から、近未来のSPring-8利用研究を展望したい。XAFSやXRFの最大の特徴は、利用される研究分野が多岐に渡っている点にあり、固体物性、基礎化学、触媒科学、材料科学、生命科学、ナノ技術、地球科学、環境科学などに幅広く応用されている。一方、このような成熟した手法では、手法開発よりも応用研究に重点があるため、X線スペクトロスコーピー分析そのものはルーチン的な手法となり、より高度な分析法が開発されても、それを知らずに各々の研究に取り組んでいる場合も少なくない。したがって更なる研究の発展を促す上で、各分野での最先端の手法を多くの研究者に広く知らせ、新たな応用研究を開拓することが重要である。本項では、X線スペクトロスコーピーの様々な研究分野から、触媒化学、材料・デバイス科学、環境化学における最先端の技術を紹介しながら、近未来の利用研究を展望する。

#### 1. 触媒化学への展開 ～時間分解測定を中心に～

従来の固体触媒のXAFSの測定は、触媒反応後に試料をクエンチした状態で測定する手法が用いられてきたが、実際の触媒が機能する環境は、気相・液相・気液固三相など多岐にわたるため、近年では*in situ* またはオペランド測定と呼ばれる「その場観察」が主流となりつつある。このような触媒の「その場観察」は*in situ* セルとQuick XAFS (QXAFS) 法やDispersive XAFS (DXAFS) 法といった時間分解測定の手法を組み合わせることで可能となった。こうした時分割XAFS測定法は、触媒の変化が起こる時間スケールに応じた使い分けが必要である。すなわち通常のQXAFS法は簡便な手法であり、秒～分の時間スケールに対応しているが、秒単位以下での測定は困難である。一方、DXAFS法は計測時に分光器の駆動部分がないことから、ミリ秒以下での測定も可能である。しかしながらDXAFS法は分解能が低い・透過法のみ適用可能であるといった問題があり、また、装置のセッティング時間の短縮化・ノイズ除去のさらなる改善が必要である。これらの問題点の一部は、BL40XUで開発されたミリ秒QXAFS法により解決されているが、BL40XUは計測エネルギー領域の制限や多目的BLであるといった問題がある。将来的にはアンジュレーターを光源としたXAFS専用BLにおけるミリ秒QXAFS法の実現によって補完されるであろう。

触媒の XAFS 測定では、試料中の触媒反応をいかに同期させるかが重要であり、時間分解能が短縮されるにつれて、無駄な容積部分の小さなセルや XAFS 測定の時間分解能を上回るガス導入方法の開発が望まれる。また、触媒の「その場観察」には、排ガス処理の設置が不可欠であり、BL01B1, BL14B, BL28B2 などでは既に吸着型の排ガス除外装置の設置がなされている。さらに、水素燃焼による効率的な排ガス処理法や湿式による排ガスの浄化方法も検討されることが期待される。単なる XAFS 法のみならず、X 線回折(XRD)や X 線光電子分光(XPS)といった他の手法との同時測定、およびガスクロマトグラフや質量分析計など、生成物に対する分析機器を常時オンラインで接続することにより、より正確な議論が可能となるであろう。

## 2. 材料・デバイス科学への応用

材料・デバイスの開発は、近年加速度的に高度化が進んでいる。それに伴い、XAFS に対しても従来にない高度な計測手法が、様々な開発分野から要望されている。近年の材料・デバイス開発では、微量ドーパ材、多層膜化（深さ方向傾斜化）、二次元・三次元微細化などによる高性能化が推し進められている。微量ドーパ材に対しては、バルク元素からの強い蛍光 X 線や散乱 X 線により SSD の計数が飽和するため、ドーパ元素に対する XAFS 測定ができない系が出現している。これに対処するため、高い収率の蛍光分光器を用いて目的元素からの蛍光 X 線のみを分離抽出する蛍光分光 XAFS 法が整備されている。蛍光分光器は対象とするエネルギー領域毎に設計されるため、現状の整備品のみでは、計測できるエネルギー領域が限られている。今後、測定対象を拡張すべく蛍光分光器の拡充を進めることが望まれる。多層膜デバイスや深さ方向に傾斜構造をもつデバイスに対しては、nm オーダーの深さ分解能をもつ深さ分解 XAFS 法が最近 SPring-8 で開発された。さらに、深さ分解法とマイクロ・ナノビームとを組み合わせることにより、三次元顕微 XAFS 法を構築し、三次元微細構造をもつデバイスの構造解明を進めることが望まれる。また、DVD に代表される光・電気相変化材の高速反応の解明に対しては、時間分解能：100 ps、空間分解能：1  $\mu\text{m}$  を有する時間・空間分解 XAFS 法が実現されているが、この計測は光学素子・計測機器類の精密なアラインメントが必要であることや、更に 100 nm オーダーの空間分解能を得るには、光源から適切な距離に計測装置を常設できる専用の実験ハッチ、あるいは 1 で述べたミリ秒 QXAFS BL とあわせたビームラインの整備が望まれる。

## 3. 地球化学・環境化学への応用の新展開

地球化学や環境化学においても、特定の元素の化学的な情報を得る上で、XAFS 法や XRF 法が主要な研究手段となってきた。その中で、SPring-8 の最大の特徴は、25 keV 以上の高エネルギー領域での XAFS 測定が高感度で行える点にある。例えば Sb、Sn、Te、I などの元素は、環境化学的あるいは地球化学的に研究されている元素である。これらの元素について、L 吸収端の XAFS を蛍光法により測定しようとした場合、天然試料に普遍的に多量に存在する K や Ca なども励起され、強い蛍光 X 線を発するため、XAFS 分析は困難であったが、SPring-8 を用いることで XAFS を妨害なく測定できる。こうした状況で更なる発展を促す当然の流れは、より高い空間分解能で分析を行うことである。SPring-8 では BL37XU で、高エネルギー領域でのマイクロビーム X 線を用いた  $\mu\text{-XRF-XAFS}$  法の分析が

可能であり、空間分解能はサブミクロンレベルまで到達している。この手法をさらに強力なものとするためには、EXAFS 領域まで質の良い XAFS が得られることも重要な課題である。また同じ試料について透過配置で X 線回折を行うことが汎用になれば、さらに多彩な応用研究を生み出すであろう。その場合、測定試料をスライドガラスなどの支持体のない薄片に加工する技術など、試料周りの工夫がより重要になってくる。

一方で、SPring-8 などの第三世代放射光源の登場により測定可能となった原子番号の大きな元素はいずれも地球化学・環境化学の試料中では微量元素であるが、多くの場合より軽い元素、つまりより地球上に普遍的に存在する元素ほど、地球化学・環境化学的により大きな興味を持たれる。特に炭素や窒素などの軽元素の XAFS 分析が容易に行えた場合、その利用可能性は爆発的に広がると予想される。これまで炭素や窒素の XAFS 分析は主に真空中で行われてきたが、環境試料の場合真空中に導入することで試料の変質が起きる可能性もあり、できれば大気圧下で実験をしたい。このような見地から、例えば Advanced Light Source BL11.0.2 では、マイクロビーム X 線を用い、透過型のセッティングで炭素や窒素の K 端 XAFS の分析を大気圧下 (He パージ) で行っている。これは、Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM) と呼ばれ、バクテリアやエアロゾル中の炭素の分析などに威力を発揮し、多大な成果を挙げている。現在国内の放射光施設で STXM が測定できる施設は存在せず、SPring-8 で STXM が利用できることが望まれる。このように、「より高分解能」で「より高感度」に、という流れがこの分野にとって重要である一方で、「より高エネルギー」に加えて「より低エネルギー」という点も本分野にとって重要であることを強調したい。

## おわりに

SPring-8 では、本項で示したような施設側の尽力により、極めて幅広い分野での利用研究が展開されており、XAFS 法および XRF 法などの X 線スペクトロスコーピーは SPring-8 の利用研究の柱となっている。一方で冒頭に示したように、X 線スペクトロスコーピー分析は、各分野の研究者にとってルーチン的な手法となっているが、実際には SPring-8 の各ビームラインの性能や応用法は日進月歩であり、これらを様々な分野に利用していくことで、大きなブレークスルーが得られる可能性は大きい。SPring-8 では、X 線スペクトロスコーピー研究を行っているビームラインが、BL01B1 (汎用及び Quick XAFS)、BL14B2 (産業利用主体の汎用及び Quick XAFS)、BL28B2 (時分割 XAFS)、BL37XU (マイクロビーム蛍光分析、高輝度光利用 XAFS)、BL39XU (偏光利用 XAFS, 寿命フリー XAFS)、BL40XU (ミリ秒 Quick XAFS) など極めて多岐に渡っており、SPring-8 利用者懇談会ならびに本研究会により、SPring-8 内部スタッフと利用研究者の自由な意見交換により、情報が共有されることが重要である。