

PF 研究会「X線顕微分析の新展開:STXMから硬X線複合分析まで」の開催報告

東京大学大学院理学系研究科 高橋 嘉夫

マイクロ～ナノメートルサイズのX線を用いたX線顕微鏡は、電子線と比較して空間分解能では劣るものの、高い感度の元素分析、X線吸収スペクトルによる化学状態分析、小さな試料ダメージなどの多くの利点を備えているため、X線領域の放射光施設の殆どで、何らかのX線顕微分析が展開されている。その応用分野は、材料科学、地球惑星科学、環境科学、生物科学などの極めて多岐に渡り、これら分野において、不均質な試料を分析する上で不可欠なツールとなっている。利用するX線のエネルギーは、対象とする元素の吸収端に依存して、軟X線領域から硬X線領域まで幅広く、それに応じてやや異なる手法を用いる。硬X線領域では、主に Kirkpatrick-Baez (K-B) ミラーで1ミクロン程度に集光したビームを用い蛍光X線を検出して元素分布を得る手法が主流であり、X線吸収微細構造(XAFS)測定と透過配置でのXRD測定などを組み合わせた複合分析もしばしば行われる(μ -XRF-XAFS-XRD)。一方、軟X線領域では、Fresnel Zone Plate (FZP)を用いた集光系が主で、しばしば50 nmを切る空間分解能での分析が行われ、薄い試料に対して透過配置で吸収をみる Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM) が頻繁に利用されている。この分析でも、元素分布とXAFSによる化学種解析が行われ、特に炭素の官能基マッピングなどに特徴がある。これらの手法において、これまで日本は世界の後塵を拝している感



図1 挨拶をする著者(上)と村上PF施設長(下)



図2 会場の様子

があったが、硬X線領域では SPring-8 の複数のビームラインでの先端的取組みに加え、Photon Factory においても BL-4A に加えて BL-15A でも μ -XRF-XAFS-XRD のような複合分析の取組みが進展している。さらに軟X線領域では、分子研 UVSOR と Photon Factory でほぼ同時に STXM が稼働し始め、ようやく世界に一步近づく状況になってきた。

このような時期を捉えて、今回、PF 研究会「X線顕微分析の新展開:STXMから硬X線複合分析まで」を企画した。この発案とプログラム編成には、PF の物質化学グループの皆様(グループリーダー:木村正雄教授)、電子物性グループの小野寛太准教授らのグループ、PF-UA の XAFS ユーザーグループ(代表:田淵雅夫教授(名大))、マイクロビームX線分析応用ユーザーグループ(代表:高橋嘉夫)の協力を得た。研究会の開催日は10月2日の1日であり、87名の方の参加を得て、朝9:20から夜19:00過ぎまで、終日活発な議論が行われた。講演は口頭のみであり、以下にプログラムに沿って、討論の内容を振り返る。

プログラムの大きな流れは、冒頭の高橋による趣旨説明と足立伸一主幹のご挨拶に続き、午前中には主に STXM の国内での展開と応用に関する講演を配し、午後の最初に顕微分析への期待を込めた特別講演を小野先生に依頼し、その後に硬X線を用いた顕微複合分析の話題へと移っていくというものであった。さらに最終盤では、3 GeV 蓄積リングの到達点や PF-UA による新光源への期待などが語られるという、非常に盛り沢山の内容となった。

午前中前半では、武市泰男氏(PF)が、独自開発したコンパクト STXM (cSTXM) の特徴や性能と今後の展望を述べた。短時間で応用分析まで到達したことは驚嘆に値する。続く大東琢治氏(UVSOR)は、UVSOR に導入された STXM の稼働状況と研究展開を披露すると共に、試料周りのセルに関わる様々な工夫について興味深い講演を行った。次の高橋は、ユーザーの視点から PF での STXM が実現するまでの経緯と、それを利用した S2 型課題「走査型透過X線顕微鏡(STXM)を用いたサステナブル科学の推進」で進められている研究を紹介した。また武市氏と高橋のいずれの講演においても、現在の cSTXM が抱える問

<プログラム> 10月2日(金)		
09:20-09:25 「開会挨拶」高橋嘉夫(東大)	顕微分析の新展開【座長:木村正雄(KEK)】	
09:25-09:30 「挨拶」足立伸一(KEK 物構研)	14:40-15:05 「固体高分子形燃料電池に対する 2D/3D 顕微 XAFS イメージング計測」 関澤 央輝・宇留賀朋哉・唯 美津木・岩澤 康裕(電通大・JASRI・名大)	
STXM の現状【座長:田淵雅夫(名大)】		
09:30-09:55 「PF における STXM の開発とその現状,そして将来」 武市 泰男(KEK 物構研)	15:05-15:30 「蓄電池電極反応の時間・空間分解解析」 稲田 康宏・片山 真祥(立命館大)	
09:55-10:20 「UVSOR における STXM ビームラインの現状」 大東 琢治(UVSOR)	15:30-15:55 「SPring-8 における新しい顕微 XAFS」 新田 清文(JASRI/SPring-8)	
10:20-10:40 「PF-STXM を応用したサステナブル科学:環境・資源科学における STXM の必要性」 高橋 嘉夫(東大院理)	BL-15 の現状とマイクロ XRF-XAFS の応用研究【座長:木村正雄(KEK)】	
STXM 応用研究【座長:高橋嘉夫(東大)】		
10:50-11:10 「有機薄膜太陽電池の STXM」 守友 浩(筑波大)	16:10-16:35 「PF BL-15A1 でのセミマイクロビームによる XAFS/XRF/XRD 複合分析システムの現状」 仁谷 浩明(KEK 物構研)	
11:10-11:30 「STXM を利用した土壌の肥沃度および炭素隔離メカニズム研究」 和穎 朗太(農環研)・浅野 真希(筑波大)・山口 紀子(農環研)	16:35-16:55 「微小部 XRF・XAFS の生物試料分析への応用と BL-15A への期待」 和田 敬広・宇尾 基弘(東京医科歯科大)	
11:30-11:50 「STXM を応用した微生物-鉱物相互作用の解明」 光延 聖(静岡県立大)	16:55-17:15 「ドープ氷中に含まれる金属塩のキャラクタリゼーション」 原田 誠・徳増 宏基・岡田 哲男(東工大院理工)	
11:50-12:10 「走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)を用いた隕石中の有機物分析」 癸生川陽子(横国大)	トピックス	
12:10-12:30 「STXM による隕石や微生物の観測:若手からの声を含めて」 菅 大暉(広大)	17:15-17:30 「PF における高圧 XAFS の現状と今後の展望」 若林 大佑・船守 展正(KEK 物構研)	
12:30-12:50 「都市ごみ焼却灰に対する STXM の適用:POPs の生成・抑制の理解を目指して」 藤森 崇(京大)	X 線分光の将来像【座長:稲田康宏(立命館)】	
顕微分析の将来像【座長:高橋嘉夫(東大)】		
14:00-14:40 「X 線顕微鏡による物質科学研究の将来像」 小野 寛太(KEK 物構研)	17:30-18:00 「材料の 5D イメージングへの期待」 木村 正雄(KEK 物構研)	
	18:00-18:30 「最先端 3 GeV 蓄積リングの設計と光源性能」 原田 健太郎・土屋 中央(KEK 加速器)	
	18:30-19:00 「PF-UA と新光源への期待」 朝倉 清高(北大)	

題点(高次光除去の必要性,マンパワーとビームタイムの不足の問題)が指摘され,その解決のためには STXM 専用ビームラインの建設が望まれることが確認された。

休憩をはさみ,上記 S2 課題で行われている STXM を利用した研究の紹介が続いた。守友浩氏(筑波大)は,有機薄膜太陽電池中の有機物の混合状態を STXM で解明した研究を紹介した。この研究は,STXM の特徴を生かしたユニークな研究であり,大きな注目を集めた。次に和穎朗太氏(農環研)は,土壌中の有機物が鉱物・無機物との相互作用により安定化するプロセスを STXM で調べた研究を紹介し,地球温暖化問題や炭素循環の研究における土壌の重要性を指摘した。引き続き光延聖氏(静岡県立大)は,鉱物界面で微生物が分泌した化合物による鉱物の溶解現象を STXM で観察したユニークな研究を紹介した。さらに癸生川陽子氏(横国立大)は,隕石中に存在する高分子有機物の生成過程の解明に STXM が威力を発揮することを示した。cSTXM の利用研究の最後として,菅大暉氏(広島大)は STXM を用いた多彩な研究を紹介すると共に,学生として他の STXM ユーザーのサポートに奔走している現状を紹介し,改めて PF-STXM のマンパワー・ビームタイム不足の問題や今後の展開に対する懸念が浮き彫りになった。最後に藤森崇氏(京大)は,ALS の STXM を利用して行った,都市ごみ焼却灰に対する STXM 分析の結

果を紹介し,焼却灰中で芳香族炭素が濃集する現象があることが明らかにされた。

昼食をはさみ小野氏(PF)は,X線顕微鏡による物質科学研究の将来像を熱く語り,STXM を用いた磁区観察や,それを一歩進めた局所的な磁氣的相互作用の定量的可視化について解説すると共に,中性子などの他のプローブと組み合わせた研究の重要性を指摘した。

これ以降の午後のセッションは,硬 X 線領域の顕微分析の研究紹介となり,まず関澤央輝氏(電通大)は,SPring-8 BL36XU における 2D/3D 顕微 XAFS イメージング計測を用いた最先端の顕微 X 線分光分析研究を紹介した。続いて稲田康宏氏(立命館大)は,二次元検出器と非集光 X 線を用いたイメージング XAFS システムの開発と,蓄電池電極反応を数 10 μm の空間分解能と 10 ms オーダーの時間分解能を持って分析した例を紹介した。また新田清文氏(SPring-8)は,コヒーレントな光源の特性を生かしたコヒーレント回折イメージング(CDI)法と XAFS 法を組み合わせた CD-XAFS 法を紹介し,10 nm を切る空間分解能での XAFS 分析の展望が述べられた。

休憩をはさんで,PF におけるセミマイクロビームを用いた複合分析ビームラインとして大きな期待を集めている BL-15A の紹介が仁谷浩明氏(PF)からなされた。続いて 2 題は,現在は BL-4A を利用しているが,将来的に BL-



図3 終了後の集合写真

15Aでの展開も考えられる硬X線顕微分析の研究紹介で、和田敬広氏（東京医科歯科大）からは口腔内の種々の金属修復物や歯科矯正用金属材料から口腔粘膜に溶出・蓄積した金属元素の分布測定と化学状態評価について、原田誠氏（東工大）からは μ -XRF-XAFSを用いた氷中の金属元素の分布と水溶液に残存する金属イオンの化学形について、興味深い発表があった。またXAFS分析のトピックスとして、船守展正氏（PF）から、最近開発されたPFでの高圧下でのXAFS分析装置の紹介が行われ、ここでもXRDとXAFSを複合的に利用した活発な利用研究の展開が期待される。

最後のセッションは、村上洋一PF施設長のご参加も得て、今後の展望にも重きをおいたセッションとなった。まず木村正雄氏（PF）から、今後の材料科学において、材料のheterogeneityを考慮し、3Dの空間分解能を持ち、時分割と機能発現のパラメータの分解能（=2D）をも含めた“5Dイメージング”の必要性が述べられた。次に原田健太郎氏（加速器七系）から、世界最先端の放射光源の現状紹介と周長約440 m、3 GeV、500 mAの光源で、十分なエミッタンスと輝度を持ち、既存の新第3世代光源を上回る光源の構築が可能であることが述べられた。最後に、お忙しい中講演30分前にかけて下さった朝倉清高氏（北大）は、PF-UA執行部としてのお立場から、現在の蓄積リング型光源の急速な進歩に鑑み、次世代光源として新蓄積リング型光源がPF-UAから提案されていること、その実現のためにはユーザーの熱意とそれを汲み取る旗頭が必要であることを述べられた。

今回の研究会は、これまで別々に議論されることの多かった軟X線領域と硬X線領域のX線分光研究を、X線顕微鏡という共通項の下で同時に議論する稀有な機会となった。図らずも研究会が1日で行われたため、これまで互いに議論をする機会に恵まれなかった人たちが一堂に会することで、多くの新たな発見があったものと思う。また最後に朝倉先生のご参加も得て、実現が期待される次世代放射光光源についての議論も行われ、今回討議したX線顕微鏡

に寄せる期待が、次世代光源で大きく花開くことを願って、閉会となった。

最後に、本研究会の運営を支えて下さったPFの物質化学グループおよび電子物性グループの皆様、秘書室の高橋良美さん他の皆様に深く感謝いたします。有難うございました。

16th International Conference on Small-Angle Scattering (SAS2015) 参加報告

放射光科学第一研究系 斉藤耕太郎

9月13日から18日にかけてベルリン工科大学にて開催された第16回小角散乱国際会議SAS2015に参加してきた。公式ウェブサイトによると、発表申請が514件、口頭発表129件、ポスター発表336件、参加者424名となっており、特定の実験手法の会議にしては大きいなという印象を持った。国際結晶学連合IUCrの一部門としての扱いかから、参加者急増に伴いIUCrのSAS委員会がIUCrの大会から独立した国際会議を運営するように至ったという経緯があるようである（<http://asrc.jaea.go.jp/kisonote/kagaku/25kagaku/25tansin.pdf>）。参加者数上位10カ国はドイツ121名、アメリカ45名、日本43名、フランス33名、デンマーク17名、イギリス16名、オーストリア15名、オーストラリア14名、ロシア13名、スウェーデン13名となっており、小角散乱コミュニティでは日本勢のプレゼンスがかなり高いことがうかがえる。これは京都にて開催されたSAS2006が欧米以外での初めての開催であったことから推察できる。推察になってしまうのは、私が永久磁石材料研究の一環で2013年から中性子小角散乱(SANS)を使い始めたばかりの新規ユーザーだからである。本報告は物性物理出身で応用材料研究に携わる小角散乱コミュニティの新参者の視点に基づいていることをご承知いただきたい。

小角散乱という名前とは裏腹に、この手法は生体物質、

ソフトマター、金属組織、磁性材料などかなり広い研究分野で活用されている。小角散乱から得られる構造情報が、マテリアルサイエンスの中でも機能的重要度の高いナノメートルからマイクロメートルオーダーの階層であることを考えると当然であろう。ただ、発表者の内訳はやはりコロイド、ポリマー、バイオマテリアルといった生物、ソフトマター関連に占められ、我々のように固い無機物を対象にしているのは圧倒的少数派であった。このように広い研究分野を対象とした学会を少数派として楽しむには、研究上の興味のある数少ないセッションに参加している時間以外は自分の研究と全く関係のない分野のポスターを素人として眺めるという方法がよい。幸いなことに、各種ポリマーやコロイド、界面活性剤といった説明がないと要点の掴みにくい発表に混ざって（これらのテーマがつまらないと思っているわけではない）、髪の毛、イカの吸盤、ウニのトゲといった印象的な試料に関する発表を見つけた。イカの吸盤についている環歯と呼ばれる小さなギザギザは非常に丈夫で熱加工の容易なバイオプラスチックになる可能性があり、その特異な材料的特性には複数のたんぱく質が織りなす階層構造が重要な役割を担っているという。テクノロジー系ブログが好きそうなネタである。調べてみるとやはり、さらに驚きの自己修復に関する続報が Engadget に取り上げられていた (<http://gizmodo.com/2015/09/03/squid-teeth-self-healing-material/>)。対象分野の広い学会はなかなか深い議論ができないのが難点だが、このような発見があるのが面白い。

イカの吸盤から酸化鉄ナノ粒子まで様々な研究発表がある一方で、ほぼ全ての発表においてパッと見ただけでは違いを見出すのが難しい測定データが示されているのが小角散乱国際会議の一つの特徴であろう。明確なピークを示す試料も一部あるが、実験室X線、放射光X線、中性子といったプローブの種類に関係なく大抵どれも似たような右肩下がりの両対数プロットなのである。粉末・単結晶回折も

ぱっと見では同じようなデータばかりだが、ピークがたくさんあるので実は違いは明確であり、解析の際もそれら大量のピークの位置と強弱をばっちり再現できていれば納得もしやすい。しかし、多くの小角散乱で得られるようなピークのないほぼ単調減少の両対数プロットで議論できるのは傾き＝減衰指数や肩の位置くらいである（初めてのSANS 実験で両対数プロットのデータを目の前にしたときに「こんなにのっぺりしたデータから何かわかるのだろうか…」と心配になったことをよく覚えている）。様々な単位構造・階層的構造を持った多種多様な試料の情報がこれらわずかな特徴に凝縮しているということは、小角散乱のデータ解析がモデルに強く依存することを意味する。この点に関して、ある plenary lecture の質疑応答で印象的な場面を見かけた。講演は、牛乳中でカルシウムを内包するカゼインというタンパク質の micell の構造について数十年続く議論に決着をつけたという内容であった。Ca の L2 端を使った元素選択的な SAXS 及び長年の研究によって蓄積された傍証に基づき三つの特徴的スケールを持つモデルを構築し、これまで複数の仮説によって説明が試みられていた小角散乱プロファイルを見事に再現していた。これに対し質疑応答にてある研究者が「こんなパラメーターの多い解析は学生には到底見せられたものではない」とコメントした。確かにわずかに肩がある程度の単調減少曲線を三分割してフィッティングすれば実験結果と一致する可能性は非常に高くなるが、講演者の用いたモデルは他の手法で得られた情報を考慮した上で構築された妥当なものであり、パラメーターを増やしてとりあえず測定と合わせただけという雑な解析ではないように私には思えた。講演者もそのように回答し座長もフォローしたためか議論にまでは発展はしなかったが、他の手法で得られた情報と照合しないとモデル依存性の高さに足をすくわれてしまうのが小角散乱データ解析の難しさであることを示すシーンであった。

前述の通り、本会議の発表タイトルをざっと見る限り



図1 ポスター会場となったベルリン工科大自慢のアトリウム。弦楽四重奏の生演奏つきウェルカムレセプションもここで開催された。美しいタイルの床は現在私の iPhone の壁紙である。

小角散乱コミュニティは広い研究分野をカバーしている一方で研究者数の分布にはかなり偏りがある。まずX線(SAXS)と中性子(SANS)というプローブで大まかに分類を試みると、実験室系X線も使えるSAXSに関する発表がSANSの三倍弱あることが分かる。口頭発表の数で見ると、装置や解析環境の開発を除くとソフトマター、ポリマー、コロイド、バイオマテリアルがほとんどを占めており、無機物を対象にしている研究自体が非常に少ない。これら手法と分野の比率を合わせて考えてみるだけで、我々のようにSANSを使って永久磁石材料の研究をしている研究者がいかにか少数派であるかが分かる。実際、私たちの他にはルクセンブルク大学のグループしかない(そもそもSANSの磁気散乱を活用している研究者自体が非常に少ない)。今回のポスター発表は、長年永久磁石研究において無視されてきた部分をSANSによって実験的に明らかにできたという成果を小角散乱コミュニティにも知らせたいと思い申し込んだものであるが、ポスターの見栄えが悪かったのか、ルクセンブルク大のグループと長い時間話し込んでしまったのが悪かったのか、なかなか輪の外にアピールする機会を持てなかった。薄々気づいてはいたが、今自分たちが立っているのは群衆ひしめき合う中で抜きん出て到達する類の最先端ではない。ひと気のない事実上の最先端で、群衆を抜き去ったトップランナーが味わう孤独とは異なる単純な孤独を感じているだけである。しかし、ここがいつまでもただの事実上の最先端であるとは思っていない。今後、物性物理では局所、時分割という"きれいな系"で時空間をさらに細かく調べるキーワードと同時に、非平衡と不均一というこれまで"きたない系"として忌避されてきたキーワードが重要になってくるはずであり、これは物性物理と応用材料の接点となる。バルク試料内部のマルチスケールな構造情報を得られるSANSや放射光を用いた元素選択SAXSは非常に重宝されるだろう。その時に備えて、せめて現在の事実上の最先端の足場を整える程度の貢献はしておきたい。

最後に、本会議のカンファレンスディナーの特筆すべき

素晴らしさについて記したい。カンファレンスディナーのショーといえばダンスや演奏がお馴染みだが、SAS2015のショーは一味違った。即興劇である。あらかじめディナー出席者に「職場でよく言う／聞くセリフ」というあるあるネタを紙切れに書いてもらい、それをステージにばらまいておく。ベルリンを拠点として活動するDie Gorillasという即興劇グループの役者三人が「孫娘と久しぶりに会った祖父」といった大まかな設定のなかで「おばあちゃんはよくこう言っていたよ」などのフリに続いてランダムにその紙切れを拾って読み上げる。書いてみるとこれだけなのだが、仕事上の多くの事情を共有できる特定の実験手法のユーザーコミュニティの特徴を活用したアイデアと彼らの即興劇を作り上げる瞬発力のおかげで、ランダムに選ばれたあるあるネタと劇中の状況が時にはチグハグに時にはドンピシャに合わさり、ドイツワインで上機嫌になった参加者には終始大ウケであった(「お母さんはいつも言っていたね…ビームダンプの最新情報は一時間後に更新しますってね」、「昨夜何か異常はあったかね?」「リアクターがリークしています」などなど)。また、Guinier prize受賞者のplenary lectureの概要をオペラ調にして歌い上げるというパフォーマンスも見事だった。世界最大規模の芸術大学を有し、現代芸術の盛んな街ベルリンならではのショーだったと言える。

次回のSAS2018はアメリカ・ミシガン湖畔のワインの街トラバースである。3年後にどこで何をやっているか全く分からないが、まだ小角散乱に関わっていれば論文の一本でもひっさげてワイナリー巡りも含めて参加したい。



図2 講義室の背もたれに書かれた落書き。どこの学生もやることは同じである。