こんなことができる放射光 (7)

分析科学分野における放射光結晶学 —微小部分分析, 微量分析の極限にむけて

東京理科大学理学部応用化学科 中井 泉

Izumi NAKAI: Introduction to Synchrotron Radiation X-ray Analysis for Crystallographers

This article gives an overview of several basic synchrotron radiation (SR) X-ray analytical techniques useful for crystallographers for material characterization. They include X-ray fluorescence analysis, X-ray powder diffraction and in plane diffraction analyses, X-ray absorption fine structure analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. Utilization of X-ray microbeam and total reflection optics are two key elements of the techniques. Special attention was paid to show the advantage of the introduction of SR to these techniques and to give a hint of SR experiments for those who have never used SR although they have basic knowledge of the techniques.

1. はじめに

分析科学の分野で広く用いられている機器分析では、試料とエネルギーの相互作用に基づく試料からの応答信号を利用して、試料の属性について情報を得る。このとき用いられるプローブとして圧倒的に多いのは電磁波で、例えば波長の長いほうはNMRのラジオ波から、短いほうはメスbauer分光法のガンマ線まであらゆる波長の電磁波が使われている。その中でも、電磁波にX線を用いる分析法はX線分析と総称される。ちなみに本年はレントゲンがX線を発見してからちょうど110周年記念の年にあたり、X線分析の歴史は長い。X線を試料に照射し、その応答信号を計測することで、試料の元素組成(蛍光X線分析)、化学状態・電子状態(X線吸収微細構造、X線光電子分光法)、結晶構造(X線回折法)などを知ることができる。

X線分析における放射光利用の歴史も長く、わが国では筑波のフォトンファクトリー(PF)の1982年の利用開始と同時にこれらの分析法への応用研究が精力的に推進されている。¹⁾ 今日では、上記の主要なX線分析法は、放射光の専門家による分析法の開発、応用の段階から専門外の人でも試料をもっていけばデータが得られる時代に移行しつつある。一方で、専門家による、マイクロビーム形成技術などの放射光X線分析の要素技術や新しい分析法の開発も進んでおり、分析の可能性が拡大し続けている。²⁾ 分析科学は「いかに微量な元素を分析できるか」、「いかに微小な領域・試料を分析できるか」など、今まで困難とされていた計測を可能にする挑戦を続けている。

本稿は、入門講座であることから上記の背景をうけて、放射光の専門家ではない、今まで放射光を使ったことがない読者に、放射光を使うと従来の光では得られないどのような特徴ある情報が得られるかを紹介する。さらに、初心者の方の参考となるように、筆者の経験をもとにこれらのX線分析で放射光を使うときのポイントを述べる。各分析法の原理的なことは2.で概観して相互関係を明らかにするが、分析法の詳細については既知のこととする。

2. X線でなにがわかるか?

X線と物質の相互作用をまとめたのが図1である。試料にX線を照射すると一部は試料によって吸収され、残りは透過する。試料によるX線の吸収係数(吸光度)のエネ

図1 X線と物質の相互作用。()内は本稿で扱う相互作用を利用する機器分析法の一般的略称。(Interaction of X-ray with sample and the names of the related instrumental analyses in parenthesis.)

ルギー依存性を測定すると、X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)スペクトルが得られ、状態分析および局所構造解析法に広く用いられている。物質が吸収したX線のエネルギーは、図に示すように(光電)吸収か散乱に使われる。光電吸収の結果、光電子が物質から飛び出し、この光電子を利用する分析法が(X線)光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)である。光電子が飛び出した結果、内殻に空位が生じ原子は励起状態になる。その緩和過程で余剰のエネルギーが蛍光X線として放出されるか、ほかの軌道の電子の励起に使われオージェ電子が放出される。前者は蛍光X線分析法(X-ray Fluorescence analysis, XRF)として、後者はオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES)として分析に用いられている。また、電子によってX線が散乱されると、そのエネルギーの一部を電子に与えて、より長い波長のX線が出るコンプトン散乱と、波長が変わらないトムソン散乱が起こる。後者は干渉性散乱であるため、試料が結晶の場合、X線回折分析(X-ray Diffraction analysis, XRD)として広く分析・構造解析に用いられている。一方、コンプトン散乱は物理学では重要な現象であるが、分析科学の分野ではあまり使われていない。これらのX線分析は、もともと実験室系のX線源を使って測定がなされていたもので、いずれも市販の装置があるが、以下に述べるようにすべて放射光を光源とすることができる。

3. 放射光を使うメリット

X線分析のX線源に放射光を使うことで、どのような特徴ある分析が可能となるかを、本シリーズの第1回の講座で紹介されている放射光の特徴と関連づけて解説する。

1) 高輝度である

輝度とは単位面積・立体角・時間・エネルギー当たりで表した光子数で、一般に光の強さ、明るさの尺度となる。実験室系のX線源は発散光で、光源と試料距離が離れると単位立体角当たりの光子数は著しく減衰する。したがって、試料がミクロンレベルの微小試料の分析には、高輝度な放射光は大変有利である。試料に照射される励起光の強度が強くなると、応答信号である蛍光X線、回折X線、光電子などの放出量が増える。したがって、分析の立場からはより小さな試料の分析ができ、より微量成分の分析ができるようになる。また短時間で測定ができるので、時分割測定が可能となる。例えば、XAFSではQEXAFS(Quick-EXAFS)法やDEXAFS(Dispersive EXAFS)法を使うと、スペクトル全体をms~nsのオーダーで一度に測定できるので早い反応の追跡が可能である。³⁾

2) 白色光である

放射光は白色(連続)光であることから、分析に用いるときはほとんどの場合モノクロメータや回折格子で単色化して用いる。まれに、そのまま白色光を用いることがあ

るが、SPring-8のアンジュレーター放射光などでは集光すると金属でも溶けるほどの大フラックスのため試料破壊が問題となる。

エネルギーに対するX線の強度分布がなめらかであるため、X線吸収スペクトルの測定のように、試料からの応答信号のエネルギー依存性を測定するのに有用でありXAFS測定のための優れた光源になる。エネルギー可変であることを利用して、蛍光X線分析では励起効率の高い波長を選択できる。X線回折では、異常分散の効果を積極的に利用できる。高エネルギーのX線ほど試料に深く進入するので、XPSなどではエネルギーを変えると深さ方向の情報も得られる。

3) 平行光で指向性がよい

X線管球からのX線は発散光であるが、放射光は平行でSPring-8の放射光は100 m進んでも数mm程度しか広がらない。したがって全反射ミラーを使って効率良く集光することができ、マイクロビームを使った分析に適している。蛍光X線分析では細胞内の分析など微小領域や、任意の場所の二次元分析が可能となる。

4) X線は非破壊である

放射光に限らないX線の性質であるが、指向性の高い放射光の特性を活かした非破壊分析ができる。特に硬X線領域は大気中で分析ができることは分析科学的には重要で、動植物試料の生きたままの測定ができる。また、X線は透過性がよいので、試料内部の情報も得られ、反応容器内、高温高压下の試料、熔融状態の試料、炎の中の試料の分析など、非接触での*in situ*分析が可能となる。実験室系のX線発生装置から発生するX線も積分したフラックス(光子数)は大きく、波長分散の蛍光X線分析装置でセラミックスなどに照射すると変色することが多い。ところが、放射光を2結晶モノクロメータできわめて狭いエネルギーに単色化して用いると、フラックスとして小さくほとんど損傷は問題がない。

5) 偏光している

通常の放射光は、水平偏光している。蛍光X線分析では、偏光面内でX線に対して90度方向に検出器を置くと散乱が最も小さくなるので、高S/B比の分析が可能となる。単結晶試料のXAFS分析などでは、相互作用の異方性を利用して分子の配向などの立体構造の情報が得られる。ダイヤモンド偏光子の利用などで、偏光方向を変えたり円偏光の利用などが自由にできるので、試料のさまざまな異方性の情報や、反応、応答の異方性を利用することができる。

6) 高エネルギーX線が利用できる

SPring-8の放射光では300 keVまでの高エネルギーX線が利用できる。蛍光X線分析では、ウランまでのすべての元素のK線励起分析が可能である。高エネルギーX線は試料透過性が良いので、X線回折では超高压下の試料、容器内部の分析ができる。また、エwald球の半径が大

きくなるので、広い逆空間の情報が得られる。

7) 複合化

いろいろな電磁波が分析のプロープに使われているが、物質の属性として最も基本的で重要な情報である化学組成 (XRF)、構造 (XRD, XAFS)、化学状態 (XAFS)、内部組織 (X 線透過像) のすべてについて情報が得られるのは X 線のみである。最近の放射光 X 線分析では、このような X 線の特色を利用して、種々の分析法を複合化して 1 つの試料から多次元の情報を得ることが試みられている。例えば、マイクロビームによる蛍光 X 線分析、蛍光 XAFS、X 線回折の同時測定により、試料の微小部の複合的情報を一度の分析で得ることができる。

以下では、まず 4. で、各分析法に共通する微小部分分析、微量分析のための要素技術と基本的な考え方を説明する。次に 5. で、これらの技術の応用を含めて、放射光を使うとこんなことができるという事例を通して各分析法の特徴を紹介する。

4. 微小部分分析、微量分析の考え方と要素技術

4.1 S/B 比をいかに上げるか

上述のように試料からの応答信号の強度は、入射 X 線の強度に比例するので、試料の絶対量が少なくなると、例えば微小結晶に対して高輝度放射光を用いるメリットは大きい。ただし、照射 X 線の強度が増えるとバックグラウンド (BG) も増えるので、微量成分分析は BG をいかに下げることが課題となる。まず基本的なこととして、放射光の波長可変性を活かして励起効率の高いエネルギーの X 線を試料に照射し、かつエネルギー幅の小さな単色 X 線を使うことで、信号/バックグラウンド (S/B) 比が大きくなる。

4.1.1 対象試料と対象元素の制約

例えばウエットな生体試料を蛍光 X 線分析で分析すると、いくら放射光が強くなってもマトリックスの軽元素からの散乱による BG が上昇し、放射光を使っても ppm レベル以下の微量成分の分析は難しい。このように、蛍光 X 線分析は高濃度マトリックス中の微量成分の分析のほうが、微小試料の主成分の分析よりはるかに難しい。また、生体試料は軽元素が主成分であるため、コンプトン散乱の影響も受けやすい。蛍光 X 線の励起効率は、軽元素に対しては低くオージェ電子の発生が支配的となるため、軽元素の微量分析は難しい。一般に重元素は高感度で分析できるが、重元素を励起するのに用いる X 線のエネルギーが数十 keV を超えると、コンプトン散乱の影響が大きくなることから適切なエネルギーで励起することが必要である。

4.1.2 試料の保持方法

微小試料の分析では、試料の保持材料による BG の増大が無視できなくなるので、試料をどう保持するかが問題となる。試料を真空中に浮かせて保持できればベストであるがそれは困難である。通常は、試料を厚さ数 μm という

きわめて薄い高分子フィルムにのせたり、直径数 μm のガラスキャピラリーで保持することは有効である。ただし保持材の成分元素による妨害も考える必要がある。励起光の空気による散乱の BG を抑えるために、真空チャンバーを利用することは重要である。また、試料サイズレベルのマイクロビームと組み合わせ、試料にのみ X 線が照射するようにすれば、信号強度は著しく増大する。試料の厚みを薄くすることも有効で、筆島らは毛髪を 40 μm 厚に削り 2.2 $\times$ 2.2 mm^2 の 20 keV の X 線で励起して Cr, Mn から Ga, As までの 10 元素で 1 ppm の検出下限を実現した。絶対量で 1 ppm は 140×10^{-18} g であり、アトグラムレベル (1 ag = 10^{-18} g) の分析が実現している。⁴⁾

4.1.3 全反射の利用

平板試料であれば、散乱による BG を下げて S/B 比を高めるには、励起 X 線を全反射させて散乱光が検出器に入らないようにすることが非常に有効である。試料すれすれに X 線を入射させることにより、広い面積を励起することによる信号強度の増大の効果も大きい。後述するように、全反射を利用すると in plane 回折や XAFS 測定で 1 分子レベルの厚みしかないナノシートから十分な信号強度が得られる。単に信号強度を上げるという点では、X 線の斜入射により試料の広い面積を照射することも有効である。

4.2 マイクロビームの利用

4.2.1 X 線の集光

マイクロビームの形成と利用は日進月歩で進歩している放射光技術の 1 つである。集光ビームの輝度は光源の輝度で決まるので、第 3 世代放射光の挿入光源からの高輝度光は X 線の集光に適している。^{5),6)} 硬 X 線領域の集光素子としては、回折効果を利用するフレネルゾーンプレート (FZP) と、全反射を利用して反射集光する (非) 球面ミラー 2 つを図 2a のように交差させて配置する Kirkpatrick-Baez (K-B) ミラーが広く用いられている。⁷⁾ FZP は波長を変えると集光点に変化する欠点があるが、幅広いエネルギーの X 線に対して比較的容易に集光できる。一方、エネルギーを変化させる μ -XAFS 測定などでは K-B ミラーが適している。最近では、SPring-8 の 1 km の長尺ビームラインのコヒーレントな放射光と K-B ミラーを組み合わせ 15 keV の硬 X 線領域で数十 nm レベルのマイクロビーム (図 2b) による蛍光 X 線分析ができるようになっている。⁸⁾

4.2.2 試料調製法

X 線は試料透過性が良いことから、マイクロビーム分析ではビームサイズと同レベルの厚みの試料を準備しないと、厚み方向の情報が重なって得られるので好ましくない。ところが、通常の固体でサブミクロンレベルの厚みの試料を作り出すことは容易ではない。生体試料の場合、顕微鏡観察では樹脂包埋なども用いられるが、組成が変化し、樹脂による散乱の影響も深刻であるので適していない。できるだけ、状態を変化させないという点では凍結ミ

図2 SPring-8におけるナノビーム集光光学系 (a) K-Bミラーの配置 (b) ビームプロファイル (水平方向).⁷⁾ (X-ray nanobeam fabricated by the K-B mirror focusing optics at SPring-8. (a) arrangement of the K-B mirror (b) beam profile in horizontal direction.)

クロトームの利用が有用である。また、もともと厚みの薄い試料を用いれば問題ないことから、生体細胞はこの研究のターゲットとして適しており、細胞内微量元素の分析が広く行われるようになってきた。

材料系の試料では、厚さを薄くしないと観察できない透過型電子顕微鏡における試料調製の問題と類似していることから、電子顕微鏡用試料調製技術が役立つ。試料がビーム照射に対して安定であるときは、イオンビームにより研磨するFIB (Focused Ion Beam) などの利用が有効である。試料の分析点が見えないと測定場所を決めることができないので、最近の進歩が著しいデジタルマイクロスコプの利用は不可欠となるであろう。今後、ナノマテリアルなどへの応用も考えると、低真空SEM (Scanning Electron Microscope) との組み合わせも検討する必要がある。また、サブミクロンレベルの試料の取扱いが必要という点では、マイクロマニピレーション技術の開発・導入も必要となってくるであろう。

5. 放射光X線分析の実際

5.1 蛍光X線分析

放射光の利用が最も効果的な分析法である。以下に紹介する現在用いられている分析技術の基となる手法のほ

とんどすべてがPFのBL4AにおいてIida & Goshi (1991)らのグループにより開発されている。^{8),9)}

5.1.1 選択励起法

蛍光X線の励起効率には、目的元素の吸収端のエネルギーよりやや高エネルギー側が最も高いので効率の良いエネルギーを選択することが重要である。また、分析の妨害となる元素の励起を抑えて目的成分のみ励起することもできる。例えば、AsのK α 線 (10.532 keV) とPbのL α_1 線 (10.552 keV) はエネルギーが重なってスペクトル上で分離することは難しい。ところがヒ素のK吸収端のエネルギーは11.865 keV、PbのL $_{III}$ 端は13.041 keVと後者のほうが高いので、13.041 keVより低いエネルギーのX線で励起すれば、Pbの蛍光X線は発生せず妨害がなくなる。このような方法を選択励起と呼ぶ。

同様に、同一元素でも2価と3価のように酸化状態が異なると、吸収端のエネルギーがケミカルシフトする。そこで、そのわずかな違いを利用して励起効率の異なる2つのエネルギーで蛍光X線イメージング (二次元分析) を行い、両者の差をとることで、2価と3価を区別した二次元分布を得ることが可能となる。この方法を、選択励起X線発光分光法 (Selectively Induced X-ray Emission Spectroscopy, SIXES) という。¹⁰⁾

5.1.2 波長分散と全反射蛍光X線分析

放射光は平行光のため全反射法と組み合わせるときわめて高感度な分析ができる。X線を全反射させるためには、シリコンウエハーのような光学的に平滑な平板試料もしくは、平滑試料板の上に溶液化した試料を μ lレベルの痕跡量滴下して乾燥させて用いる。励起X線は試料板で全反射され検出器に入らないので蛍光X線を効率良く検出できる。物質・材料研究機構の桜井健次らのグループは、SPring-8の超高輝度光を使い、全反射法と小型結晶分光器を用いる波長分散法を組み合わせることにより、検出限界の記録を更新した。すなわち、0.1 μ lという極微量の液滴試料をシリコン基板に滴下し、濃度換算では3.1 ppt、絶対量では0.31 fg (1 fg = 10^{-15} g) のNiの検出に成功し、全反射蛍光X線分析のチャンピオンデータとなっている。¹¹⁾

第2世代放射光では、蛍光X線による微量分析では単色X線とエネルギー分解能をもつ半導体検出器との組み合わせが主流で、分光結晶で分光する波長分散法は単色化した放射光の強度不足からほとんど行われていない。第3世代のアンジュレーターからの桁違いに高輝度な放射光を使うと、エネルギー分解能の格段に良い波長分散法の利用が分析の感度向上に大きく寄与する。図3は、リンゴおよびトマトの葉を乾燥したNIST (National Institute of Standards and Technology) 標準試料をSPring-8のBL 40Bで波長分散法で分析したスペクトルである。高分解能なスペクトルが得られ、複雑な組成の微量成分でもppbレベルの分析が可能となり、蛍光X線分析の新たな可能性を開いている。¹²⁾

図3 波長分散型蛍光X線分析により測定した植物標準試料のスペクトル。¹²⁾ (WD-XRF spectra of NIST SRM1515 and 1573a : trace metals in plants ; 1sec/point, total data points = 1050.)

5.1.3 μ -XRF

蛍光X線分析はマイクロビームとの組み合わせが大変有効である。PF BL-4Aでは、K-Bミラーで集光した5 μ mレベルのビームを使った蛍光X線分析をルーチ的にこなせるシステムが10年以上前から世界に先駆けて実現している。¹³⁾ SPring-8では、アンジュレーターからの高輝度光と組み合わせることにより、BL37XUで1 μ mレベルの分析が行えるようになった。⁵⁾ 特に高エネルギー放射光を使うことから、従来は困難であったCdの分析が容易にできる。一例として、カラー図版1は、Cdを蓄積するハクサンハタザオという植物の葉の表面に存在する毛状の器官(トライコーム)という組織の基部におけるCdの細胞レベルの蛍光X線二次元イメージングの結果である。¹⁴⁾ 重金属を特異的に濃集する植物を、重金属で汚染した土壌に植えて重金属を除去する技術(ファイトレメディエーション)への応用が注目を集めている。エネルギー分散蛍光X線測定では、複数の元素を同時測定できることから、元素分布の相関をみることもできるので有用である。

5.1.4 高エネルギー蛍光X線分析

PFにおける蛍光X線分析では通常20 keV程度までのエネルギー領域の蛍光X線スペクトルを用いているので、Rhより原子番号の大きな元素は、L線で分析することになる。ところが、L線は主要なものだけでも α , β_1 , β_2 , γ と1元素につき4つの蛍光X線がありスペクトルが複雑となる。さらに、CaやFeなど天然に広く存在する軽元素のK線が重元素のL線のスペクトル領域と複雑に重なっているため、従来の低エネルギーX線を用いては、微量重元素を分析することは難しかった。一方、Uまでのすべての元素のL線はすべて20 keV以下に出現するので、20 keV以上のスペクトル領域でK線を使って重元素を分析すると、L線との重なりがないため感度良く分析できる。116 keVのX線を用いればすべての重元素をK線で分析でき、従来の放射化分析に匹敵する感度をもって

図4 閃ウラン鉱の高エネルギー蛍光X線スペクトル(116 keV励起)。¹⁷⁾ (XRF spectrum of uraninite excited by 116 keV X-rays.)

いる。このような高エネルギー蛍光X線分析は和歌山毒カレー事件の鑑定で、SPring-8の116 keVのX線が用いられたのが始まりである。¹⁵⁾ 図4は閃ウラン鉱に116 keVのX線を照射して得られたスペクトルで、U, Thをはじめ希土類元素のCe, Nd, Sm, Gd, DyなどのK線のピークがきれいに分離してスペクトル上に検出されている。岩石標準資料を使って求めた本法の検出限界は、Wで0.1 ppmで絶対量では10 pg (ピコグラム, 1 pg = 10^{-12} g)である。微量の重元素を高感度に分析できることから、大きな環境負荷のあるCd, Hg, Uなど重元素や、相互分離の難しい一連の希土類元素の分析に適している。集光素子により、75 keVのX線も1 μ mに集光できることから、微小部のXRFとXANES分析も可能になっている。⁵⁾ 今後、考古学試料、¹⁶⁾ 地球科学試料、鑑識試料、機能性材料などの分析に広く応用されることが期待される。¹⁷⁾

5.2 X線回折分析

単結晶X線構造解析における放射光の利用は、今後本

講座でとりあげられるのでここでは触れない。分析手段としては、粉末回折法が材料評価などに広く用いられ産業利用にも適している。粉末回折では三次元の回折データが一次元に集約されるためピークの重なりが多く、いかに半値幅の狭い高分解能の回折パターンを、いかに少ない試料から得られるかが測定のポイントとなり、放射光の利用が最適な分析法の1つである。

5.2.1 IPを用いた粉末X線回折

少ない試料で迅速に測定するには、ゴニオメータよりも、キャピラリーとイメージングプレート (IP) を組み合わせたデバイシェラー型の光学系が有利である。SPring-8のBL02B2に設置されている、大型デバイシェラーカメラは、大変使いやすい装置である。¹⁸⁾ 前置ミラーで目的のエネルギーより高いエネルギーのX線をカットすることで、高調波の問題を解決している。0.1 mmφ程度のキャピラリーの中に試料を充填し、試料を回転しながら測定する。キャピラリーを用いると、極少量で測定できるとともに温度変化も容易である。回折データはIPに記録され、カメラ半径は287 mmである。幅10 mmのスリットを200×400 mmのIPの前に設置することで、20本の粉末回折パターン (1本のパターンは10×400 mmに記録される) を1枚のIPに連続して記録することができ、後述するように温度変化の測定などではIPを出し入れせずに測定できるので効率が良い。25 keV (0.5 Å) 程度の高エネルギーX線を利用することから、広い逆空間のデータを収集することができ、かつ試料によるX線の吸収の影響が少なく、希土類や鉛などの重元素を含む物質の回折データも精度良く収集することができる。

試料調製のポイントは、試料粒径が粗いと回折強度が一樣にならず、正しい回折強度を得ることができないという点である。通常は、アルコールなどと攪拌し、分散させ、一定の時間で沈降したフラクションのみを集めることで、ほぼ粒径のそろった微粒子のみを選別することができる。

一例として、コバルト酸化物として初めて超伝導が観測されて注目された水和した $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.35$, $y \approx 1.3$) の構造解析について紹介する。¹⁹⁾ 超伝導の起源を調べるには正確な結晶構造を知ることが不可欠であるが、本物質では CoO_2 層間のナトリウムイオンと水分子は不規則に配置しており、実験室系における粉末X線回折では詳細な構造の決定が困難であった。また、一般に超伝導転移は構造相転移を伴うものではないが、この化合物においては層間のゲスト種が可動であるため、低温下においてゲスト種の規則配列、ならびにそれに伴う超構造の出現や対称性の低下が生じる可能性が考えられた。そこで、放射光を用いて超伝導状態に近い低温までの構造を詳細に検討した。

回折実験は、BL02B2ビームラインを用いて行い、層間水の脱離などを防ぐためにシリカ製キャピラリーに封入した試料を用いた。試料を12.5 Kに冷却し、室温まで、段階

図5 ガンドルフィカメラで測定した惑星間塵の粉末回折パターン。²⁰⁾ (Powder diffraction pattern of interplanetary dust particle.)

的に温度を上げて測定した。この温度範囲では新たな回折線は出現せず、超構造の形成、結晶性の低下は観測されなかった。12.5 Kにおけるリートベルト解析の結果をカラー図版2に示すが、格子定数とR値より高い精度で解析ができていたことがわかる。高分解能であることから高精度の回折強度データが得られるため、MEM (Maximum Entropy Method) の解析にも適しており、実験室系のデータでは困難であったNa原子の位置を統計的に占有するヒドロキソニウムイオンや水分子の位置まで、精度良く求めることに成功した。これら一連の測定を24時間のビームタイムの中で行うことができた。

5.2.2 ガンドルフィカメラを用いる微小試料の回折

ガンドルフィカメラは、カラー図版3に示すように χ , Φ の2軸を中心に回転することにより、100 μm 以下の単結晶試料でも回折パターンが得られる回折カメラである。カメラ内を真空にし回折データはIPに記録する。放射光と組み合わせることで、より微小な試料の回折データが測定できることが期待された。九州大学の中村智樹氏、中牟田義博氏、寺田靖子氏らと30 μm の極微小試料しか得られない宇宙塵の回折データの測定に応用したところ、きわめて有効であることが確認できた。²⁰⁾ 放射光を利用すると10 μm の微粒子1粒あれば回折データを収集できるので、その応用範囲は広いが、その有用性がまだそれほど認知されていないのは残念である。試料サイズが30 μm あれば数分で回折データを測定できる。PF BL3Aにおいて中村らによって測定された微小宇宙塵の回折パターンを図5に示す。図に示すように構成鉱物を容易に同定できた。単結晶構造解析の試料をそのまま、ガンドルフィカメラに付け替えるだけで粉末回折データが得られる。不純物結晶の付着や、多形があるときの相同定は、粉末法で行ったほうが容易である。リートベルト解析による構造解析も可能である。²¹⁾ SPring-8のBL37XUには、ルーチン測定が可能なシステムが現在整備されつつあるので、ぜひ活用していただきたい。

5.2.3 In plane 回折

近年、多くの電子材料で薄膜の重要性が増している。薄膜の回折法による評価技術として、従来はRHEED

カラー図版1 ハクサンハタザオのトライコームの基部の μ -XRF イメージング. ビームサイズ 3 μ m, 励起エネルギー 37 keV, 測定時間 0.5 sec/point.¹⁴⁾ (μ -XRF imaging of Cd in plant root (beam size 3 μ m) excited at 37 keV.)

カラー図版3 ガンドルフィカメラの構造と2つの回転軸. (Gandolfi camera with two rotation axis.)

カラー図版2 12.5 Kにおける $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.35$, $y \approx 1.3$) の構造パラメータとリートベルト解析パターン.¹⁹⁾ (Rietveld pattern and structure parameters of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.35$, $y \approx 1.3$) at 12.5 K.)

カラー図版4 PFに導入したインプレーン回折計.²²⁾ (In plane diffractometer installed at photon factory.)

カラー図版5 隕鉄のケミカルイメージングと nano-XAFS.²⁹⁾ (Chemical imaging and nano-XAFS of Fe and Ni in iron meteorite.)

図6 チタニアナノシートの加熱変化.²²⁾ (In plane diffraction pattern of titania nanosheet as a function of temperature.) (a) 多層膜 (b) ナノシート.

(Reflection High Energy Electron Diffraction) などの電子線が利用されていたが精度は低い。In plane 回折は、測定する格子面の法線が、薄膜の面に平行な面からの回折情報を得る手法で、カラー図版4に示すように薄膜試料にすれすれの角度でX線を入射して、回折を起こさせる。²²⁾ 放射光を使ってIn plane回折を行うと短時間に高精度の構造情報が得られる。

・応用例

筆者らは、理学電機のIn plane回折計を放射光用に改造し、PFのBL3Aに導入して、ナノシートの構造研究に用いている(カラー図版4)。一例としてレピドクロサイト型層状チタン酸化物 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\square$: vacancy)の結晶構造の基本ユニットの一層を剥離して得られたチタニアナノシートの解析結果を紹介する。ナノシートは1 nm以下の厚みと μm サイズの大きさをもった二次元ナノ物質で、強い光吸収などの特異な物性を示す。きわめて薄いことから従来法では分析が困難であるため、剥離による局所構造の変化、加熱・UV照射による構造変化については不明であった。ここではチタニアナノシートの高温加熱挙動についての解析結果を紹介する。^{22), 23)}

チタニアナノシートを10層積層した多層膜を加熱すると図6aに示すように、アナターゼが400℃で出現し、ルチルもすでに現れ始めている。一方、図6bに示すように、チタニアナノシート単層膜では700℃まで加熱(1 hr保持)しても構造は変わらない。さらに800℃まで加熱すると、アナターゼとナノシートの混相になり、900℃でアナターゼに変化し、ルチルも出現し始めることがわかった。このとき、In plane方向にアナターゼの200反射しか観測されないことから生成しているアナターゼはc軸配向していることが明らかとなった。ナノシート単層膜では、三次元構造をもたないシート1層のみの構造であるから、層の上下に相転移に必要な原子がないので、相転移にはよ

り高温が必要であるためと理解できる。全反射条件で測定を行うため1分子層の試料からも十分な回折データが得られた。実験室系では8時間かかる試料の測定が1時間で、しかも格段に高分解能のデータが得られる利点は大きい。

5.3 XAFS

XAFSは、もともと局所構造解析法として活用されているが、分析科学の立場からは、状態分析法としても大変有用な手段である。状態分析は、一般の組成分析に対して、元素の酸化数、電子状態、配位構造などの原子の存在状態を明らかにする手法である。XAFSは以下の特徴ある状態分析ができる。

1. 固体、液体、気体と試料の状態を問わない。
2. 混合物の中の特定の元素に着目した分析が可能で元素選択性が高い。
- さらに放射光を光源とすると、
3. X線の光路に試料を置くだけで非接触、無侵襲でin situ測定が可能である。
4. 蛍光法で測定すると、
 - 1) ppmレベルの元素の状態分析ができる。
 - 2) 生体試料のin vivo非破壊測定ができる。
 - 3) マイクロビームと組み合わせると組織情報と対応した状態分析が可能。
 - 4) 全反射法と組み合わせると表面1分子層の構造解析ができる。
5. LiとLiより原子番号の大きなすべての元素を対象とすることができる。

状態分析法として蛍光法を用いる意義は大きい。試料にX線をあてて蛍光X線を測定できればよいので、試料の形状、状態を選ばない。多様な状態の試料が分析でき、例えば2000℃の炎の中の孤立原子のXANES測定なども可能であった。以下に実例を通してその利点と測定のポイントを紹介する。

5.3.1 in vivo測定

生体試料ではin vivo測定できる意義は大きい。生体内の酸化還元状態は、生きた状態と死んだ状態では変化する可能性があるからである。エラコというバナジウムを蓄積する生物のバナジウムの蛍光XAFSスペクトルを生きたまま測定すると、バナジウムは3価であったが、死んだ試料では4価に酸化されていた。²⁴⁾ ヒ素やカドミウムを蓄積するファイトレメディエーション植物についてのXAFS測定では、鉢植えの試料をそのままビームラインに持ち込み測定を行っている。²⁵⁾ また、凍結マイクロトームによる超薄切片をつくり、マイクロビームと組み合わせることにより、細胞レベルでヒ素の状態分析ができる。XANES測定により、細胞内酸化還元反応の追跡などが可能になることから、今後、生物医学利用において多くの応用が可能であろう。

5.3.2 in situ測定²⁶⁾

透過法で良質なXAFSスペクトルを測定できる要件と

図7 透過XAFS測定のための *in situ* セルの構成。²⁶⁾ (A schematic illustration of the construction of the *in situ* cell for the transmission XAFS measurements.)

しては、1) 試料が均一かつ適切な厚みをもつこと、2) 試料以外の物質による吸収が二次元的に均一で、かつX線強度の減衰が数十%以下であることが挙げられる。一例として、リチウムイオン二次電池を充放電しながら、セルの中の電極の状態変化を *in situ* で測定する例を紹介する。図7のようなセルを作製すると、上記要件は比較的容易にクリアできる。電池材料では、Al箔のベースに正極材料を所定の厚みに均一に塗膜することは容易である。正極材料と混ぜるバインダーであるテフロン、アセチレンブラックなどは、X線をあまり吸収しない有機物や炭素材料であるのでほとんど問題とならない。また、負極に使う金属LiもX線をほとんど吸収しない。窓材にはX線に対する透過性の良いカプトン膜を用いることができる。このセルを組み立て、充放電装置と接続し任意の条件で充放電後、装置からはずしてX線の光路にセットすればよい。この方法で、通常の透過法とまったく遜色のない、きわめて良質のデータを測定することができた。

・固溶体の解析²⁶⁾

LiCoO₂とLiNiO₂は同一の結晶構造をもつが、XAFS解析を行うとCoとNiでその局所構造が大きく異なっていることが明らかになっている。平均構造を見る回折法では、このような違いは通常の方法では検知できない。さて、ではもし両者の固溶体をリチウム電池の正極に用いて、充電によりLiを引き抜いたら、CoとNiどちらが先に酸化されるだろうか？ XAFSの優れた点は、固溶体のそれぞれの元素について独立した知見が得られる点である。ただし、CoとNiは吸収端が隣り合うため、CoのEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 振動の途中にNiの吸収端がのってくるので、Coについては、EXAFS振動は限られた範囲までしか測定できない。またNiのEXAFS振動は、Coの振動の影響を若干受けるため、それぞれ解析の精度は低下することは避けられない。

図8に示すようにLi_{1-x}(Ni_{0.5}Co_{0.5})O₂におけるxの増加、すなわちLiの引き抜きとともに、Niの吸収端は高エネルギー側に明瞭にシフトし、x = 0.5でシフトがとまる。それに

図8 Li_{1-x}(Ni_{0.5}Co_{0.5})O₂からLiを引き抜いたときのNi-KおよびCo-K吸収端のXANESスペクトルの変化。²⁶⁾ (Ni K-edge (a) and Co K-edge (b) XANES spectra of Li_{1-x}(Ni_{0.5}Co_{0.5})O₂ as a function of x.)

対してCoはxの増加とともに、ゆっくりとシフトしx = 0.8までシフトし続ける。この現象は、充電によりまずNiの3価から4価への酸化が進行し、Coの4価への酸化が遅れて進行し、Niはx = 0.5ですでに酸化が完了し、そのあとはCoのみが酸化するというを示している。このように元素選択性の高い分析が可能である。

5.3.3 全反射蛍光XAFS

薄膜試料のXAFS測定では、全反射蛍光XAFSが有効である。図9にPF BL-12Cにおける測定システムの模式図を示す。蛍光X線は19素子のGe半導体検出器を用いて測定する。このような多素子検出器は微弱な蛍光X線の信号を、広い立体角で測定できる。さらに、放射光を使うと偏光特性を活かした蛍光XAFSスペクトルを得ることができる。図9に示すように、偏光XAFSの測定では、偏光ベクトルと薄膜試料が平行(s偏光)または垂直(p偏光)になるように配置し、薄膜試料を全反射ステージに設置する。偏光XAFSスペクトルを解析すれば、*in plane*回折でも得ることのできない表面に対して法線方向の情報が優位に得られ、s偏光と組み合わせで解析することによって、三次元的構造情報を得ることが可能となる。実際の測定では、はじめに試料平面とX線の中心をあわせる半

図9 PF BL-12Cにおける19素子SSDを用いた全反射偏光蛍光XAFS測定システム.^{22),23)} (Polarized XAFS measurement utilizing total reflection geometry at PF BL-12C.)

図10 チタニアナノシートのXANESスペクトルの加熱変化.^{22),23)} (Ti K-edge XANES spectra as a function of temperature.)

割調整を行う。次に、吸収端より高エネルギー側で入射角をおよそ $0.25 \sim 0.30^\circ$ に調整して、スリットで絞った入射光の波長をSi(111)二結晶モノクロメータを用いて変化させながら試料に照射し、多素子SSDで蛍光を計測する。
・応用例²³⁾

5.2.3で紹介した厚み約1 nmのチタニアナノシート単層膜も全反射を用いると感度良くXAFSスペクトルを得ることができる。全反射XAFS測定法は、波長を変化させることによって全反射臨界角が変化することや、蛍光X線の自己吸収によって測定スペクトルの形状が影響を受けることには注意が必要である。ただし、ナノシートの場合X線の進入深さよりシートの厚みが極端に薄いため、自己吸収は無視できると仮定できる。

図10にはこの試料を加熱したときのXANESスペクトルの変化を示した。図中の点線で示したエネルギー近辺に着目すると、600℃まではナノシート構造が保持されていること、700℃よりアナターゼの生成が始まり、900℃ではほぼアナターゼ単一相に変化することがわかった。このアナターゼ結晶化温度はバルクの場合の約400℃と比べて高

図11 チタニアナノシートのEXAFS振動のフーリエ変換($k = 10$).^{22),23)} (Fourier transform of EXAFS oscillation for titania nanosheet measured under p- and s- polarization.)

く、二次元ナノ物質特有のものであると考えられる。

s偏光, p偏光で測定したスペクトルのEXAFS振動をフーリエ変換した結果を図11に示す。偏光の効果ははっきり見て取れるであろう。カーブフィッティングによる解析では、初期のパラメータとして母相の構造パラメータを用いまず解析が比較的容易なp偏光で先に解析し、その原子間距離の値を用いてs偏光の解析を行った。その結果、ナノシート中の上下のTi-Ti距離が元の層状化合物の3.15 Åから3.25 Åと広がっていることがわかった。これは、三次元構造では抑制されていた隣接するTiO₆八面体間のTi-Tiの反発が、ナノシート化によって解放されることに基づいていると考えられる。

以上のように全反射と偏光を組み合わせる利用することにより、ナノシートから三次元的な構造についての知見が得られた。前述のIn plane回折から得られる情報は面に垂直な方向における構造の周期性であり、XAFS法によって相補的な情報が得られることから、両者を併用すれば薄膜、表面の構造の強力な解析手段となることがわかる。

5.4 光電子分光法

光電子分光法では、真空紫外線や軟X線領域の光を試料表面に照射する。市販の装置も広く普及しているが、X線源にはX線管球を用いるのでMgやAlなど、限られたエネルギーのX線しか使用できない。一方、放射光では任意のエネルギーのX線を利用できることから、目的元素の励起効率の良いエネルギーの選択により感度が向上する。また、X線の波長が短くなるほど、侵入深さは深くなるので、エネルギーを選択することにより深さ方向の情報も得ることが可能である。光電子分光法は表面分析法として重要な分析法であるが、筆者の専門ではないため以下に最近の特徴ある手法を紹介して、詳細はほかのすぐれた解説に譲る。²⁷⁾⁻²⁹⁾

5.4.1 光電子顕微鏡

最近の放射光を励起光とする光電子分光法の大きな進展

に、放射光光電子顕微鏡がある。2通りあり、1つは集光素子によって得られたX線マイクロビームを試料に照射し、試料を走査して任意の微小領域の光電子スペクトルを得る装置で走査型光電子顕微鏡と呼ぶ。もう1つはX線照射により発生する光電子を電子レンズ(対物レンズ)により、加速、拡大した後、投影レンズを使ってマイクロチャンネルプレート(MCP)検出器により増幅後、蛍光スクリーンに投影するPEEM(Photoelectron Emission Microscope)である。前者は、微小結晶試料などの局所分析が可能となる。後者は以下のようなユニークな分析ができることから今後の大きな発展が期待されている。

放射光のエネルギー可変性を利用することで、特定元素の吸収端のエネルギーに励起光のエネルギーをもってくると、その元素の光電子の発生効率が高くなるので、その元素のイメージ(化学イメージという)を得ることができ、²⁹⁾数十nmの空間分解能で化学イメージングが可能となる。表面における反応や結晶成長、磁区の移動などもリアルタイムで蛍光スクリーン上で見ることができる。カラー図版5aは隕鉄を試料としたときのFeとNiの化学イメージである。²⁹⁾ここで、鉄の吸収端近傍で、励起光のエネルギーを変化させながら、光電子像を得ることにより、微小領域のXAFSスペクトルを得ることができnano-XAFSと呼ばれている。カラー図版5bにFeのXAFSスペクトルの例を示す。光電子像はmsレベルのリアルタイムで観察することができ、触媒表面の反応の追跡などが試みられている。また、円偏光を用いることにより、元素選択的な磁気イメージングも可能であり、今後の応用研究の進展が期待される分析法である。

6. おわりに

わが国は放射光利用研究の先進国であり、世界最高性能の放射光を比較的容易に利用できる環境が整っている。ただ、いくら素晴らしい光を用いても、放射光分析に適した試料とそうでない試料があり、試料によっては何も成果が得られないこともある。適切な試料と本稿で紹介した放射光分析技術がマッチングすれば、世界的研究成果が得られることもまれではない。読者の皆さんで面白い試料をお持ちの方はぜひ、本稿でねらい所を理解されて挑戦していただきたい。初めての方には放射光実験は敷居が高く感じられる面もあると思う。しかし、放射光の本格的利用がPFで始まって二十有余年を経て放射光分析技術は確実に成熟化しており、本稿で紹介したX線分析法は分析のツールとして誰にでも利用できる手法になりつつある。本稿がきっかけとなって放射光を使ってみようと思われる方が増えることを期待する。

文 献

- 1) 中井 泉：ぶんせき，“50周年記念誌”，128 (2002)。

- 2) 渡辺 誠, 佐藤 繁 編：『放射光科学入門』, 東北大学出版会 (2004)。
- 3) 野村昌治：放射光 13, 319 (2000)。
- 4) 籠島 靖：高分子 53 [2], 81 (2004)。
- 5) 寺田靖子：蛍光X線分析の実際, 中井 泉編, 朝倉書店, p.202, 東京 (2004)。
- 6) A. Takeuchi, Y. Suzuki and H. Takano: AIP Conference Proc., 705, 760 (2004)。
- 7) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Yamamura, H. Mimura, A. Saito, Y. Sano, K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, M. Shimura and Y. Ishizaka: Proc. SPIE 5193, p.11, San Diego (2003)。
- 8) Iida and Gohshi: Handbook on Synchrotron Radiation, 4 ed. by S. Ebashi, M. Koch and E. Rubenstein, Elsevier Publ. B. V., 307 (1991)。
- 9) 飯田厚夫：X線分析の進歩 33, 1 (2002)。
- 10) K. Sakurai, A. Iida, M. Takahashi and Y. Gohshi: J. J. Appl. Phys. 27, 1768 (1988)。
- 11) K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue and N. Yagi: Anal. Chem. 2002 74, 4532 (2002)。
- 12) 桜井健次：X線分析の進歩 35, 201 (2004)。
- 13) 飯田厚夫：放射光 6, 109 (1993)。
- 14) A. Hokura, R. Onuma, N. Kitajima, I. Nakai, Y. Terada, T. Abe, H. Saito and S. Yoshida: Proceedings of XRM2005, IPAP Conference series, in press (2005)。
- 15) 中井 泉：はかつてなんぼ 社会編 日本分析化学会近畿支部, p.49, 丸善 (2004)。
- 16) 中井 泉：放射光学会誌 15 [4], 234 (2002)。
- 17) 寺田靖子, 中井 泉：放射光 17, 323 (2004)。
- 18) 高田昌樹, 西堀英治, 加藤健一, 久保田佳基, 黒岩芳弘, 坂田誠：放射光 14, 190 (2001)。
- 19) K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi and T. Sasaki: Journal of Materials Chemistry 14 [9], 1448 (2004)。
- 20) T. Nakamura, T. Noguchi, M. E. Zolensky and M. Tanaka: Earth and Planetary Science Letters 207, 83 (2003)。
- 21) R. Miyawaki, S. Matsubara, K. Yokoyama, K. Takeuchi, Y. Terada and I. Nakai: Am. Mineral. 85, 1076 (2000)。
- 22) 福田勝利, 中井 泉：無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義監修, p.254, シーエムシー出版 (2005)。
- 23) K. Fukuda, T. Sasaki, M. Watanabe, I. Nakai, K. Inaba and K. Omote: Crystal Growth & Design 3, 281 (2003)。
- 24) T. Ishii, I. Nakai and K. Okoshi: Metal Ions in Biological Systems, Vol.31, Marcel Dekker, Inc., p.491 (1995)。
- 25) 保倉明子, 中井 泉：ぶんせき, 622 (2005)。
- 26) 中井 泉：リチウムイオン二次電池における *in situ* XAFS 測定, 電気化学 66, 968 (1998)。
- 27) 木下豊彦, 春山雄一：放射光 13, 292 (2000)。
- 28) 尾嶋正治, 組頭広志, 岡林 潤, 小野寛太：放射光 16, 278 (2003)。
- 29) 小野寛太, 尾嶋正治：放射光 18, 176 (2005)。

プロフィール

中井 泉 Izumi NAKAI
東京理科大学理学部応用化学科
Dept. of Appl. Chem., Tokyo Univ. of Science
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
1-3, Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan
e-mail: inakai@rs.kagu.tus.ac.jp
専門分野：分析化学
現在の研究テーマ：放射光利用X線分析法の開発
と応用, 物質史研究法の開発と応用
趣味：おいしい物を食べる