

軟 X 線領域の放射光を用いた XAFS 測定：絶縁体，溶液試料への応用

名古屋大学未来材料・システム研究所 八木 伸也*

When considering the chemical state analysis of materials consisting of elements that absorb soft X-rays, it is necessary to consider the electrical properties and physical states of the materials. Furthermore, when performing non-destructive analysis, the charge-up effect and the condition of outside pressure must also be taken into account. In this paper, I explain that the chemical state analysis of the materials can be performed “as prepared” by the X-ray absorption fine structure method using the He-path system. I also touch on the interpretation of the sulfur K-edge NEXAFS spectra for the vulcanized squalene and L-cysteine aqueous solution as examples.

Keywords: soft X-ray, He-path system, sulfur K-edge NEXAFS, L-cysteine, vulcanized squalene

1 緒言

我々は、非常に多くの材料が存在する環境の中で生活をしている。それら材料は、物理状態として固体、液体、そして気体、さらには電気的な性質として導体、半導体、そして絶縁体というカテゴリで大別されるといっても過言ではない。特に石油化学分野からのプラスチック材料の誕生、そして医学・農学・生物学分野からの生体材料に関しても各種材料が利用価値の高いものとして世に出されてきた。

そのような材料の全てが“固体かつ導体”という物理状態・性質を有していたならば、分析対象としての材料の取り扱いが楽であり、後に説明するように分析を邪魔する効果も無く多くの研究者や開発者を悩ますことは無かったと思えるが、それら材料のうちの多く

は、“液体または絶縁体”という物理状態・性質を持っているため、材料中に存在している注目元素の酸化状態や還元状態をあらわす“化学状態”が容易に測定できない。

たとえば、その化学状態を分析するには、試料に X 線を照射し注目元素から放出される光電子の運動エネルギーを分光して得られたスペクトルを解釈する X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) が一般的に利用されている。しかし、注目元素を含め試料を構成している他の元素からも放出された光電子分がアース端子から補充されやすい導体の場合は測定に関して問題は生じないが、絶縁体の様に補充されるべき電子が X 線の照射領域まで移動しにくい場合には、照射領域に正電荷が蓄積される“チャージアップ効果”により XPS スペクトルが歪んでしまうために、スペクトルの解析が困難となる場合がある。

このようなチャージアップ効果を回避しつつ試料の化学状態を分析できる手法の一つに“He-path”を利用した X 線吸収微細構造法 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) がある。本稿では、この He-path システムについての紹介と、それを用いた測定例について紹介したい。

2 軟 X 線領域における He-path について

XAFS 測定は、単色に分光された X 線のエネルギーを少しずつ変えながら試料に照射し、各エネルギーに対して得られた X 線吸収係数に対応する試料電流 (ドレインカレントともいう) や蛍光 X 線を収量してスペクトルを取得する方法である。XAFS スペクトルは、吸収端から 50 eV 程度までの領域にみられる微細構造を意味する NEXAFS (Near-Edge XAFS) と吸収端から数 100 eV までの領域にみられる微細構造を意味する EXAFS (Extended XAFS) に分けて解釈する。一般的に NEXAFS からは、X 線吸収原子まわりの化学結合長や価数変化に関する情報が得られ、EXAFS からは、吸収原子に隣接する原子との結合距離 (必ずしも長距離秩序を必要としない) や配位数に関する情報が得ら

XAFS measurement with synchrotron light in soft X-ray region:
Application for insulator and liquid materials
Shinya YAGI* (Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University),
〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町
TEL: 052-747-6828, E-mail: yagi.shinya@c.mbox.nagoya-u.ac.jp

れる。

筆者はこれまでに、固体表面と吸着した分子の構造やその変化についての研究を実施してきた^{1,2)}。近年では、溶液中で作製した金などの金属ナノ粒子表面に吸着したアミノ酸分子や生体膜を構成するリン脂質分子の吸着構造に関する研究を推進している^{3,4)}。これらの分子は、L-システインやフォスファチジルコリン(PC)で、各分子を構成している元素には硫黄やリンが含まれている。しかし、それら元素の化学状態変化をXAFSによって分析するにはいくつかのクリアしなければならない「課題」があった。なぜならば、それら分子は生体分子であり、生体環境を模するためには“水環境”という条件が必須であると考えているからである。

ここで、その「課題」について触れておく。XAFS測定を実施するには注目元素の内殻電子(K殻やL殻など)を真空準位付近からそれ以上に励起する必要がある。たとえば、硫黄やリンの化学状態を知りたいならば、硫黄やリンの1s電子(K殻)を励起する方が測定及び解釈しやすいといえる。しかしながら、リンや硫黄のK殻吸収が生じるX線のエネルギーでは、大気を数ミクロンも減弱を受けず進むことはできない(課題1)。ならば、試料を真空中に置いた場合はどうかという、固体試料であれば何の問題もなくXAFS測定は実行可能であるが、試料が溶液環境中に存在している場合は、真空引きの過程において溶媒の蒸発や沸騰が生じ(課題2)、溶液環境中におけるXAFS測定が不可能になってしまう。

それらの課題を克服する工夫は、He-pathシステムの利用である。硫黄やリンは、第3周期に属する元素であり、それら元素のK吸収端は軟X線領域に分類されるが、この軟X線領域については明瞭な線引きによるエネルギー領域の区分は無い。しかしながら、この軟X線領域には、第2周期および第3周期に分類される元素の内殻吸収端が多く含まれるため、大気中に放射された際には、窒素、酸素や水蒸気などによる大きなX線吸収が生じる。そのため、軟X線を用いるXAFS測定を行うには、超高真空環境下が望ましいといえる。ただし、溶液試料等に対するXAFS測定では、先にも触れたように真空環境下では容易に溶媒が沸騰するなどの問題があるため、1気圧の測定環境を保持する必要がある。そのためには、1気圧のHeガスで試料まわりを満たすことが問題解決に結びつくことが考えられる。

この場を借りて少し解説をしておくと、Heは元素の周期律表で2番目の元素であり、数百eV以上のX線

に対しては大きな吸収係数を持たない。また、不活性ガスであるため、Heガス雰囲気下に置かれた試料と何らかの化学反応が進行することも無い。さらに、試料表面から放出された光電子の一部が、He原子に衝突し試料表面に戻ることも確率としてあるためチャージアップ効果が軽減されることが期待できる。

ここで、He-pathシステムについての歴史的な報告についてあげておくと、B. Hedmanらは今から35年前の論文で、ある動物の血液細胞の硫黄K吸収端NEXAFSスペクトルの取得を独自のHe-pathシステムを用いて成功している⁵⁾。ここで筆者の考えを述べておくと、この時代は軟X線領域のX線を用いたXAFS測定が多く研究者に広まっておらず、かつスペクトルの解釈についても多くの研究者によって議論が活発に行われる環境ではなかったため、このHe-pathシステムについても世界中の放射光施設でポピュラーではなかったと感じている。

また、一般的な軟X線分光ビームラインの構成について触れておく。ビームライン本体は、電子蓄積リングの光源取り出しポートに接続されており、超高真空環境を維持したまま集光ミラー(前置鏡)、分光器、集光ミラー(後置鏡:必要に応じて)、そして分析チャンバで構成されている。本稿で述べているHe-pathシステムは、末端の分析チャンバの更に下流部にタンデム配置で接続されるため、分析チャンバまでの超高真空エリアとHe-pathシステムの大気圧エリアを何らかの

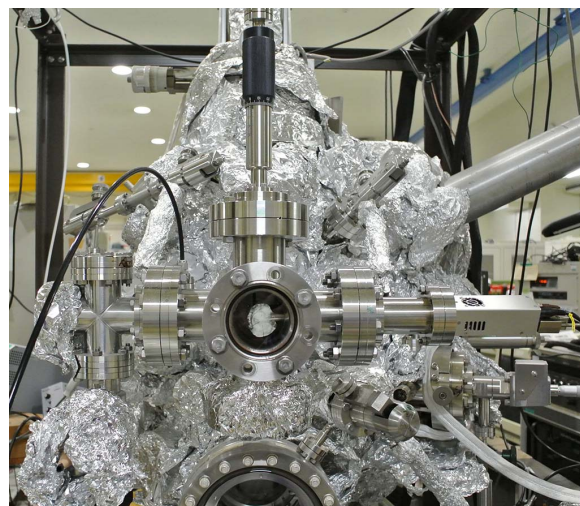


Figure 1. Photographic view of He-path system at the end station of BL-3 in HiSOR, Hiroshima University.

工夫で分断する必要がある。

これを実現するために筆者は、20 μm 厚の Be 薄膜を用いて He-path システムを作製した。当初は広島大学の放射光科学研究センターにある HiSOR 蓄積リングに接続されている二結晶分光器ビームライン (BL-3) の末端分析装置の下流部に He-path システムを装備した (Fig. 1)。Figure 1 にある ICF-114 六方クロスと末端分析装置の間に Be 薄膜を装備した“両面フランジ”を介して He-path システムを装備した。このシステムの“ミソ”は、Be 薄膜の固定 (真空シール) は、バイトン製 O-リングを用いている所である。He-path システムの上流にある末端分析装置を超高真空環境から大気圧環境にパージする際と、真空引きをする際に注意を払えば、Be 薄膜の破断による真空事故は皆無である。

先述した HiSOR の BL-3 に設置されている He-path システムと同様のシステムは、あいちシンクロトロン光研究センター (AichiSR) に設置されている軟 X 線分光ビームライン (BL6N1) の末端装置にも設置されている。こちらのビームラインや末端装置まわりの構成については Fig. 2 や施設のホームページを参照されたい⁶⁾。この BL6N1 における He-path システムでは、He ガスは 200 ml/min–400 ml/min 程度の流量を維持しており、試料を 6 方クロス上部から挿入しフランジに固定する。測定対象の試料は、Fig. 3 にあるような試料固定ホルダに取り付ける。取り付け方法は、導電性のある両面テープや金属ネジによる固定などの方法があるが、ユーザによっても独自の手法で固定する場合もあり、ユーザ側に任される自由度もある。筆者は、もっぱら導電性のある両面テープを用いている。Figure 3 は、3.2 項で記述している溶液試料を取り付けた場合の写真である。以下では、He-path システムを

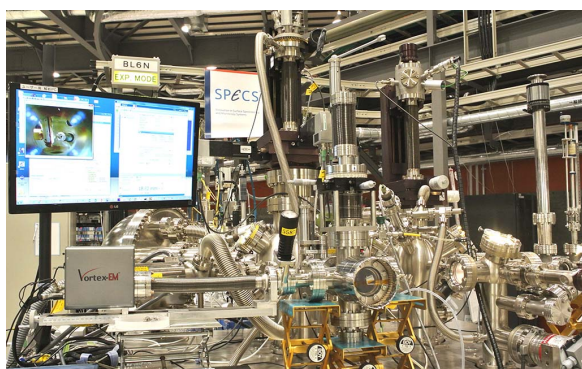


Figure 2. Photographic view of He-path system at the end station of BL6N1 in AichiSR.

用いた具体的な測定例を硫黄元素を含む試料系 2 つをあげて説明をする。

3 具体的な He-path システムを用いた測定例

3.1 ゴムの加硫反応の解明に向けたスクアレン分子の加硫反応

絶縁体材料の中で大きな電気抵抗値を持つものとして“ゴム”があげられる。そのゴムを利用した材料の中で我々の生活を大きく支えているものに“加硫ゴム”がある。ゴムの加硫反応は、1839 年に C. Goodyear により発見され、その業績は米国での特許取得にいたっている⁷⁾。当初は天然ゴムに硫黄粉末 (S_8) を混合 (混



Figure 3. Photographic view of sample holder and bubble wraps for liquid sample. These bubble wraps are fixed with double-sided tape on the holder.

鍊)し、加熱することで反応させていた。その後、長い年月をかけて加硫促進剤やカーボンブラック、そしてシリカ配合剤等を添加し、加硫ゴムの性能を実効的に使用できる“タイヤ”にまで向上させてきた。しかし、極めて高い電気抵抗値を有する点で先述したチャージアップ効果により、X線をプローブとする計測は困難なものであった。

加硫ゴムを分析するためには、当然その試料を作製する必要がある。加硫ゴムは、ゴム分子中に存在する2重結合部位に硫黄分子(S_8)が加硫・架橋することで極めて優秀な弾性体性能を有する。天然ゴムやブタジエンゴムなどは、その材料中に2重結合を含むため“ジエンゴム”とも呼ばれている。しかしながら、それらゴムに対して加硫反応を促進するためには、人力では極めて困難な修行にも似た労力を必要とする。そのため、混練時に生じた練りムラのために、取得したい加硫ゴム試料が持つ本質的な物性についての知見に不確かさが生じることが容易に想像できる。

そのため、筆者は、ジエンを多く含み、かつ常温・常圧で“液体状態”であり、さらに加硫反応を実現するために必要な加熱温度以上の沸点を有する炭化水素化合物を探したところ、“スクアレン:Squalene ($C_{30}H_{50}$)”に辿りつき、これをゴムの代替分子として利用することを着想した⁸⁾。分析試料は、スクアレン(5 mL)の質量に対し数%の硫黄粉末を秤量し、それらを混合したのちに120°Cから160°Cの温度範囲の任意温度で加熱しながら、加熱機構付マグネチックスターラで攪拌することで調製した。加熱温度に依存するが、数10分から数時間の加熱時間で試料の色が透明から徐々に黄色味がかかり、最終的に褐色を帯びることが観察された。

Figure 4に、(a)加熱後の試料の様子と(b)試料ホルダに取り付けた溶液セル内に試料を注入した様子を示すが、Fig. 3との違いについて触れておく。粘性の低い溶液試料をセル内に注入する際は、適当なシリンジを利用すればよいが、粘性の高い溶液試料の場合には、ポジティブディスプレイメント式のピペッタを用いた。その際は、確実に溶液試料をセル内に注入するために、溶液セル一つを準備するようにした。ただし、用いた溶液セルは同じものである。その試料調製では、任意の温度で一定の反応時間が経過した試料を加熱台から取り外し、室温の水にて冷却したのちに試料は冷蔵庫(4°C程度)で保管した。それら試料については、シンクロトロン放射光施設でのNEXAFS測定実施の当日まで冷蔵庫内で低温保存し、余計な加硫反応が進まないように配慮した。ただしFig. 4(a)に

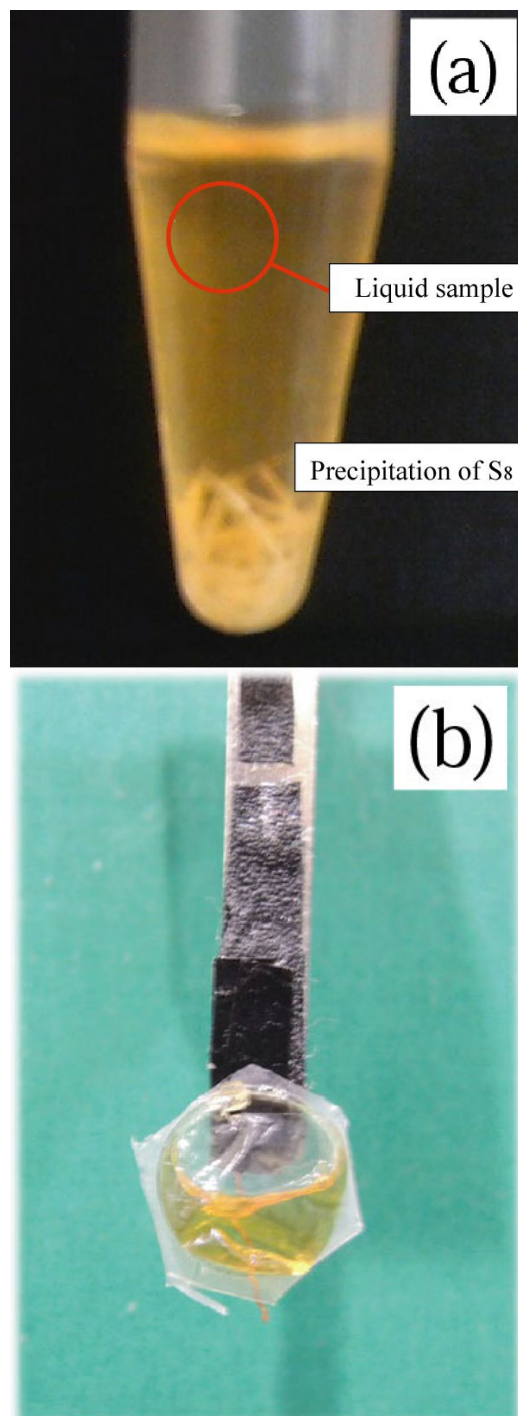


Figure 4. Photographic views of the vulcanized sample after heating (a) and the vulcanized sample injected into the liquid cell attached to the sample holder (b).

あるように、加熱反応後のスクアレンが低温保管された際に加硫反応に使われなかった硫黄試料の再結晶化

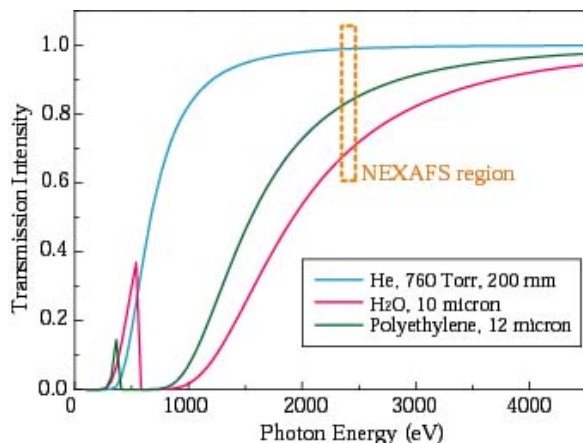


Figure 5. Transmission curve of He gas under 1 atm (760 Torr) with path length of 200 mm, water with path length of 10 μm and polyethylene film with path length of 12 μm . The energy region surrounded by the broken line shows the measurement region of sulfur K-edge NEXAFS.

が進行し、反応容器下部に結晶が沈殿したため、測定試料は溶液上部を分取し、溶液セル内に注入した。加硫反応を促したスクアレン試料は、シリンジで簡易的な溶液セル（梱包材で使用している“プチプチ”：川上産業株式会社の商標登録品）の内部に適量を注入した（Fig. 4）。一般的に、プチプチはポリエチレン製であり、耐水性および耐薬品性に優れた性質を有する。しかも、このプチプチの膜厚は 12 μm –15 μm 程度であり、He-path 中で十分に軟 X 線を透過する性能をもっている。ゆえに、数多ある溶液試料、さらに酸、アルカリに対しても、このプチプチまたはこれに準ずる溶液セルを準備・活用すれば、溶液自身や溶液中に存在するイオンやナノ粒子の NEXAFS 測定による化学状態分析が可能である。具体的な透過率計算結果については Fig. 5 を参照されたい。これは、B. Henke らによる報告⁹⁾を基に計算された 1 気圧の He ガス（長さ：200 mm）、水（長さ：10 μm ）、そしてポリエチレン（長さ：12 μm ）に対する X 線の透過率をまとめたものである。この Fig. 5 の示す意味は、軟 X 線領域も適切な工夫をすることで溶液試料についても化学状態を取得することが可能ということである。

硫黄 K 吸収端 NEXAFS 測定は、広島大学の放射光科学研究センター（HiSOR）の軟 X 線分光ビームライン BL-3 及びあいちシンクロトロン光実験施設の BL6N1 で実施した。蛍光 X 線の検出・取量は、比例

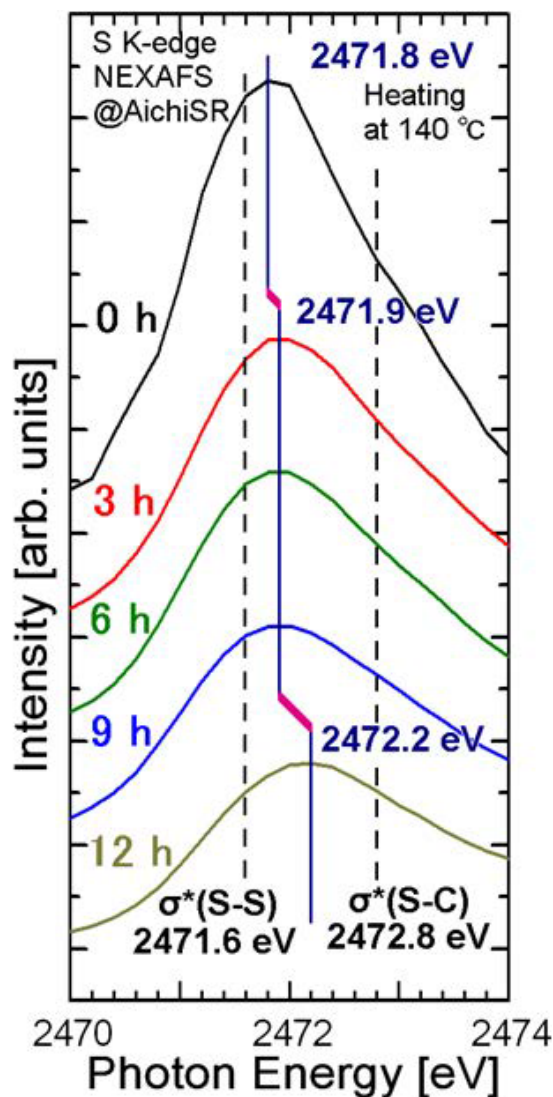


Figure 6. Reaction time dependence of sulfur K-edge NEXAFS spectra for the vulcanized squalene at 140 $^{\circ}\text{C}$.

計数管（HiSOR）、SDD（Silicon Drift Detector）（あいち SR）で行い、ともに同様の He-path システムを活用した。Figure 6 にスクアレンの加硫反応試料（140 $^{\circ}\text{C}$ で加熱）に対して得られた硫黄 K 吸収端 NEXAFS スペクトルをまとめ、スペクトルの変化が顕著にみられた 2470 eV–2474 eV のエネルギー領域を拡大したものを示す。全てのスペクトルは、2490 eV 近辺の edge-jump で規格化して表示している。ここで edge-jump について説明をする。edge-jump は、X 線の吸収が生じていないエネルギー領域（およそ 2460 eV–2465 eV 付近）の吸収強度と、X 線の吸収が生じたの

ちに幾らかの吸収ピークが現れていないエネルギー領域 (2485 eV–2490 eV 付近) の吸収強度との差をさす。この edge-jump は、測定している範囲内に存在する硫黄原子の存在量に比例しているため、この値を規格化によってそろえることで S-S 結合や S-C 結合に関する存在数についての議論が可能となる。

また特徴的なピークについて説明する。2472 eV 近辺に観察されたピークは、硫黄の 1s 軌道 (K 殻) から励起された電子が空いた軌道である σ^* (S-S) 軌道へ遷移したことに起因するピークであり、硫黄粉末試料中に存在している S-S 結合が多く存在しているほどそのピーク強度が大きいことに対応する。一方で、S-S 結合が解離して架橋長さが短くなる (S-S-S の総数が少なくなる) と、そのピーク強度は小さくなり、加硫ゴムの引張強度に関する数値も大きくなる (硬いゴムになる) と解釈できる。次に 2472 eV–2473 eV 付近のスペクトル構造の変化に目を移すと、加熱反応時間や加熱温度に依存して 2473 eV 付近が幅広くなってきていることに気がつく。これは、加熱反応時間が短く、かつ加熱温度が低い環境では観察されていないスペクトル変化である。これを解釈するために、S-C 結合を有する L-システイン分子の硫黄 K 吸収端 NEXAFS スペクトルと比較すると、2473 eV 付近に大きなピークを有することから、加熱反応時間及び加熱温度に依存して、S-C 結合が新たに形成され、その成分に起因したピークが加わることで、2472 eV–2473 eV 付近のピークの半値幅が増大したと解釈した。これは、スクアレン分子中の炭素鎖の炭素原子と硫黄粉末との間で架橋反応が生じていることを示していると結論付けた。これらのピーク成分解釈を基にしてスクアレンと硫黄粉末の反応についてまとめると、次のようになる。(i) 加熱時間を長くすることで架橋反応は生じる、(ii) 高温では架橋反応は短時間で終息する、(iii) 150 °C 以上では、S-S 結合に起因するピークの強度は大きく減少する。

これら得られた特徴のうちで、(iii) については非常に興味を引く結果である。それは、加硫ゴム材料に対しては、本実験のように容易な試料準備で、かつ簡単な測定で半定量的な物性評価が可能であるとは誰も想像していなかったと思われる。ここ 10 数年で He-path システムが広く認知され、多くの技術者によって活用されてきたため、タイヤメーカーを含む弾性体を研究・開発している企業からの軟 X 線ビームラインの利用が増えていると聞く。これらの結果は、名古屋大学工学の校条洋輔氏の卒業論文 (2013 年度) でまとめられたものであるため、同様の研究内容に関する掲載論

文としては K. Shirode らによる論文¹⁰⁾ を参照いただきたい。

3.2 L-システインの水環境における解離反応

筆者はこれまでの研究で、金属ナノ粒子を作製し、その表面と有機分子がどのような反応をするかについてシンクロトン放射光を用いて明らかにしてきた。近年では、溶液中で低温プラズマを利用した金ナノ粒子の作製が H. Nameki らにより発表された¹¹⁾。驚くべきことに、この金ナノ粒子は金、塩化ナトリウム等の電解質、そして作製場である水を必要とするのみで作製され、いわゆるナノ粒子の凝集を防ぐために添加されている分散材を必要としない。この作製方法は、液中プラズマ法 (SPP: Solution Plasma Process) と呼ばれていて、ナノ粒子の作製から数年経過しているにもかかわらず安定にコロイド状態を維持している。作製手法については、愛産研ニュース^{11,12)} を参照されたい。この SPP 法で作製した金ナノ粒子は、塩化ナトリウムを電解質に選んでも作製は可能である。この場合、金ナノ粒子以外は、水、電解質に由来するイオンのみが存在しているため生体アミノ酸との吸着反応について明らかにすることを考えた。これは、近い将来に生じると考えている金属ナノ粒子の生体に対する負荷 (悪影響) に関する基礎的な知見になると考え、実施しているものである。

筆者は、これら金属ナノ粒子表面に吸着する生体分子の研究を推進している^{3,4)}、一方で水溶液中に溶解し分散しているアミノ酸分子 (L-システインなど) の状態についても研究の触手をのぼしている。それは、水溶液試料に照射した軟 X 線により生じたラジカルによるアミノ酸分子の解離反応を解明することで、固体表面に吸着した分子の加工を制御し、これまでにない表面改質反応に応用することに繋がると考えたためである。まずは、これまでの基本的な試料作製ノウハウ、溶液試料に対する NEXAFS スペクトルの取得技術、そしてスペクトルデータの解釈経験が豊富な L-システイン分子を含む水溶液試料に対する硫黄 K 吸収端 NEXAFS 測定を実施した。以下では、未発表ではあるが水環境中における L-システイン分子の解離反応について興味深い結果が得られた部分についてのみピックアップして述べることにする。

L-システイン分子 (20 mg) を超純水 (5 ml) に溶解した水溶液試料は、先に述べた溶液セルにシリンジによって分取し、試料ホルダに導電性両面テープで固定したのちに He-path システム内に設置した。硫黄 K 吸収端 NEXAFS 測定は、あいちシンクロトン光実験施設

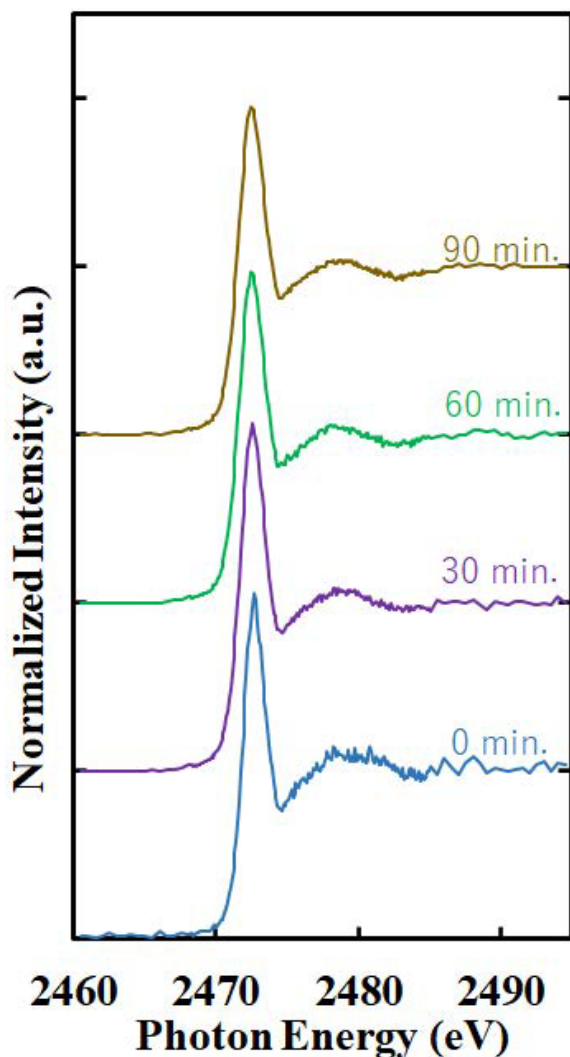


Figure 7. Irradiation time dependence of sulfur K-edge NEXAFS spectra for the L-cysteine aqueous solution.

設の BL6N1 で実施した。これは、溶媒である水の蒸発を抑制する意味で、He ガスの流量調整が精密に行える機構を装備しているビームラインで NEXAFS 測定を行う必要があると考えたためである。蛍光 X 線の検出・収量は、SDD で行った。NEXAFS スペクトルは、硫黄元素の K 吸収端近傍を網羅するように 2460 eV から 2495 eV の測定エネルギー領域で取得し、エネルギー送り値は、2468-2483 eV のエネルギー範囲では 0.1 eV、それ以外は 0.2 eV と、できるだけ 1 回の NEXAFS 測定の測定で測定時間がかからないように測定パラメータを設定した。測定時間は、各エネルギー位置では 2 秒であり、1 回の NEXAFS スペクトルの取

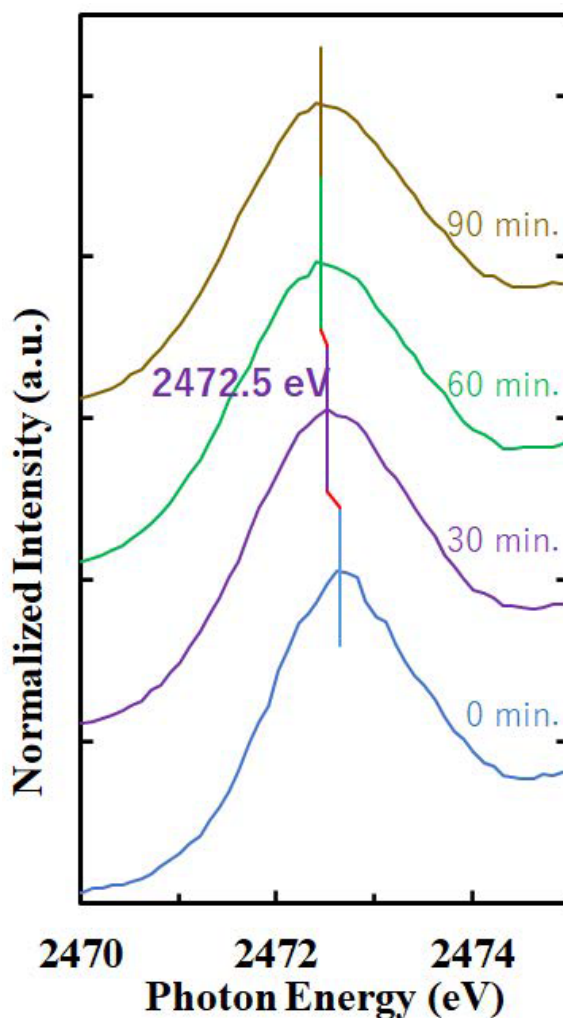


Figure 8. Enlarged view of the energy region 2470 eV–2475 eV of Fig. 7.

得には約 9 分を要する。この測定を一か所の測定場所に対して 11 回の連続測定を実施し、L-システイン分子の硫黄原子まわりの化学状態変化がどのように変化するかについて調べた。

Figure 7 に L-システイン水溶液に対して測定した硫黄 K 吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。これら NEXAFS スペクトルは、edge-jump で規格化し、11 回の全てのスペクトルのうちの幾つかを示している。図中に示している時間は、測定を開始してからの X 線照射時間のおおよその積算時間である。全てのスペクトルの形は、概ね変化していないようにみえるため、Fig. 8 に 2470 eV–2475 eV のエネルギー範囲について拡大した図を示す。その結果、2472.6 eV にみられる σ^* (S-C) への遷移に起因したピークの強度が徐々に減

少し、かつピーク位置が低エネルギー側にシフト、さらにピークの半値幅が低エネルギー側のみ増加していることがわかった。これは、2472.6 eV よりも低エネルギー側に新たなピーク成分が生じていることを示している。既往の研究より 2472.4 eV のピーク成分は、L-システインの S-H 結合が解離して生じた L-システインチオレートが存在していると考えた。この解離反応は、照射 X 線による直接的な分子解離反応や水分子から生じたラジカルによる攻撃反応などが考えられるが、しっかりとした証拠を得ていないため、本稿ではこれ以上の議論は控えるが、チオレート種の存在は明らかである。

一方で、NEXAFS スペクトルを edge-jump で規格化せず、測定したままのスペクトルを表示したものを Fig. 9 に示す。これら一連のスペクトル群からいえる

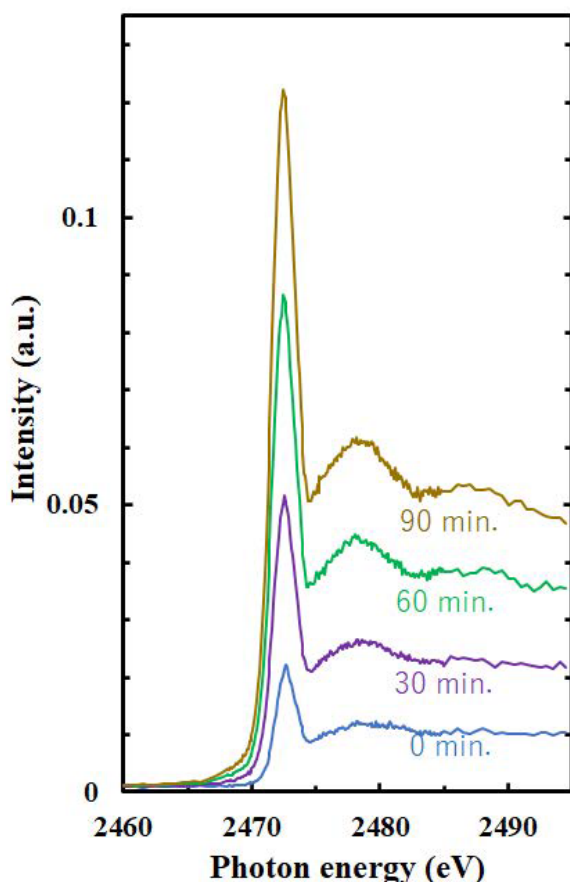


Figure 9. Irradiation time dependence of sulfur K-edge NEXAFS spectra for the L-cysteine aqueous solution without normalization by the edge-jump.

ことは、edge-jump の大きさが、測定のたびに増加してきていることである。これは、あいち SR における電子蓄積リングがトップ・アップ運転モードであるため蓄積電流値が一定値に保たれているので、試料に照射されている X 線の照射量も測定時間に依存せず一定であることを考慮すると、L-システイン分子が測定領域に徐々に増加していることを意味している。一般的に考えて、水溶液中に分散している分子が X 線を検知し、X 線の照射領域に集まってくるとは考えられないため、この L-システイン分子の増加は、溶液セルの表面（溶液が接している側）への L-システイン分子の吸着反応が進行していることを示しているという興味を引き立てる結論にいたった。ただし、どのような機構で溶液セル表面に吸着しているかについては割愛する。

4 まとめ

ここで紹介したように He-path システムは、軟 X 線領域に吸収端をもつ元素に対して、煩わしい真空機器を取り扱わなくとも極めて有用な情報を取得することを可能にすることが理解できる。特に絶縁体試料や溶液試料に対しては照射 X 線による損傷は考慮しなくてはいけませんが、チャージアップ効果を気にすることなく化学状態の情報を入手できる点は“素晴らしい”の一言である。He-path システム自体は、多くの研究者によって軟 X 線に限らずいろいろな試行がなされており、分析したい試料系に合わせたシステムの構築が実施されている。ここでいうべきは、極めて精密かつ高価なシステムの導入を考えなくとも、知りたい情報は“意外とさっさと入手できることもある”ということである。しかも、既往の知識や経験の適応により安価でハンドリングしやすいシステムの構築も可能である。さらに、ここで紹介した 2 つの測定例で読者の方々に伝えたい点がある。3.1 項においては、分析試料が直接的に調製することが困難であっても、工夫をすれば十分に研究するに値する試料調製が可能な試料系を見つけることができるという点である。次に 3.2 項においては、NEXAFS スペクトルを取得したのちに edge-jump で規格化し、スペクトルを並べて解釈するという“ルーチンワーク”のみしか実施してない研究者または研究グループでは、なかなか気が付かない情報だと考える。普段より“生データ”から得られる情報をとことん絞り出すことを念頭において解析することの大切さを改めて思い知った経験であった。

〈謝 辞〉

本稿をまとめるにあたり、広島大学 HiSOR および あいち SR のスタッフの先生方やビームライン担当者の方々に感謝申し上げます。さらに筆者が受け持っている研究室の池永 英司准教授、小川 智史助教、大学院学生ならびに学部学生の皆様に感謝申し上げます。

〈参 考 文 献〉

- 1) S. Yagi, T. Yokoyama, Y. Kitajima, Y. Takata, T. Kanazawa, A. Imanishi, T. Ohta, *Surf. Sci.*, 311 (1994) 172.
- 2) T. Nomoto, S. Yagi, K. Soda, G. Kutluk, H. Sumida, E. Hashimoto, M. Taniguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 4 (2006) 39.
- 3) C. Tsukada, T. Tsuji, K. Matsuo, H. Nameki, T. Yoshida S. Yagi, *J. Surf. Anal.*, 20 (2014) 230.
- 4) C. Tsukada, T. Tsuji, K. Matsuo, T. Nomoto, G. Kutluk, M. Sawada, S. Ogawa, T. Yoshida, S. Yagi, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, 76 (2015) 012001.
- 5) B. Hedman, P. Frank, J.E. Penner-Hahn, A.L. Roe, K.O. Hodgson, R.M.K. Carlson, G. Brown, J. Cerino, R. Hettel, T. Troxel, H. Winick J. Yang, *Nucl. Instrum. Meth.*, A246 (1986) 797.
- 6) <http://www.astf-kha.jp/synchrotron/publication/files/6N1.pdf>
- 7) Goodyear, C.: USP 3633 (1844).
- 8) S. Yagi, Y. Menjo, C. Tsukada, S. Ogawa, G. Kutluk, H. Namatame, M. Taniguchi, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, 76 (2015) 012004.
- 9) B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 (1993) 181.
- 10) K. Shirode, H. Kawai, H. Oe, N. Nakamura, S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 18 (2020) 262.
- 11) H. Nameki, *Aisanken NEWS*, October (2009).
- 12) H. Nameki, *Aisanken NEWS*, September (2011).

〈著 者 略 歴〉

八木 伸也：1995年3月広島大学大学院理学研究科・博士課程後期修了，博士（理学）取得，1995年4月国立岡崎研究機構分子科学研究所 極端紫外光実験施設 IMS フェロー，1996年4月 広島大学理学部 助手，1996年5月 広島大学放射光科学研究センター 助手，2000年4月 名古屋大学大学院工学研究科 助教授，2007年4月 名古屋大学大学院工学研究科 准教授，2012年4月 名古屋大学エコトピア科学研究所 教授，2015年10月 名古屋大学未来材料・システム研究所 教授，専門：放射光科学，表面物理，触媒化学，趣味：釣り，潮干狩り，機械（車）いじり，美術作品の鑑賞・創作。