



XAFSの将来

大柳 宏之

電子技術総合研究所

Future Prospects of XAFS

Hiroyuki OYANAGI

Electrotechnical Laboratory, Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Future prospects in XAFS researches using high brilliance photon sources are discussed. Sensitivity above a dilute limit and a time resolution are enhanced with the combined efforts to increase both brilliance of photon source and detection efficiency of fluorescence X-rays. It is demonstrated that a multipole wiggler and multi-element solid state detector improve efficiency of XAFS measurement for dilute systems by more than two orders of magnitude. As a result, sensitivity has increased by an order of magnitude. A "tunable" X-ray undulator inserted in an ultra-low (<10 nrad) emittance storage ring, which covers a hard X-ray (4-30 keV) region using the fundamental and third higher harmonic radiations, would improve the present limitations on sensitivity and resolutions in time, space and energy. Feasibility of a variable gap/bandpath undulator combined with new quick scanning techniques for applications in time-resolved studies is discussed. Design considerations of a "tunable" X-ray undulator XAFS beamline are also presented, which would realize a micro-XAFS with a high energy resolution.

1. 時は流れる

形式的な会議の報告は書く気もしないし、よほど魅力ある文章でなければ読む気もしないであろう。Ed Sternから将来に関するセッション早々に、"Discussions of future are always dangerous!"と

釘をさされているのだが、少しは大目にみてもらうことにして、本稿では会議でも報告したようにすでにみえはじめた高輝度光源を利用したXAFSの近未来像を紹介する。筆者がこの分野の仕事をはじめてから15年になろうとしているが、当時か

らすると XAFS の展開は驚き以外の何ものでもない。少々趣旨を逸脱気味で、しかも個人的な話しになってしまうが昔の状況を少しばかり振り返ってみたい。筆者が XAFS に興味をもったのは 1977 年はじめ、物性研の細谷先生のセミナーで深町さんが例の 3 人組 (Stern, Lytle, Sayers) の有名な Physical Review の論文を紹介した時であった。完全にはその原理や構造研究手法としての意義を理解できないながらもなぜか興味をもった。誰もが不思議に思うのも当然であった。なにしろ原子に固有と思われていた内殻吸収スペクトルからまわりの原子配列がわかるという話しはいかにも突飛であったから。振り返ってみれば当時はアモルファス物質の物性華やかなりし頃であり、古典的な手法すなわち動径分布による解析が多成分系のアモルファス物質の構造研究には非力であったので、誰もが新しい構造解析手法の登場を待ち望んでいた。それは舞台前のざわざわした雰囲気似た胸騒ぎとでも表現できるものであった。

その年の夏、筆者は箕村先生のはからいでエジンバラのアモルファス国際会議に参加することができたが、空港で偶然にも講演した Dale Sayers に会って話しをする機会に恵まれた。チェックインの列に並ぶと何と目の前に屈託のない彼が立っていたのである。そのあと間もなく大学に彼を訪ねてすっかり目新しい XAFS の魅力にとりつかれた。帰国後は旧式の X 線発生装置とマクロ言語に悩まされる毎日であったが、今では懐かしい思い出である。しかし苦勞して論文を頼りに試作した実験装置であったが、得られたデータは (数日かかって測定しても) 貧弱で、信用してもらえないばかりか手きびしい批判さえ受けた。学会で発表するたびに藤本先生や高木先生のきついおしかりを受けた。正直いって悔しかったが、そのことは逆に励みにもなった。放射光の存在を知ったのもこのころであった。物性研を訪れた SSRL の Bienenstock, Winick 両氏から放射光を用いれば桁違いに質の良いデータが簡単に数 10 分で得られるこ

とをきいて興奮した。「いつかは彼らに目をみはらせるデータをだそう」と思った。当時は XAFS とはいえ吸収スペクトルを透過法で測定することが全てであったし、表面構造研究手段として使うなどとは誰も考えていなかった。当時に比べて測定感度のダイナミックレンジが実に 5 桁も向上し、今回の国際会議で表面感度が $10^{14}/\text{cm}^2$ に達したことを発表することができた。この間の変化は実に感慨深いものがある。さて懐古的な昔話はこのくらいにしてそろそろ本題に入ろう。

2. 究極の構造研究？

「究極の構造研究手段」として鳴り物入りで登場したこともあって、基礎理論や解析法の熟成を待たずに構造決定に投入された XAFS はその能力に関してなかなか正当に評価されなかった。誤解や中傷も多かったが、従来の構造解析ではお手上げの難題ばかりがまわってきた。しかしその多くは幸にも XAFS の得意とする分野でもあったので、その能力を実証するテーマに恵まれたともいえる。例えば、金属蛋白や酵素、触媒などでは原子を集団の平均としてではなく、微量に含まれた特定元素のまわりの原子配列を選択的に調べる必要性があった。長距離秩序に立脚し平均構造を精密に調べる回折に対して、特定原子の近距離秩序すなわち局所構造を与える XAFS。相補的な構造情報を与える対照的にみえるふたつのアプローチは散乱と干渉という共通の物理現象をよりどころとしている。フーリエ変換法の導入によりいわば第 0 世代の XAFS が登場したわけであるが、放射光が登場してからの XAFS の展開は放射光施設に対応して第 1 世代、第 2 世代とみなせるような発展を実際に遂げた。放射光は今まさに第 3 世代を向かえようとしているが、はたして XAFS の第 3 世代は来るのだろうか。その展開の詳細を把握することは困難であるが、第 0 世代から第 2 世代までの進化を眺めれば、少しはどのようなことが可能になるか予想はできる。

3. XAFS 進化論

放射光の進化によってXAFSがどのような変化を遂げたかを具体的な例で示そう。Fig. 1は同じ物質 (GeO_2) について上から順に実験室の装置、第1世代の放射光、第2世代の放射光を用いて測定されたスペクトルを示している¹⁾。放射光によってスペクトルの縦軸の精度は飛躍的に改良され測定も迅速化した。第1世代はいわば「量的な」変化といえる。一方、低エミッタンスと安定性が売物の第2世代の光源では、高分解能スペクトルが得られるようになった。このことは吸収端の付近に鋭い微細構造 (XANES) が明瞭にあらわれていることからもうかがえる。XANES 領域の最近の発展はひとつにはこのように第2世代蓄積リング

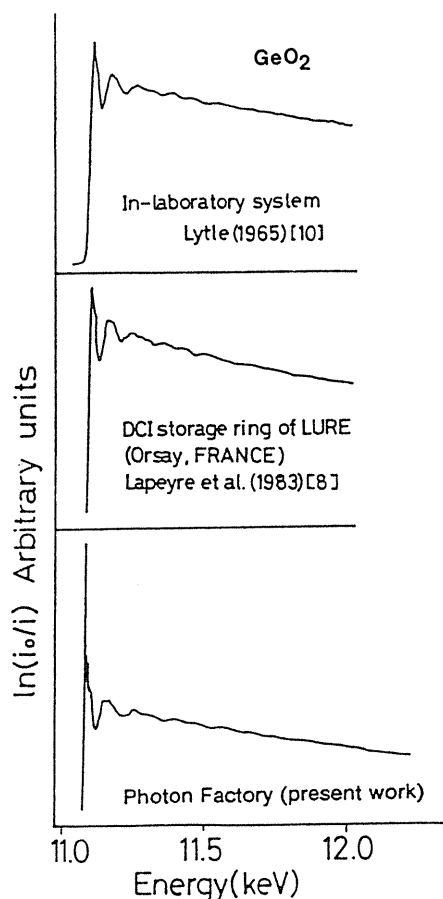


Fig. 1 Ge K-edge absorption spectra for crystalline GeO_2 measured by (a) a laboratory EXAFS measurement system, (b) the EXAFS facility at LURE and (c) the EXAFS station at Photon Factory.

によってもたらされたスペクトルの「質的な」変化によっている。実は差分法など精密測定に欠かすことができない光源の安定性もスペクトルの質的向上につながっている。少々脱線するが、筆者がこのデータを国際標準化に関する最初のワークショップで紹介したところ大きな反響を呼んだ。当時はまだ低エミッタンス化が行なわれていなかったが、フォトンファクトリーに比べると、第1世代の放射光施設であるLUREのデータはエネルギー分解能においてかなり見劣りしている。このことはLUREのJose Goulonの愛国心をいたく刺激したようで、エネルギー分解能の差が分光器の結晶によると思込んだ彼はその後、結晶を同じもの (Si (311)) に変えて再度スペクトルを測定したらしい。結果は高分解能スペクトルは得られなかったという。以後、光源のエミッタンスの重要性が認識されたことはいうまでもない。

XAFSの特徴を一言でいえば「特定原子を選択する能力」である。複雑な系や希薄な系への適用でこのメリットが生かされる。測定感度については透過法の限界は実用上かなり低いレベルにあった。すなわち特徴を生かせる試料ほど測定しにくいというパラドックスである。感度に関するジレンマはやがて蛍光検出法の登場によって見事に解決された。最近では斜め入射や出射の配置をとることで、表面への適用さえ可能になった。蛍光法による高感度測定は希薄な系の研究に大きく貢献したが、本格的な研究が進むにつれて、扱える濃度が蛍光検出の効率や光源の輝度によって制限されていることも認識されるに至った。重要な試料に手が届かないこともしばしばであった。高感度化が望まれていたが、高輝度光源を利用すれば検出効率が大幅に向上し、微量の試料で迅速な測定が可能となることから挿入光源への関心が高まった。このような事情から、最近多極ウイグラーやアンジュレーターなどの挿入光源の利用が積極的に試みられている。

4. 高輝度光源と XAFS

高輝度光源は一体どのような分野で役にたつのであろうか。高輝度光源によって最も直接的に恩恵を受ける分野としては、表面、生体物質、触媒などの希薄な系を対象とした構造研究である。特に後述する迅速な測定法と時間分解測定技術を駆使して、生物、化学においては反応過程、反応中間体、固体表面ではエピタキシャル成長や表面反応の微視的機構の研究が進むであろう。また高エネルギー分解能での測定や高圧、低温など極端条件での測定、円偏光を利用した磁気秩序に関する研究なども期待される分野である。将来は、レーザーパルスや温度、圧力ジャンプに対する変化を観察することも必要である。分子線エピタキシーやガス分解法による結晶成長では、成長中の「その場」構造解析が重要である。成長条件と微視的構造を理解することによって、成長条件の最適化が可能になるので、材料設計や新物質創成に与えるインパクトは大きい。表面の研究では硬 X 線領域の全反射と蛍光検出法を組み合わせた XAFS 測定法は高い表面感度 ($10^{13}/\text{cm}^2$) を有しており、平行性の高い高輝度ビームが必要であるので高輝度光源が最適である。物質科学分野では超低エミッタンスを利用してマイクロビームを用いた迅速で

高感度な測定は願ってもないものである。半導体超格子、アモルファス物質、超イオン伝導体、超伝導酸化物、準結晶、固体触媒、溶液、合金、金属クラスターなど枚挙に暇がない。XAFS におけるアンジュレーターの利用はまだ波長固定による XANES 測定に限られているが、アンジュレーターの基本波長を分光器と同期して走査することが望まれる。ユーザーが自由にアンジュレーターの基本波長を制御できることを「チューナブル」¹⁾とよぶ。筆者の提案する「チューナブル」アンジュレーターの利用法²⁾については後で詳しく説明する。高輝度光源の利用によって可能となる研究分野を Table 1 にまとめた。

5. 動的な構造研究を目指して

生体物質（金属を含む蛋白質および酵素）では分子量数万に1個という極めて希薄な活性中心金属が対象である。XAFS の特徴は生理活性を失わずに溶液状態で局所構造を調べられる点であるが、ここではクロロフィルに含まれるマンガン原子のクラスターを含む光合成酵素についての光照射効果を紹介する。井上、小野、楠らのグループは最近 100 マイクロ M 以下の試料に光照射を行ない、Mn 吸収端の XANES スペクトルのシフトから

Table 1 高輝度光源の利用によって可能となる研究分野

(1) 生体物質の構造研究	金属蛋白質, 金属酵素, 生物模倣材料
(2) 固体表面の構造研究	2次元成長機構, 表面界面反応, 固体触媒反応
(3) 希薄な系の構造研究	金属クラスター, 不純物, 溶液, 超薄膜
(4) 高分解能スペクトル	有機金属の電子状態, 金属クラスター, 軽元素金属の電子状態
(5) 極端条件下の構造研究	高圧相, 磁気秩序 (強磁場下), 相転移 (温度, 圧力)
(6) 超重元素の構造研究	ヘビーフェルミオン, ランタノイド, アクチノイド
(7) マクロアナリシス	結晶粒界, 微小な単結晶, 不均一系 (固体触媒, 金属クラスター)
(8) 磁気 XAFS	磁性体, 表面磁性, 磁気円二色性
(9) 新しい実験手法	X線ラマン法, 光音響法, 光検出法

¹ SSRL H. Winick 氏によれば正確には Independent tuning と呼ぶのが正しい。

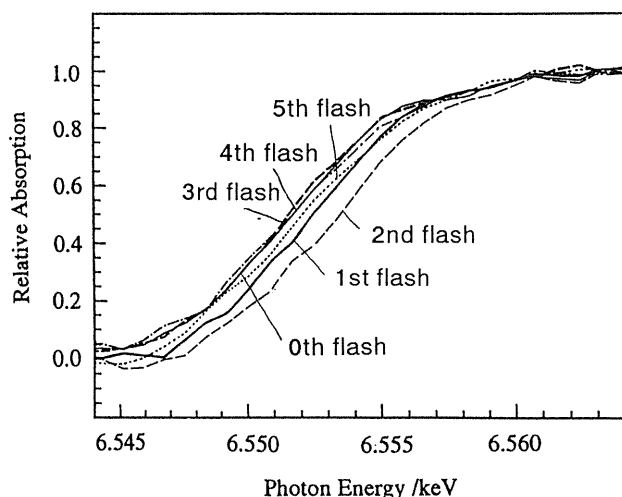


Fig.2 Oscillation of Mn K-edge energy of the Mn cluster in photosynthetic water oxidizing enzyme (taken from ref. 3).

光パルスに対応した4個のマンガン原子の系統的な価数変化を観測することにはじめて成功した。このような光照射実験では光励起を効率よく起こさせるために、従来の測定濃度(1mM)より1桁下げなければならない。検出器を試料に近づけて蛍光検出効率を上げるなどの工夫によってFig. 2に示すスペクトル³⁾が得られた。この結果は会議中、生物セッションに発表され大きな波紋を投げかけた。

6. 表面感度はどこまで上がる?

硬X線領域ではX線の侵入距離は数ミクロンあるため実際に得られる表面に関する信号は全体の $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度にすぎないが、X線に対する屈折率は1よりわずかであるが小さいので、試料にX線ビームを微小角度で入射させれば臨界角以下で全反射が起こり表面の情報を選択することができる。試料を水平にあるいは垂直に配置した場合、表面に平行あるいは垂直な動径分布が得られる²⁾。この方法ではビーム輝度が充分であればエ

ネルギー分解能のよい半導体検出器を用いて蛍光X線のみを計測することによって表面感度を $\sim 10^{-2}$ MLにまで下げられる(表面敏感XAFS)。検出限界の低い表面への適用では挿入光源と半導体素子検出器の組み合わせにより測定効率を上げればそれは表面感度の向上につながる。表面敏感XAFSは単結晶にも適用可能で分子線やガス分解法によるエピタキシャル成長過程を調べることができる。しかし実際にはビーム強度や検出効率が低くこれまでのスペクトル測定は約半日もかかっていた。実際には数秒で試料が作製されるから1000倍以上も測定にかかるのでは、基板温度など成長条件によって敏感に変化する表面構造を研究するには甚だ不便であった。硬X線領域の表面敏感XAFSには挿入光源による高輝度ビームの利用と蛍光検出効率の改良を同時に行なうことが効果的である。挿入光源の一種である多極ウイグラーは磁石を並べて局所的に電子軌道をうねらせることによって高輝度X線ビームを発生する。27極ウイグラーでは通常の放射光に比べて15倍以上強い単色ビームが得られ、また半導体多素子検出器によって蛍光検出の効率が1桁程度向上した。これらを組み合わせることによって表面XAFSの検出効率は2桁以上も上がり、従来の限界を越えて ~ 0.1 MLのスペクトルが1/10の測定時間が得られるようになった。Fig. 3に多極ウイグラーの高輝度ビームを用いた表面敏感XAFSの例としてInP(100)表面にAsH₃ガスを0.5秒流した後にInP層を成長させて測定されたAsK-スペクトルを示す。詳しい解析によって表面には ~ 0.1 MのAs原子が存在し、それらはIn原子と結合していること、すなわちP原子サイトを占めていることがわかった。このことは0.1 MLの表面感度がえられていることを実証するとともにInP表面のP原子が供給されたAsH₃ガスが分解してできたAs原子と

²⁾X線回折では逆に2次元面に投影された原子密度とそれに垂直方向の原子相関が得られる。

置換することが明らかとなった²⁾。

7. チュナブルアンジュレーターとQスキャン

XAFSではアンジュレーターに要求されるチューナビリテイについて考えてみよう。EXAFSでは1keV, XANESでは1桁小さい100eV程度のエネルギー走査を行うが、吸収端を変える際にはより広いエネルギー範囲でエネルギーを変える(最大25keV)。アンジュレーター光のバンド巾はせまいので、高輝度ビームを利用しようとするれば

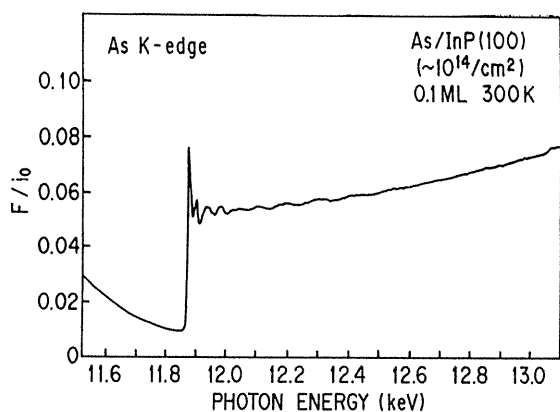


Fig.3 Surface-sensitive As K α fluorescence yield spectrum for 0.1 ML As on InP(100) measured in a total reflection fluorescence detection. The unfocused 27-pole wiggler magnet radiation and a 7-element solid state detector were used.

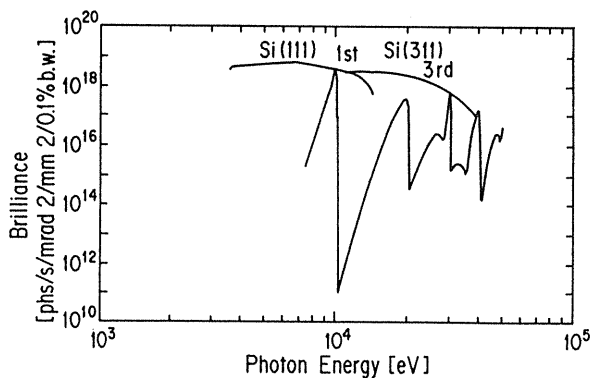


Fig.4 Calculated brilliance for tunable X-ray undulator for SPring-8 (Sasaki, 1992).

分光器の角度走査に対応してアンジュレーターのギャップを変えることによって基本波長を同時に制御しなければならない。硬X線領域(4~29keV)の領域を基本波長と3次光を使ってカバーすることが現実的であろう。この領域にはCa以上InまでのK吸収端とInより重い全ての金属のL吸収端が含まれるので結局、 $z > 20$ の全ての金属が測定できる。Fig. 4に佐々木(茂美)氏によって計算されたSPring-8のX線アンジュレーターのスペクトルを示す。図中の曲線はギャップを変化させた時の基本波および3次高調波の変化を意味している。分光結晶としてシリコンを考えた場合、4~16keVと16~29keVのエネルギー領域にはSi(111)とSi(311)をそれぞれ対応している。あらかじめこれらの結晶を分光器に装着しておいて切り換えて用いればほぼ連続的に4~29keVをカ

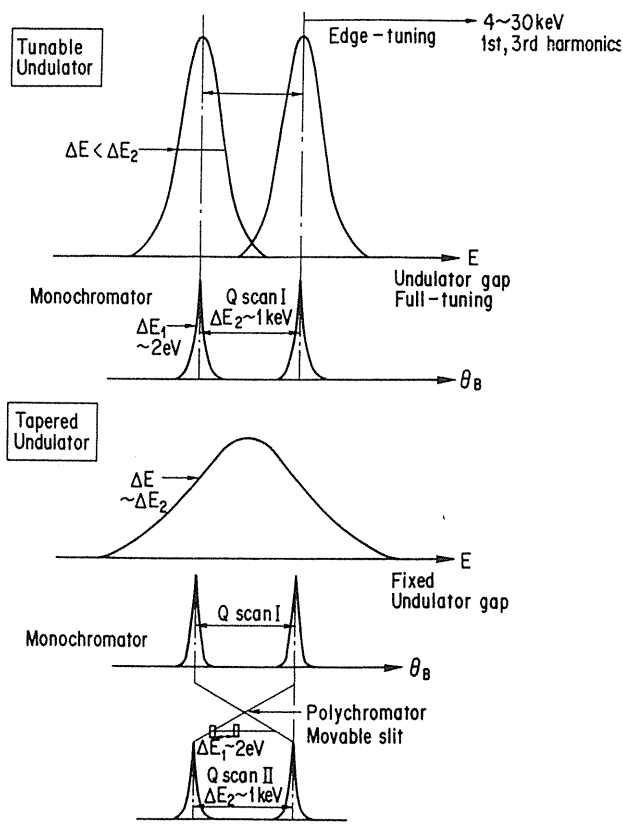


Fig.5 Schematic for novel quick scanning techniques using variable gap/taper undulator (Oyanagi, 1992).

バーできる。

Fig. 5 上段にアンジュレーターのスペクトルと吸収端移動およびスペクトル測定のためのチューナビリティを模式的に示した。吸収端を変える時にはアンジュレーターのギャップを変化させなければならない。この操作は電子の軌道に対する影響は大きいけれども、幸にしてそれほど頻繁に行なうわけではないので、ギャップ調整を特定の時間に他の挿入光源と同時に行なうことで対処できるだろう。問題はスペクトルの測定に行なう頻繁なギャップの制御である。輝度を最大限に利用できる点ではギャップと分光器を同時に走査する方法が望ましい。まともにアンジュレーターのギャップを分光器と一緒に動かす方法は魅力的であるが、可能になるとしてもかなり先になるであろうし、アンジュレーターと分光器の間の同期をとることも容易ではなかろう。そこで第2の方法として、輝度はある程度犠牲にしてアンジュレーターにテーパーをつけることによって、スペクトル測定に必要なエネルギー領域の広がりをもたせてギャップを固定したまま、分光器を高速に走査する方法が考えられる。**Fig. 5** 中段にその原理を示す。挿入光源を用いた分光器の高速走査による迅速なデータ収集法をQ (Quickの略) スキャンIと呼ぶ。QスキャンIは蛍光検出器を用いて希薄な系への応用が可能である。一方、さらに迅速な測定のためにはアンジュレーターのバンド幅を広げた上でスペクトルを同時に測定するエネルギー分

散法を用いることができる。透過法の場合にはアンジュレーターの角度発散が小さいためにミラーによって発散を大きくする必要があること以外は従来のエネルギー分散法と基本的に同じで、湾曲結晶により異なるエネルギーをもつビームの焦点位置に試料をおいてビーム位置の関数として透過スペクトルを同時に測定する。スペクトルエネルギーの広がりをもつアンジュレーター光を同時に使用する点で、また分光結晶の熱負荷の点から考えてもこの方法は効率がよい。この方法の欠点は蛍光検出法が利用できないことである。この問題を解決するために**Fig. 5** 下段に示すQスキャンIIが考案された。QスキャンIIではエネルギー分散配置でビームのバンド幅を制限するために精密な直線上を振動するスリットを用いる。この方法では検出法と併用することにより希薄な系で時間分解が可能となる。

次にアンジュレーターを光源とするビームラインの一般的な特徴を述べる。基本となるのはアンジュレーターと分光器の制御である。基本的な光学系の例を**Fig. 6**に示した。この光学系の特徴はアンジュレーターにより得られる平行性が高いビームを用いて高エネルギー分解能とマイクロビームを同時に得ることができる点である。平行ビームを得るためのコリメーターミラーはハイパースパワーフィルターとしても機能する。コリメーターミラー後方におかれた(2+2)結晶分光器は高フラックスビームのための2結晶分光器と高エ

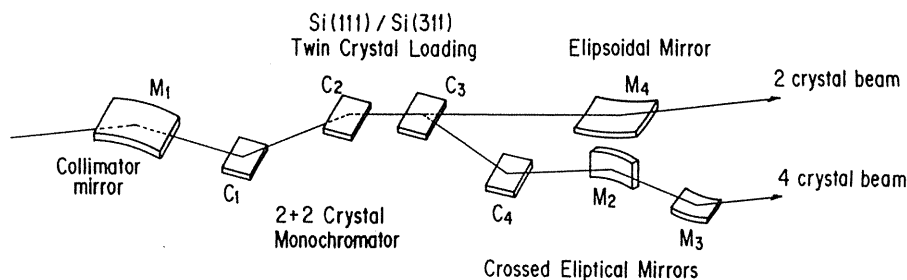


Fig. 6 Schematic X-ray optics for microfocus XAFS experiments with a high energy resolution.

エネルギー分解能ビームのための4結晶分光器のいずれかのモードで使用される。前者では回転楕円体ミラー、後者は2枚の楕円ミラーからなるマイクロビーム光学系と組みあわされる。(2+2)分光器の特徴は各々の軸にSi(111), Si(311)が並べられており、ビームに体して垂直方向に軸をスライドさせることによって広いエネルギー領域をカバーできることである。

8. 地平線の彼方へ

第3世代蓄積リングのアンジュレーターがどの程度「チューナブル」となるか現時点では見当がつかないが、もし可能になれば、準単色高輝度ビームが任意のエネルギーで利用できること、また低エミッタンスを利用してエネルギー分解能の高いマイクロビームXAFSが実現する。高速な測定にはテーパー性を制御してアンジュレーターのスペクトル分布を可変として、必要なエネルギー領域程度に幅を広げて分光器を高速に動かす方法(QスキャンI)やさらに高速なエネルギー分散配置でスリットを振動させる方法(QスキャンII)が有効である。これらの方法を駆使することにより、第3世代のXAFSは感度、時間分解能、試料上の空間分解能、エネルギー分解能において質的

な変革をもたらすであろう。これによってこれまで手の届かなかった新しい研究領域や測定技術が開拓されるものと期待される。XAFS研究は新たな展開を迎えようとしているが、光源の高輝度化の試みに加えて最大限の光源の能力を生かすためには測定する側の努力、例えば検出器の時間分解測定の開発も同様に重要である。

地平線の彼方に何があるのだろうか。進んでも進んでも地平線は彼方に広がるのみでその先に何があるか見当もつかない。ただ振り返ればそこには確実にとおってきた道が残っている。大げさにいえば科学技術とはそんなものかも知れない。見通しがきく丘があらわれるのか、さらに険しい山がみえて来るのか。不安もあるが将来の展開が楽しみである。

文献

- 1) M. Okuno, C. D. Yin, H. Morikawa, F. Marumo and H. Oyanagi, *J. Non-Cryst. Solids* **87**, (1986) 87.
- 2) H. Oyanagi, *Proc. of 7th Int. Conf. on XAFS*, Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- 3) T. Ono, T. Noguchi, Y. Inoue, M. Kusunoki, T. Matsushita and H. Oyanagi, *Science*, in press.