

放射光の分析化学への応用

——動き始めた九州シンクロトロン光研究センター——



岡 島 敏 浩

電子エネルギー 8 GeV の世界最大の放射光用電子蓄積リングを持つ大型放射光施設 SPring-8 や、1980 年代から国内の放射光利用の中心となってきた KEK-PF を代表として、国内には多くの放射光施設が建設されている。表 1 は一般供用施設として利用されている国内の放射光施設をまとめたものである。これらの放射光施設は、国内外における大学の研究者をはじめとして、公的研究機関や民間企業の研究者・技術者の研究に広く利用されている。我が国の放射光の利用研究は 1960 年代に始まった。当初の加速器のparasite利用の時代から約半世紀を迎え、この間の光源技術と利用技術の発展により、放射光利用の幅が大きく広がっている。現在では、第 3 世代光源と呼ばれるアンジュレーター等の挿入光源の設置を考えた電子蓄積リングの建設と利用が行われており、最近では第 4 世代光源として X 線自由電子レーザーの建設がヨーロッパ、アメリカ、そして日本で始まっている。放射光の発生と利用さらに関連する応用分野を、最近ではまとめて‘放射光科学’と呼んでいるが、放射光科学の中でも特に光源の進展については上坪宏道氏による詳しい解説が最近の放射光学会誌に掲載されているので、それを参考にされたい¹⁾。その記事の中で、現在の放射光施設は『計測・分析を中心とした科学技術インフラストラクチャー』の役割を果たすようになってきていると述べており、光源技術、利用技術の進展とともに進歩してきた現在の放射光科学は、分析化学にとって重要な役割を果たすようになっている。以下に、最近紹介された放射光の応用例の幾つかを紹介する。

電気を通さない絶縁体としてよく知られている石灰と酸化アルミニウムから構成される化合物 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、黒鉛と同程度の高い伝導度を示す金属状態になることが最近発見された。この原因を調べるため、放射光を利用した電子密度イメージングと粉末回折パターンフィッティングによる精密 X 線構造解析技術を用いて調べた

Application of Synchrotron Radiation to Analytical Chemistry:
Current Status of SAGA Light Source.

表 1 国内の放射光施設と電子エネルギー

施 設	電子エネルギー (GeV)	所在地
SPring-8	8.0	兵庫県佐用郡
KEK-AR	6.5	茨城県つくば市
KEK-PF	2.5/3.0	茨城県つくば市
New SUBARU	1.0~1.5	兵庫県赤穂市
SAGA-LS	1.46	佐賀県鳥栖市
HiSOR	0.7	広島県東広島市
Rits-SR	0.575	滋賀県草津市

結果、絶縁体であるナノのカゴの中に酸素イオンが入っている状態ではカゴの形が歪み、酸素イオンを電子で置き換えていくと、どんどんその歪みがなくなり、酸素イオンが減りある濃度まで電子が増えると、一気に全部のカゴの形が綺麗な、歪んでいない状態に至ることを明らかにした。そして、このとき、電子は急によく動けるようになり、その結果として、半導体が金属に変わると結論している。また、加齢に伴う髪の毛の「つや」の変化について、放射光を用いたマイクロビーム X 線小角散乱法により調べ、その原因と対策を明らかにしている。その結果、毛髪に含まれる 2 種類の細胞の分布状態が加齢とともに分布に偏りが生じることを明らかにしている。放射光を利用したこのような研究事例については、SPring-8 のホームページ (<http://www.spring8.or.jp/ja>) や PF のホームページ (<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>) にタイムリーに掲載されているので参照されたい。これらの内容を見るだけでも放射光利用のイメージがわいてくる。

このような中、2006 年 2 月に九州地区の産業応用に貢献することを目的に、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターが開所した。同センターには、入射用 260 MeV 電子線形加速器と 1.4 GeV 電子蓄積リングが光源用加速器として設置されている²⁾。これら光源加速器を有する施設の名称は SAGA Light Source (略称は SAGA-LS) である。表 1 からわかるように、蓄積リングの電子エネルギーで比較すると、放射光供用施設としては国内の代表的な放射光施設の SPring-8 や KEK-PF に次ぐ規模の施設である。電子蓄積リングから放出される放射光の取り出し口は 20 ポート用意され、現在は県が設置した 3 本の共用ビームラインと、佐賀大学が設置した 1 本の専用ビームラインの計 4 本のビームラインが実験ホールの中に設置されている。表 2 にこれらビームラインの概要をまとめる。県有ビームラインは広く一般ユーザーの方に使用していただくことを考え、第 1 期整備計画として汎用的なビームラインを設置している。開所と同時に県が設置したビームラインの一部で供用が開始され、大学、民間企業、公的研究者・技術者による利用が始まった。2007 年 2 月には開所 1 周年を無事に迎えることができ、翌 3 月に第 1

表 2 SAGA-LS に設置されたビームライン

ビームライン	設置者	利用可能なエネルギー	分光器	実験手法	利用分野
BL09	佐賀県	白 色	なし	・光照射	産業応用
		10~50 eV	瀬谷-波岡型分光器		
BL12	佐賀県	40~1000 eV	VLSPGM*	・光電子分光 ・軟 X 線 XAFS	産業応用
BL13	佐賀大学	30~800 eV	VLSPGM*	・高時間分解能光電子分光	表面科学
BL15	佐賀県	2.1~23 keV	2 結晶分光器	・回折・散乱 ・XAFS ・イメージング	産業応用

* VLSPGM: Valid Line Spacing Plane Grating Monochrometer

回目の研究成果報告会を盛大に行うことができた。この報告会はわずか半日の開催であったにもかかわらず、特別講演や施設報告のほかに、4 件の口頭発表と 23 件のポスター発表が行われた。発表では、分析化学に関するものについても幾つか行われた。その一部を以下に紹介する。

佐賀大学理工学部の田端正明氏からは『BL15 における蛍光 X 線分析』の題目で発表があった。この発表では、放射光を単色化し、スペクトルのバックグラウンドを抑えることで、有明海底泥に含まれる Fe や微量元素の Mn, Zn などの元素の蛍光 X 線強度を詳細に調べ、貧酸素域の泥とあさり漁場の泥とを比較し、貧酸素域で泥の中に Fe, Mn, Zn などの元素が多く含まれていることを明らかにした。また、犯罪捜査における異同識別への応用として、繊維中に含まれる微量元素について蛍光 X 線スペクトルの測定を行い、メーカーにより繊維中に含まれる微量元素の量に違いがあることを明らかにした。佐賀県窯業技術センターの勝木宏昭氏からは『放射光による陶磁器顔料（酸化鉄）の分析』という題目で発表が行われた。発表では、柿右衛門様式の赤絵具顔料として使用されている酸化鉄 (α -Fe₂O₃) は、900℃以上の熱処理により赤味が低下し赤黒化しやすいことが知られているが、熱処理による酸化鉄の色調の変化と化学構造の関連性に注目し、XAFS 測定を行い、その結果を報告している。これらの発表は、放射光を地元産業の活性化につなげるという点でも大変興味のあるものである。

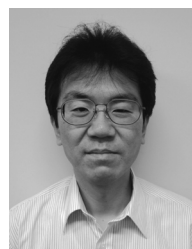
一方、京セラ㈱の安川勝正氏からは『XAFS による (Ba, Ca)TiO₃ における Ca の局所構造解析』という題目で発表があった。この発表では、小型化・高容量化が進む積層セラミックコンデンサーにおいて、誘電特性や信頼性を向上させることを目的に BaTiO₃ の一部を Ca で置換し、結晶構造と信頼性との関係を XANES と第一原理計算を併用することで調べ、Ca が Ba サイトを置換していることを明らかにした。㈱日産アークの野呂純二氏からは『環境負荷物質高精度検出のための XANES によるクロムの状態分析』という題目で発表が行われた。電気・電子機器において国内や海外での重金属の規制強化が進む中、RoHS 規制に伴い電気機器に含

まれるカドミウム、鉛、水銀、六価クロム、臭化系難燃剤は厳しくその濃度を管理され、特に六価クロムにおいては、その測定方法が問題となっている。発表では、XANES 法による六価クロムの検出に挑戦し、わずか数十 ppm 程度の微量な六価クロムの検出が可能であることを明らかにした。これらの発表は、放射光が地元産業だけではなく、産業界全体に広く役立つ可能性を示している点で興味深い。なお、これらの発表の要旨は「九州シンクロトロン光研究センター平成 18 年度研究成果報告会要旨集」に掲載されている。（要旨集を希望の場合は筆者まで照会されたい。）

当研究センターは、地方自治体が管理・運営する国内初の放射光供用施設である。施設や予算の規模、研究員の数の面で、国により整備・運用される供用施設にはとてもかなわない。しかし、小規模な施設であるがゆえに、運営面で小回りが利き、またユーザーの顔がよく見える施設となっている。この利点を生かし、細かなユーザー支援、利用のしやすい施設を目標としている。最後に、現在当研究センターはビームラインの第 2 期整備計画として、アンジュレーターやウィグラー等の挿入光源を利用したビームライン建設計画を進めている。当研究センターのさらなる発展につなげていくために、既存のビームラインを含め、新しく建設するビームラインも多くのユーザーの方に利用していただき、多数のユーザーの方からの御教示、御叱正を期待したい。

文 献

- 1) 上坪弘道：放射光，20，3（2006）。
- 2) K. Yoshida, Y. Iwasaki, S. Koda, T. Okajima, H. Setoyama, Y. Takabayashi, T. Tomimasu, D. Yoshimura, H. Ohgaki : *AIP Conference Proceedings*, **879**, 179 (2007) .



岡島敏浩 (Toshihiro OKAJIMA)
九州シンクロトロン光研究センター（〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7）。
広島大学大学院理学研究科修了。博士（理学）（名古屋大学）。《現在の研究テーマ》放射光利用技術の開発、ドーパントの局所構造解析。
E-mail : okajima@saga-ls.jp