

# 放射光をつかった分光 -- なにそれ? 物質を科学するための武器なんです

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター  
工学部 物理工学科/工学研究科 物質科学専攻  
田渕雅夫

2022年度 名大MIRAI GSC (グローバルサイエンスキャンパス)

第1ステージ 講義 3  
2022/6/11(土) 14:30~15:30

# 概要

- 放射光とは？
- 放射光を使った分光測定：X線吸収測定  
X-ray Absorption Fine Structure: XAFS
- もっと高度に：2次元3次元の XAFS測定

# 放射光って何？

放射光 : Synchrotron Radiation

→ 「光」である。

「光」の特徴を指した言葉ではない。

波長、偏光、干渉性、指向性... etc

「光」の発生方法で分類した言葉。

荷電粒子の運動方向が変わるときに  
発生する光。

英語では「Synchrotron」？

# Synchrotron って何？

- Synchrotron

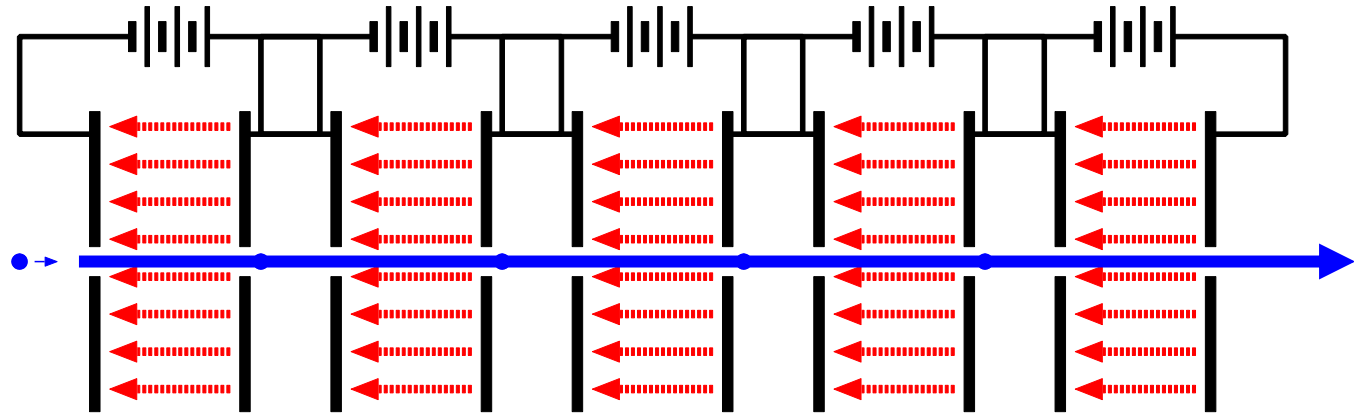
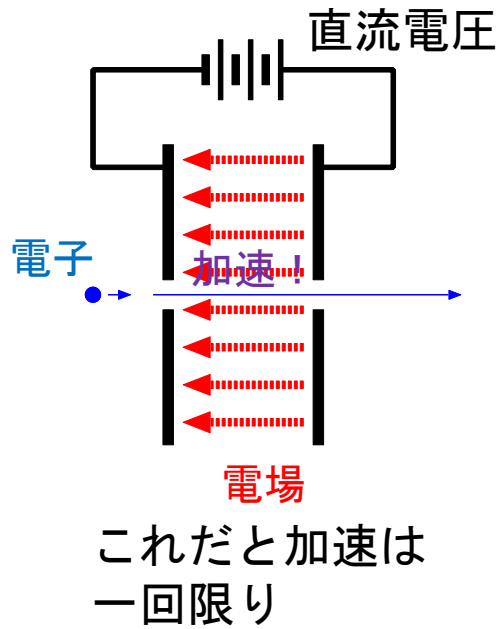
➡ 加速器／粒子加速器の一種

- 加速器？

電荷を持った粒子を静電気力(電場)で加速し大きなエネルギーを与える装置



# 加速器



## 線形加速器

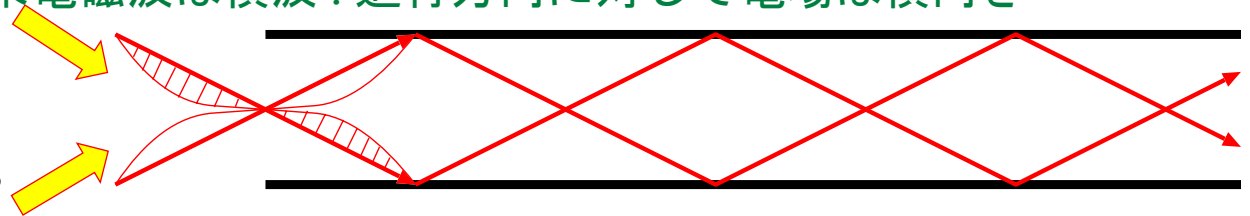
沢山並べてグングン加速!

# 加速器

## 線形加速器(高周波加速空洞、導波管)

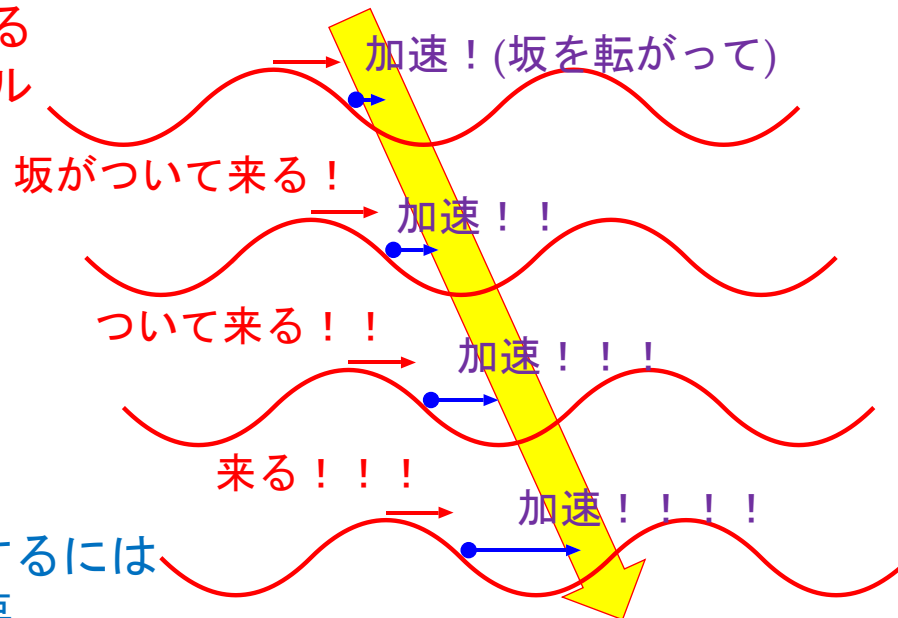
本来電磁波は横波：進行方向に対して電場は横向き

金属の筒(導波管)に  
2方向から電波  
(マイクロ波)を入射。



二つの波が合成されて管の中の電場は管に沿った方向になる

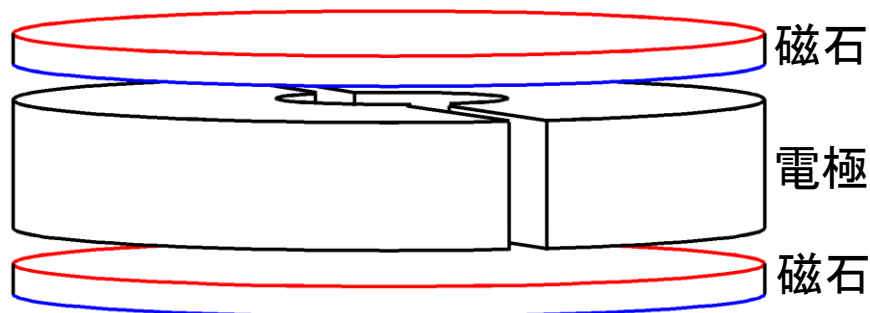
電子が感じる  
ポテンシャル



高エネルギーに加速するには  
なが～い加速器が必要。

# 加速器

## 円形加速器：サイクロトロン



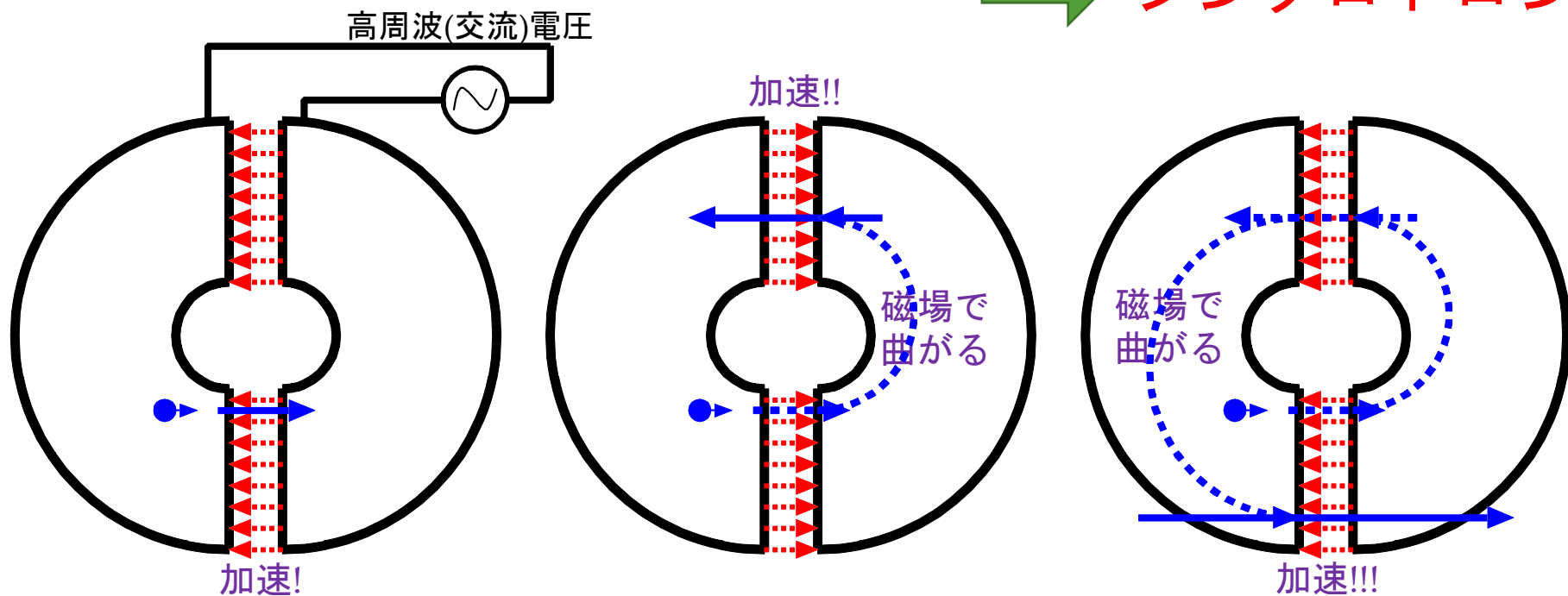
加速するに従って軌道が変わる。  
(加速し続けられない)



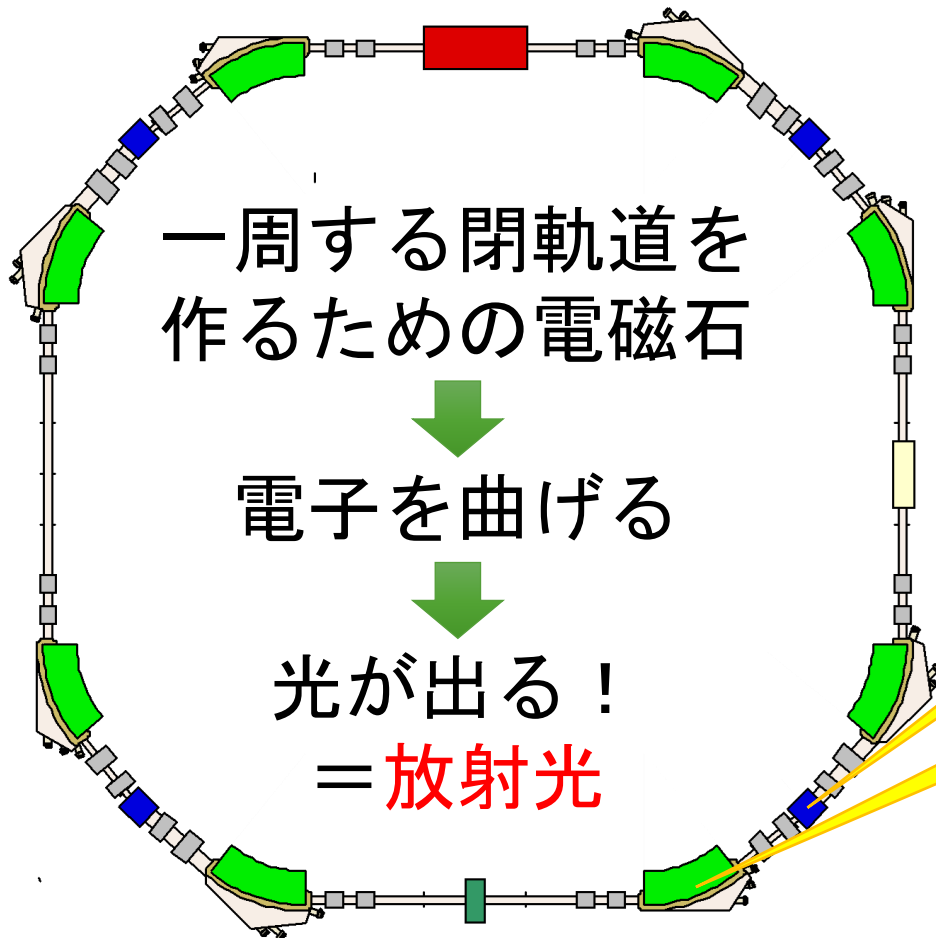
加速に合わせて磁場の強度を上げる



## シンクロトロン



# 放射光って何？(もう一度)



一周する閉軌道を作るための電磁石



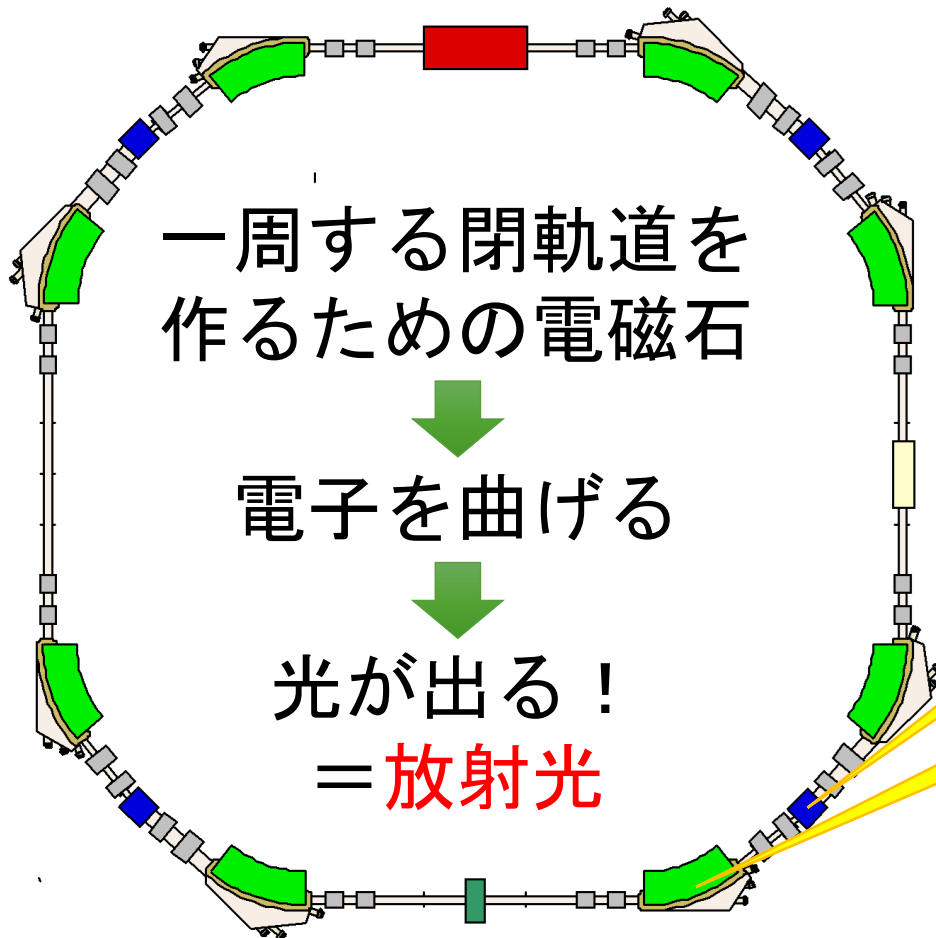
電子を曲げる



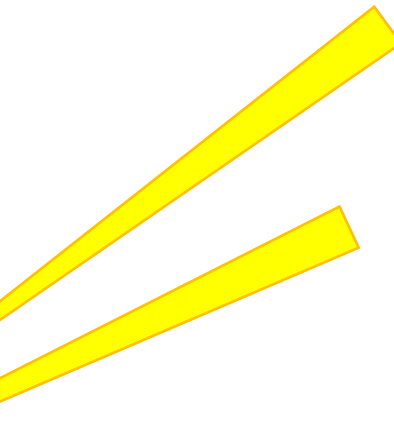
光が出る！  
=放射光

シンクロトロンを  
粒子加速器として  
使うとき、放射光は  
「エネルギーのロス」

# 放射光って何？(もう一度)



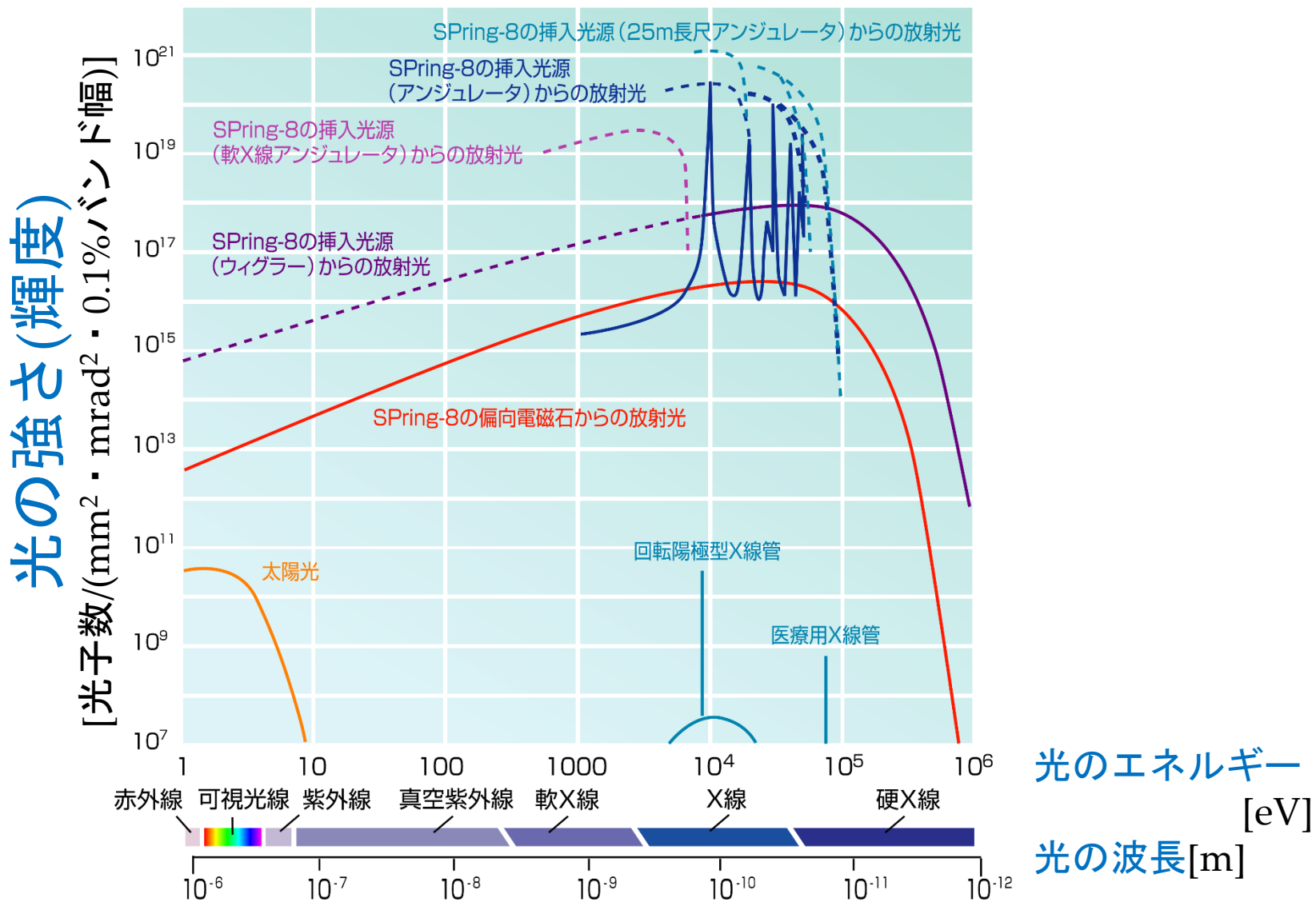
放射光に利用価値を見いだすと  
シンクロトロンは  
**貴重な放射光源!!**



# 放射光の特徴(特徴を指した言葉ではないけれど)

- **非常に広いエネルギー範囲に渡る光**
- 非常に強い光
- 指向性の強い光
- 強く偏光(直線偏光)した光
- パルス光

# 放射光のスペクトル



# 放射光の特徴(特徴を指した言葉ではないけれど)

- 非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- **非常に強い光**
- 指向性の強い光
- 強く偏光(直線偏光)した光
- パルス光



# 光の強さ

kW !!

$E$     $I$     $R$

あいちSR : 1.2, 0.3, 0.8,

SPring-8 : 8.0, 0.1, 40,

$P$

57

113

$$P[\text{kW}] = 88.5E^3I/R$$

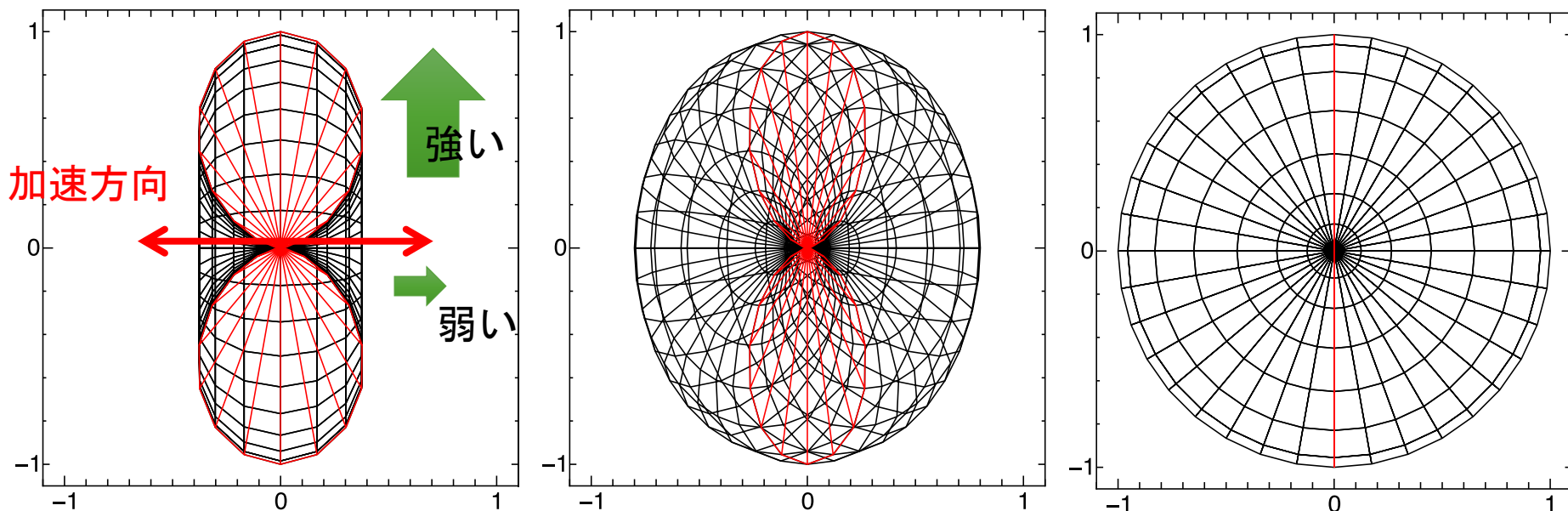


# 放射光の特徴(特徴を指した言葉ではないけれど)

- 非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- 非常に強い光
- **指向性の強い光**
- 強く偏光(直線偏光)した光
- パルス光

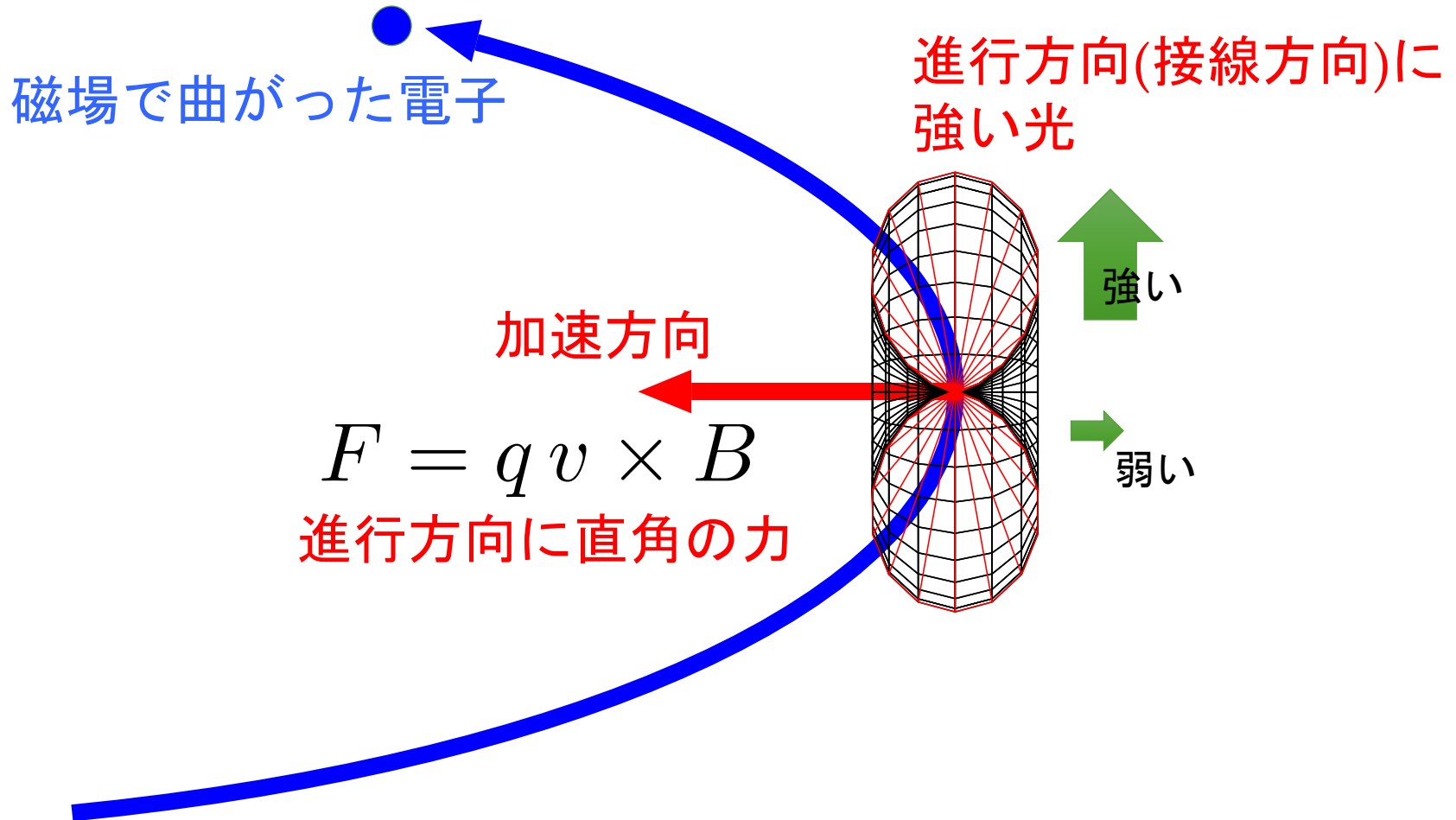
# 加速度を受けた電荷からの放射

双極子輻射  $dP = \sin^2 \theta d\Omega$

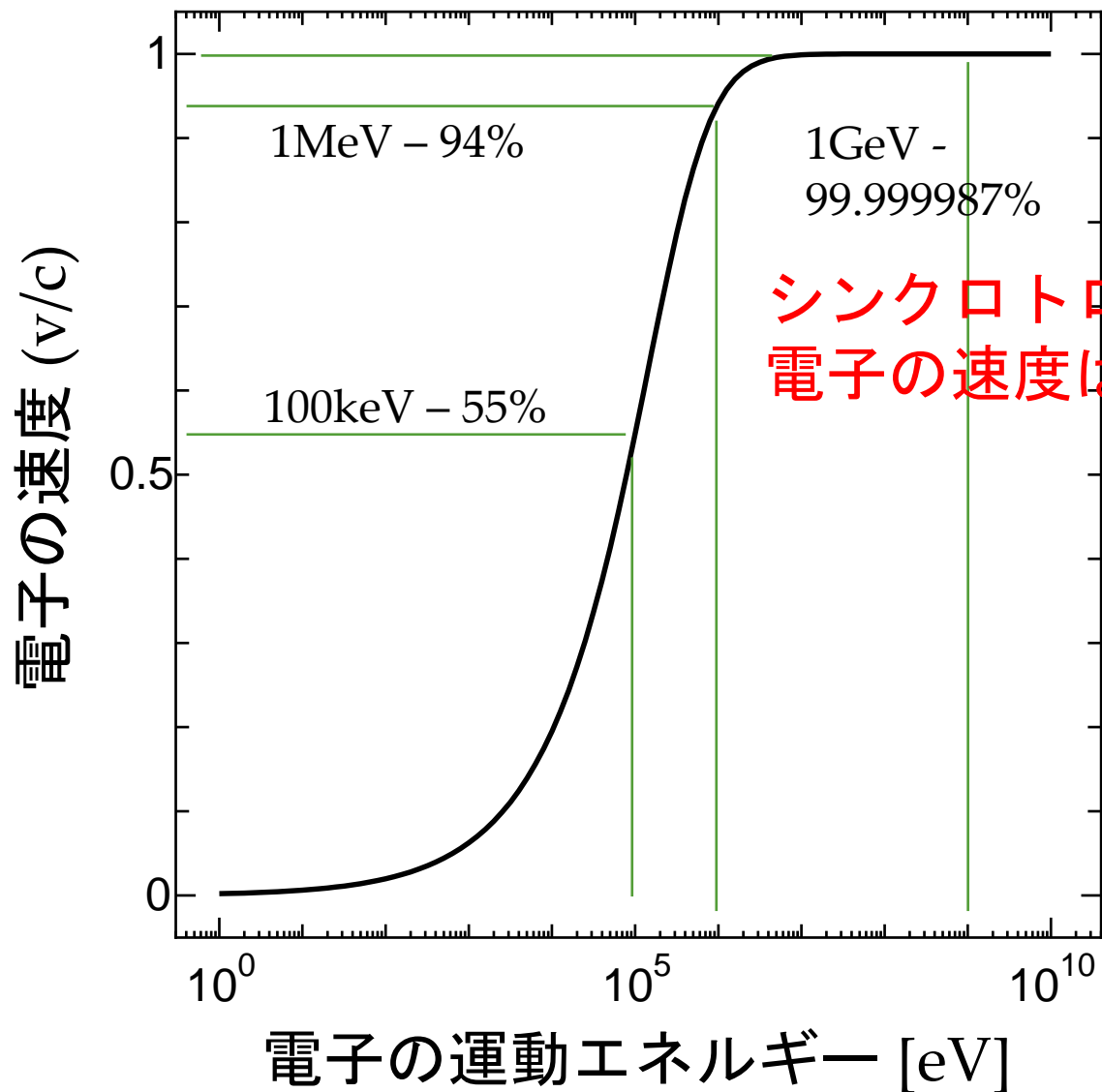


加速に沿った方向(赤矢印方向)には弱く、直角方向に強い。  
加速の方向(矢印)の周りには回転対象

# 加速度を受けた電子からの放射



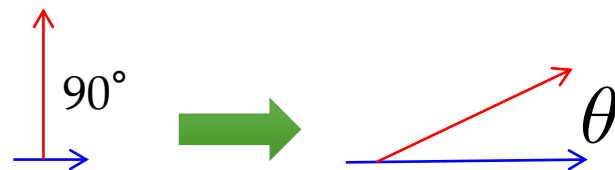
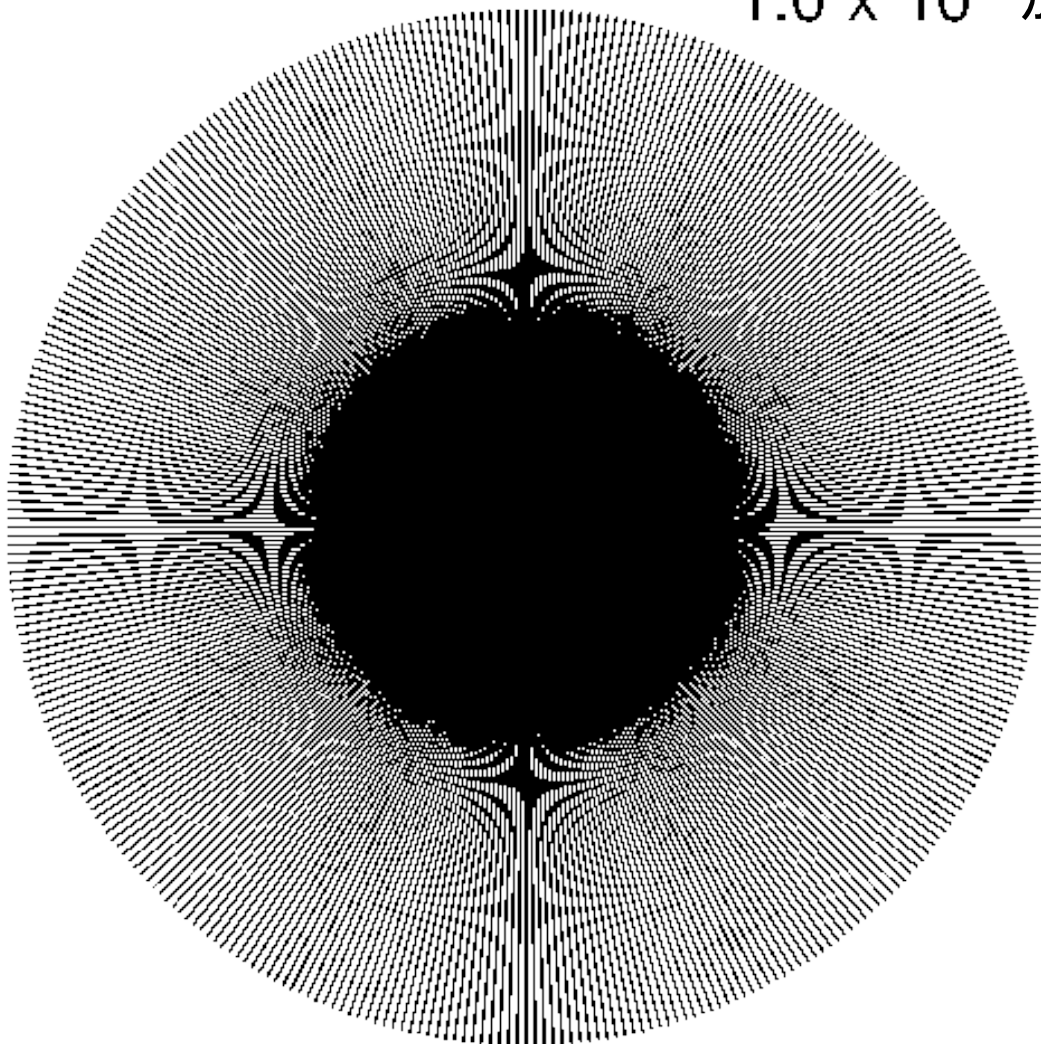
# 相対論効果 -進行方向の光がさらに強まる-





# 進行方向に集中する光

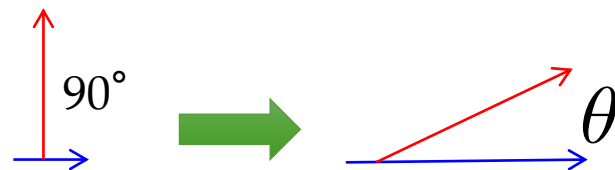
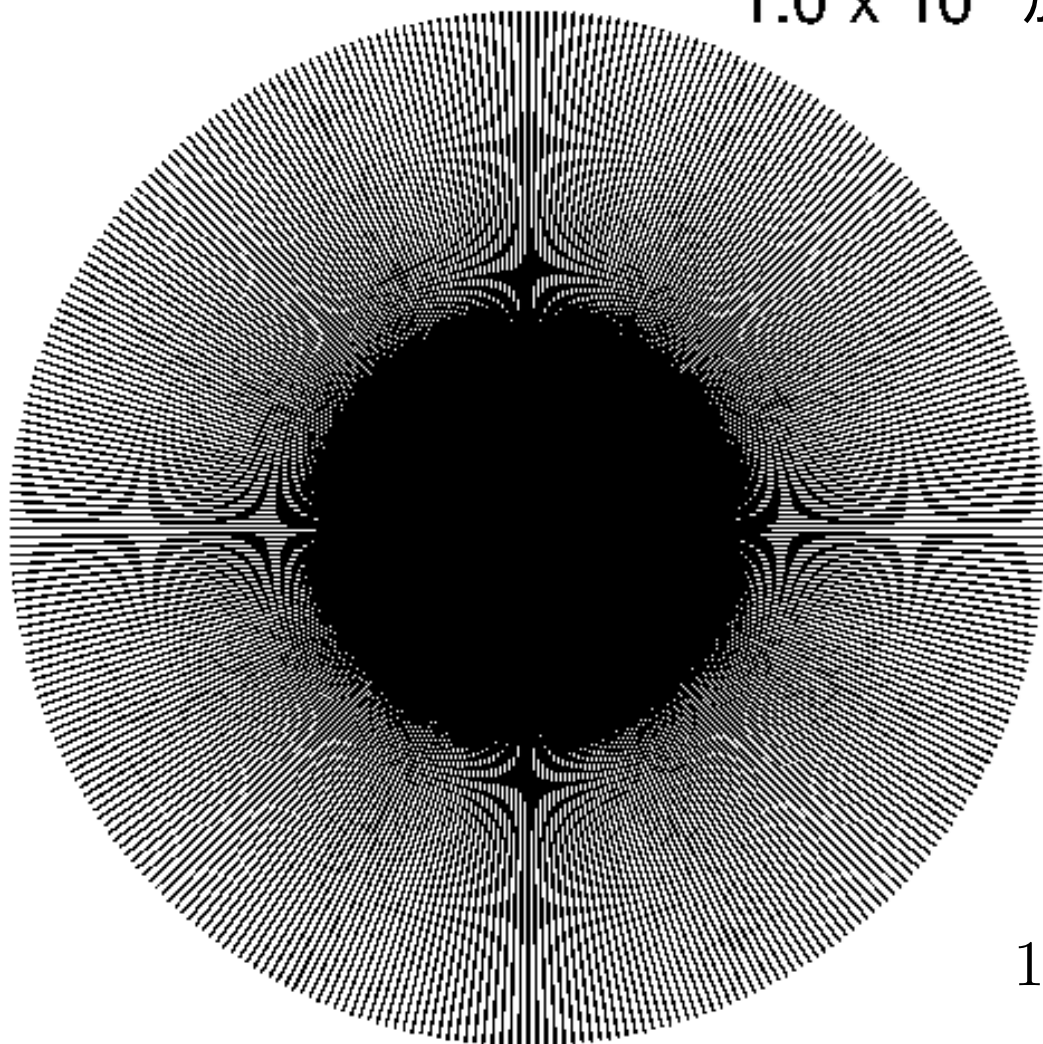
$1.0 \times 10^0$  加速電圧[eV]



$$\theta \approx \frac{1}{\gamma}$$

# 進行方向に集中する光

$1.0 \times 10^{10}$  加速電圧[eV]



$$\theta \simeq \frac{1}{\gamma}$$

	rad	deg
1GeV	$5.0 \times 10^{-4}$	$\simeq 0.03$
10GeV	$5.0 \times 10^{-5}$	$\simeq 0.003$

半分の光がこの範囲に入る

# 放射光の特徴(特徴を指した言葉ではないけれど)

- 非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- 非常に強い光
- 指向性の強い光
- 強く偏光(直線偏光)した光
- パルス光



# 科学技術戦略とシンクロトロン光施設

## 環境分野 エネルギー分野

化学物質リスク  
環境下の極微量有害物質の検出  
植物による浄化

排ガス浄化  
高機能触媒

エネルギー  
燃料電池  
Liイオン電池

大気循環  
浮遊粒子  
成層圏オゾン層の化学反応

食の安全  
土壌・食材の極微量有害物質の検出

健康長寿  
認知症メカニズム解明

ポストゲノム研究  
創薬ターゲット蛋白質と薬理活性物質の構造解析

初期ガンの検出  
0.1mmのガン  
3次元「解剖」

## ライフサイエンス分野

ユビキタスデバイス  
超微細描画・超小型センサー

ナノテク材料創成・評価  
新材料・新機能の開発  
半導体特性評価  
非破壊分析

## 情報通信分野 ナノテクノロジー・材料分野

## ものづくり技術分野

原子・分子レベル制御  
ものづくりのシンクロトロン  
結晶成長コントロール  
反復実験、多数実験

マイクロロボット  
ナノ・マイクロマシン  
バイオチップ

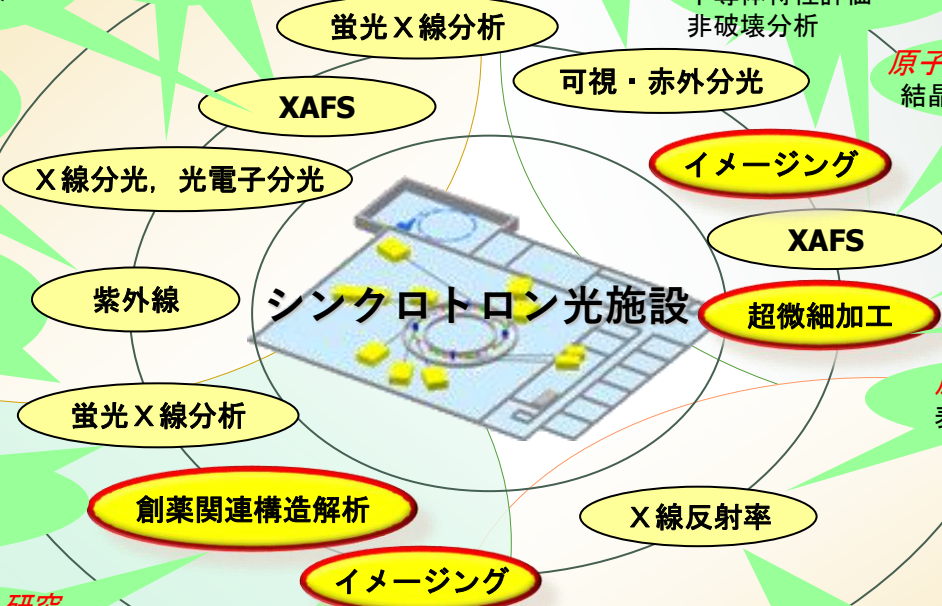
ナノエレクトロニクス  
新しいナノ半導体素子  
ナノバイオセンサー

原子・分子レベル制御  
表面・界面の構造

宇宙フロンティア  
人工衛星搭載用X線望遠鏡  
赤外線観測装置

## フロンティア分野 次世代への挑戦

### シンクロトロン光施設

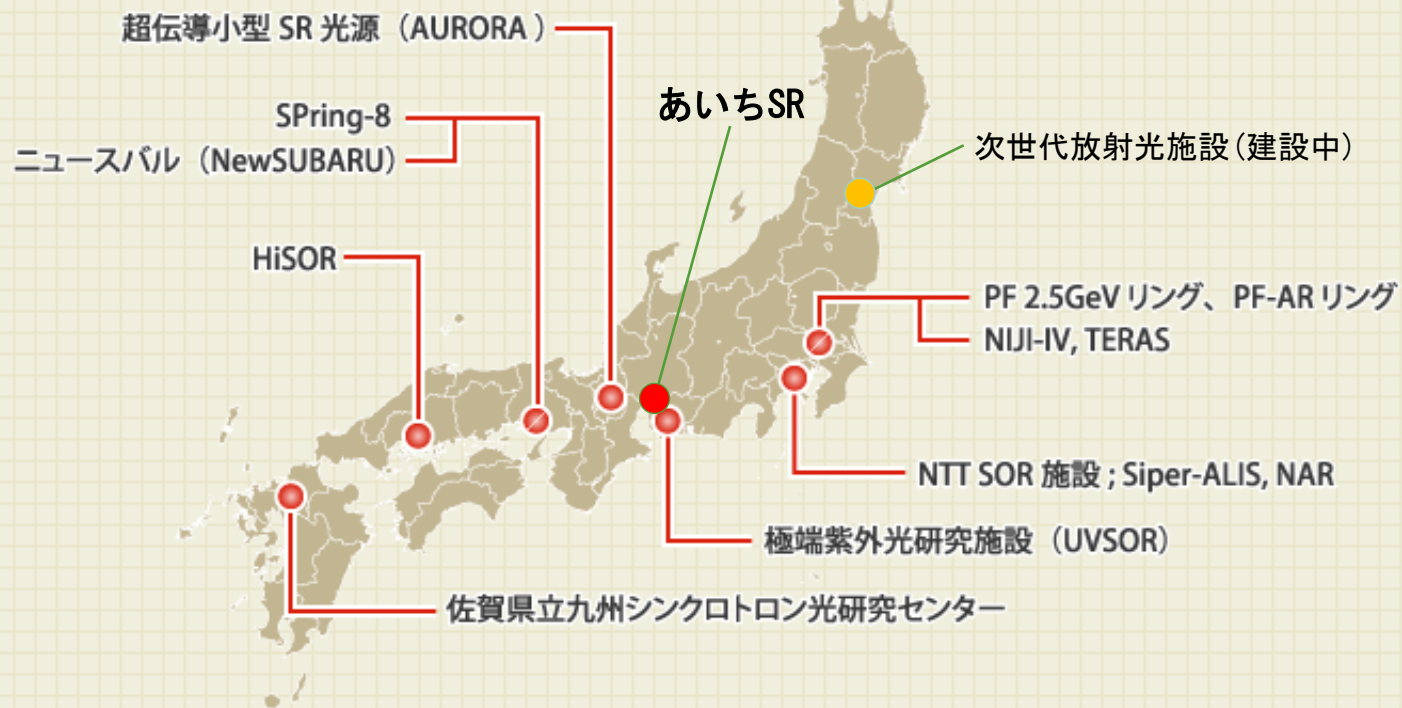


- 蛍光X線分析
- XAFS
- X線分光, 光電子分光
- 紫外線
- 蛍光X線分析
- 創薬関連構造解析
- イメージング
- X線反射率
- 超微細加工
- XAFS
- イメージング
- 可視・赤外分光
- 蛍光X線分析

# 世界の放射光利用施設



<http://commune.spring8.or.jp/about/features.html> より



# 概要

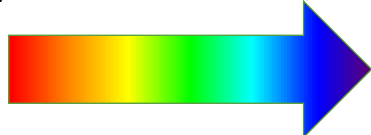
- 放射光とは？
- 放射光を使った分光測定：X線吸収測定  
X-ray Absorption Fine Structure: XAFS
- もっと高度に：2次元3次元の XAFS測定

# 放射光利用

## どんな測定、実験ができるか

### 1. 分光測定

様々な色/波長/エネルギーの光



試料



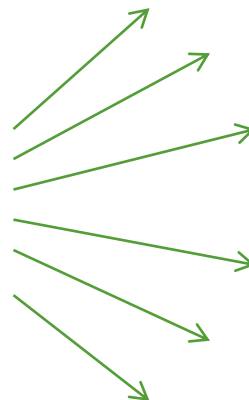
反応を見る  
透過/吸収  
蛍光  
二次電子....

### 2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



試料



どんな方向に  
どんな強さで  
回折・散乱されるか

### 3. イメージング

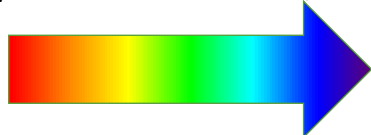
透過力が強い、波長が短い光を使った結像

# 放射光利用

## どんな測定、実験ができるか

### 1. 分光測定

様々な色/波長/エネルギーの光



試料



XAFS測定

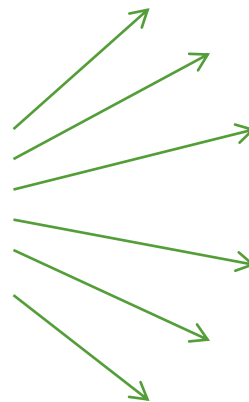
透過/吸収

### 2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



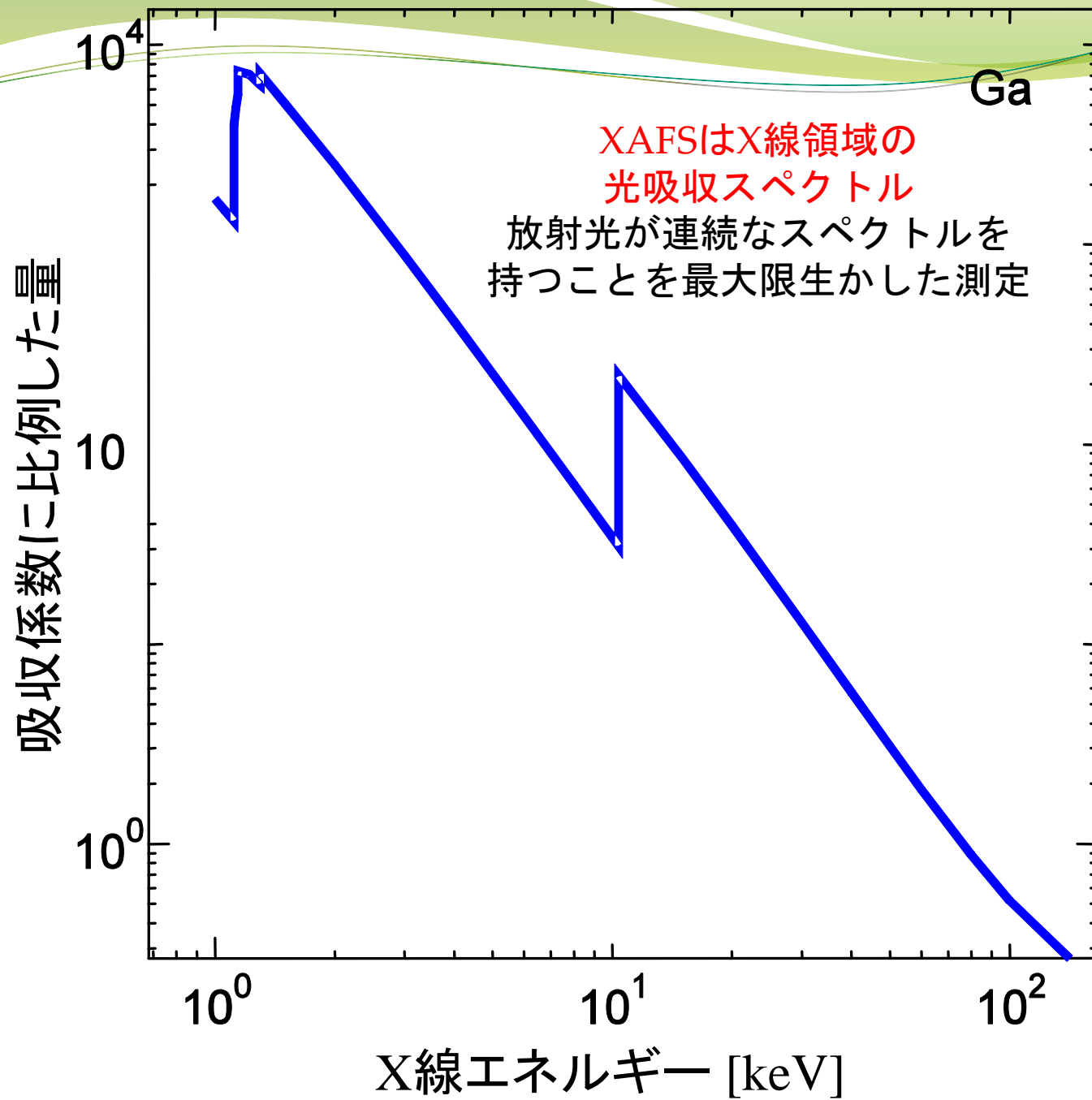
試料

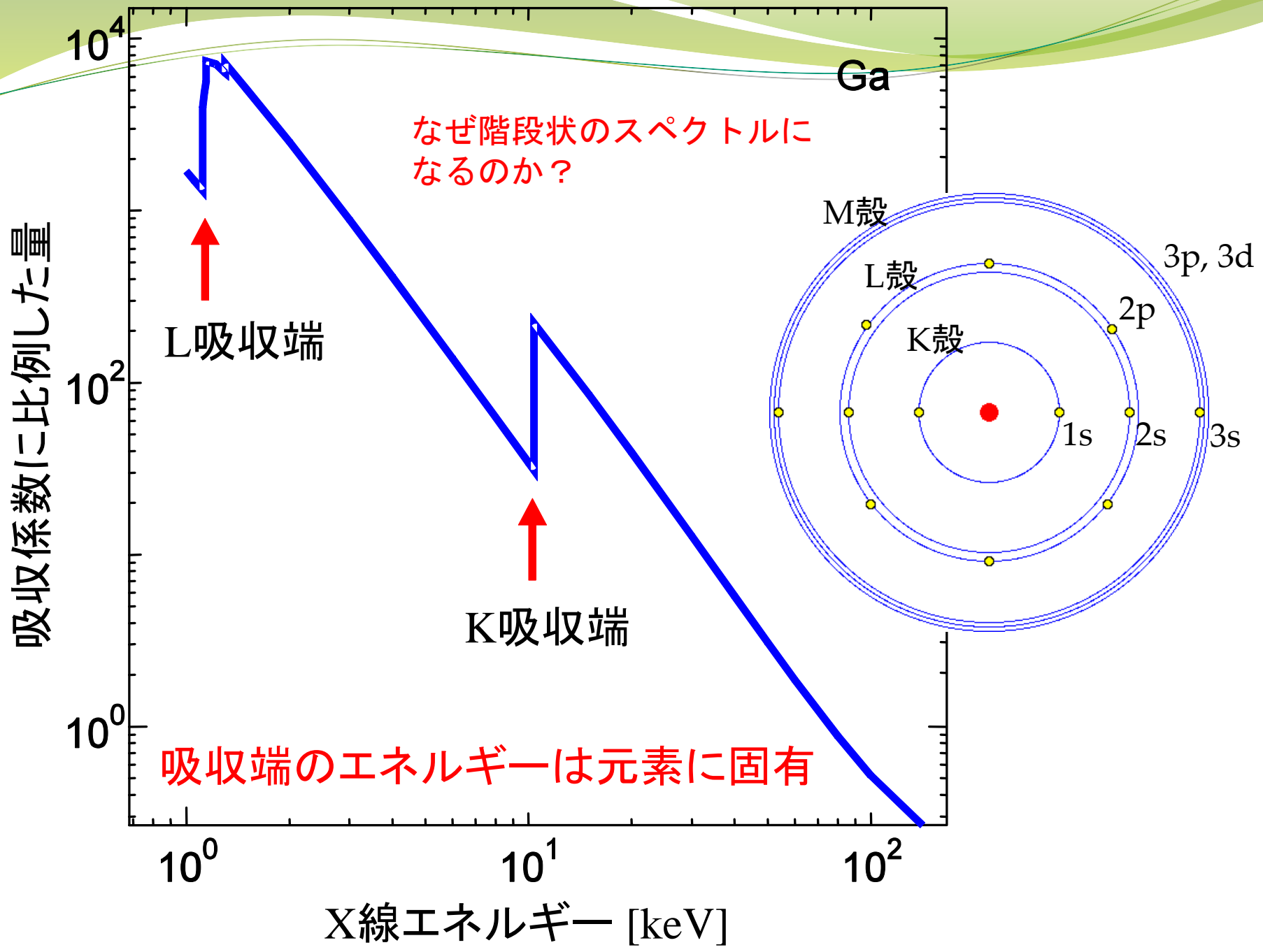


どんな方向に  
どんな強さで  
回折・散乱されるか

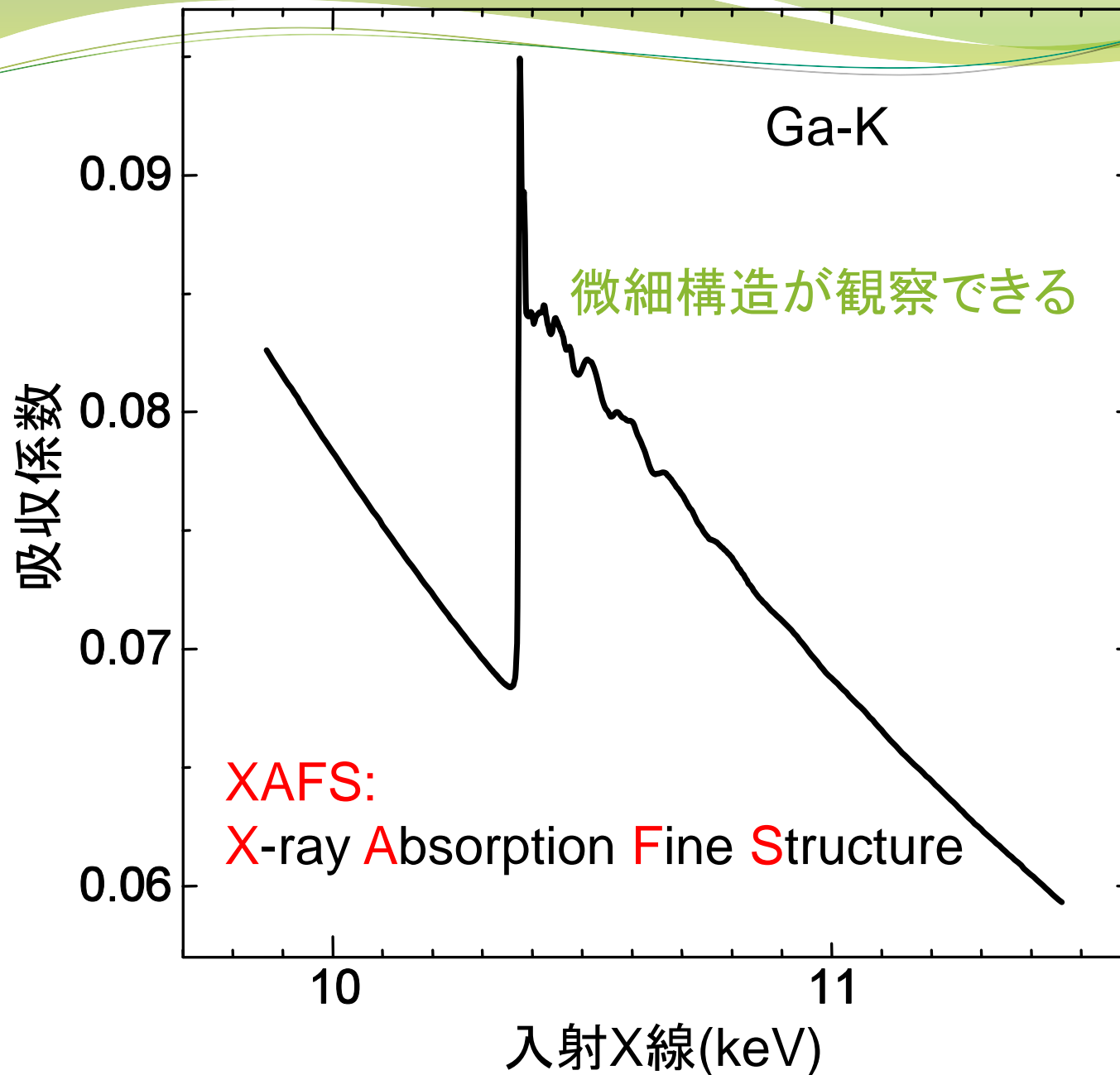
### 3. イメージング

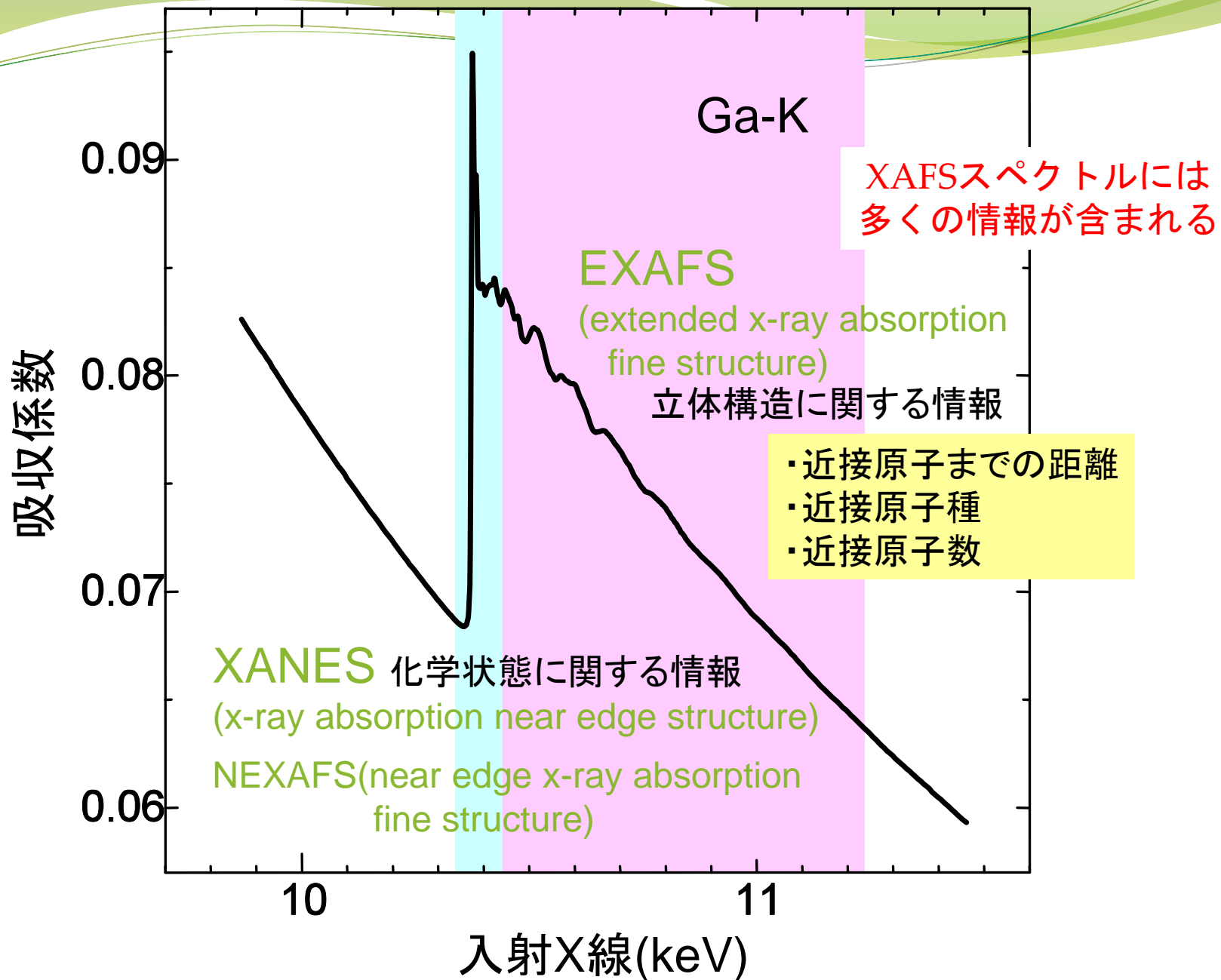
透過力が強い、波長が短い光を使った結像



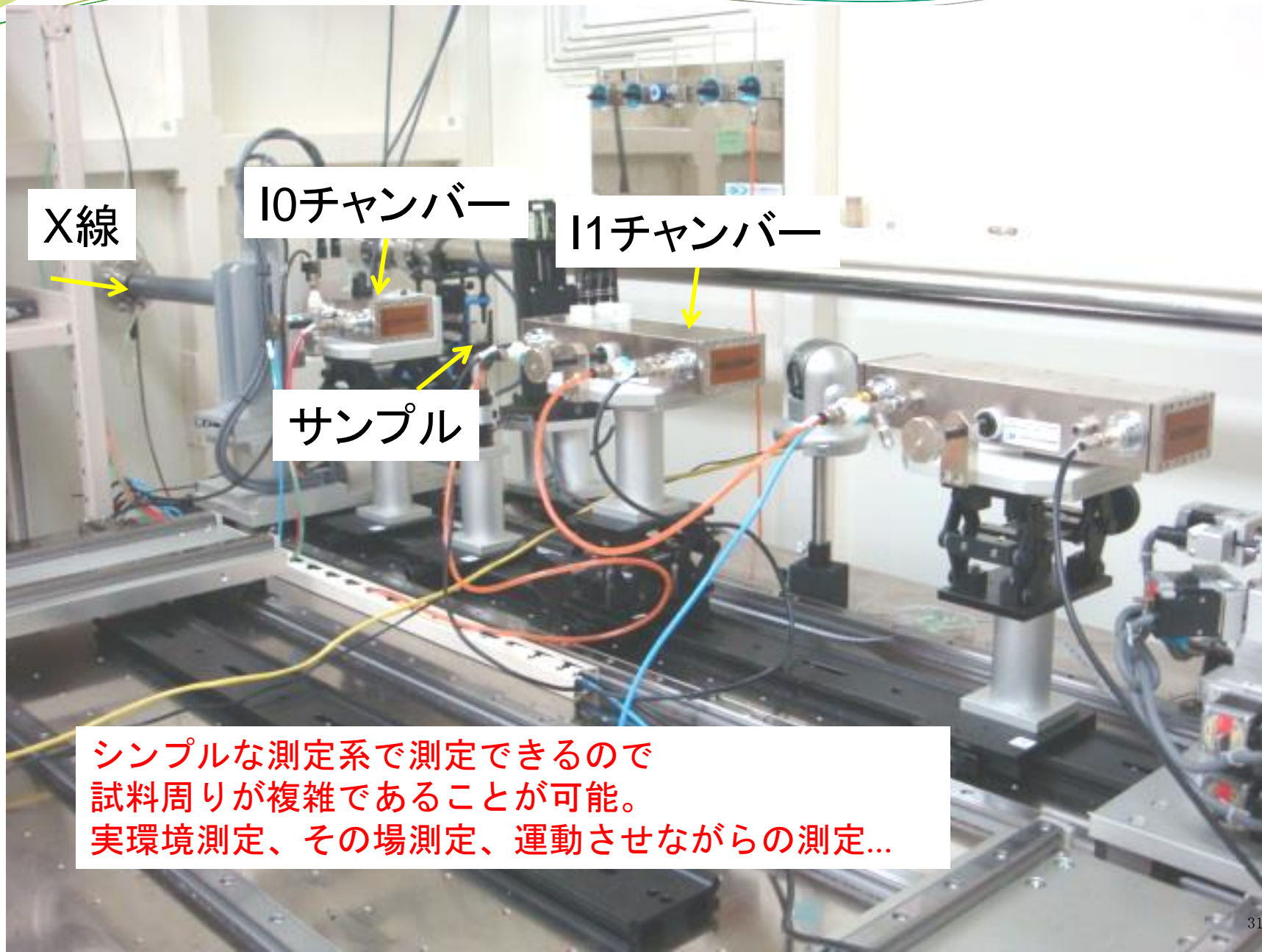








# 実験ハッチ内の様子



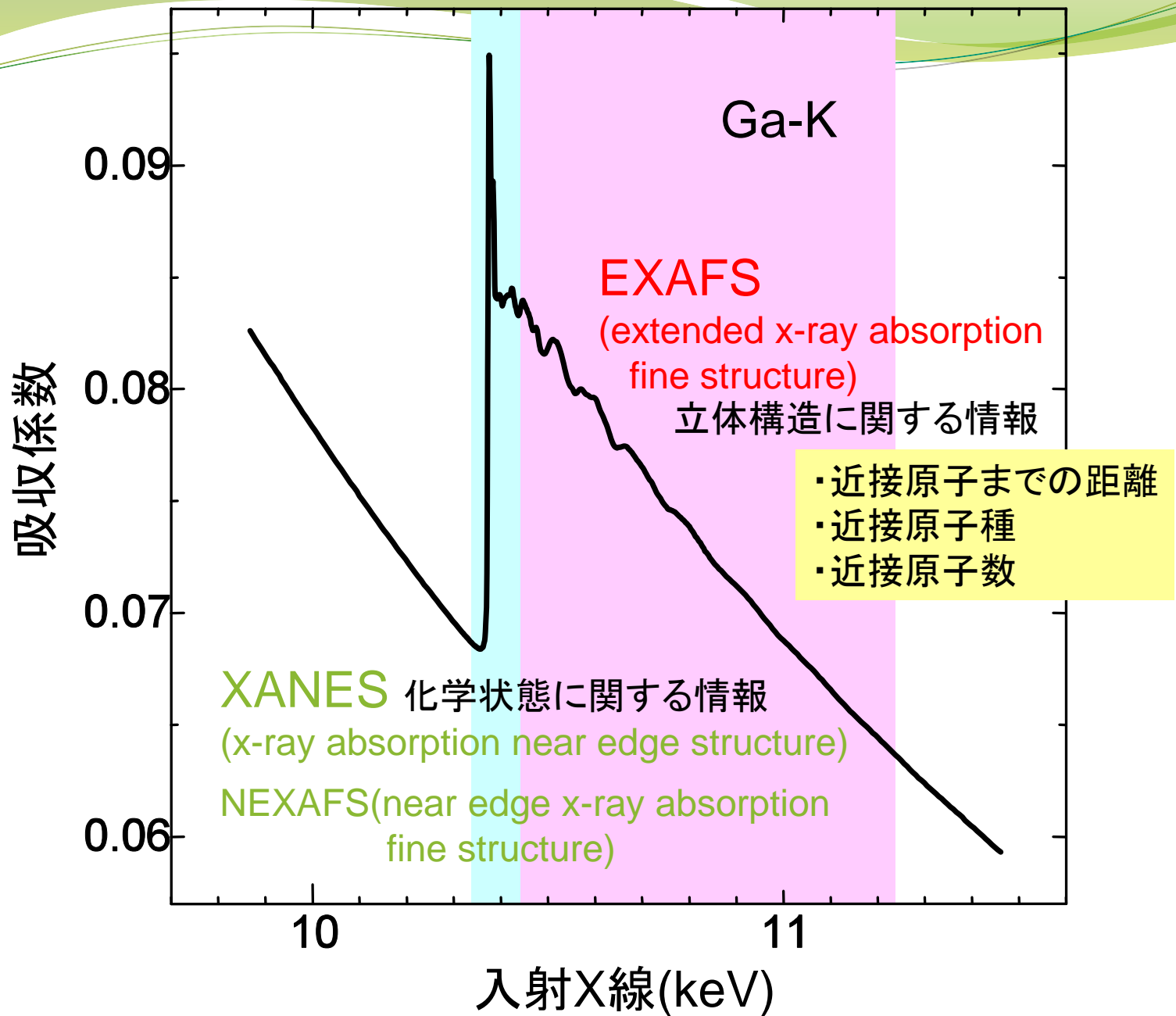
X線

10チャンバー

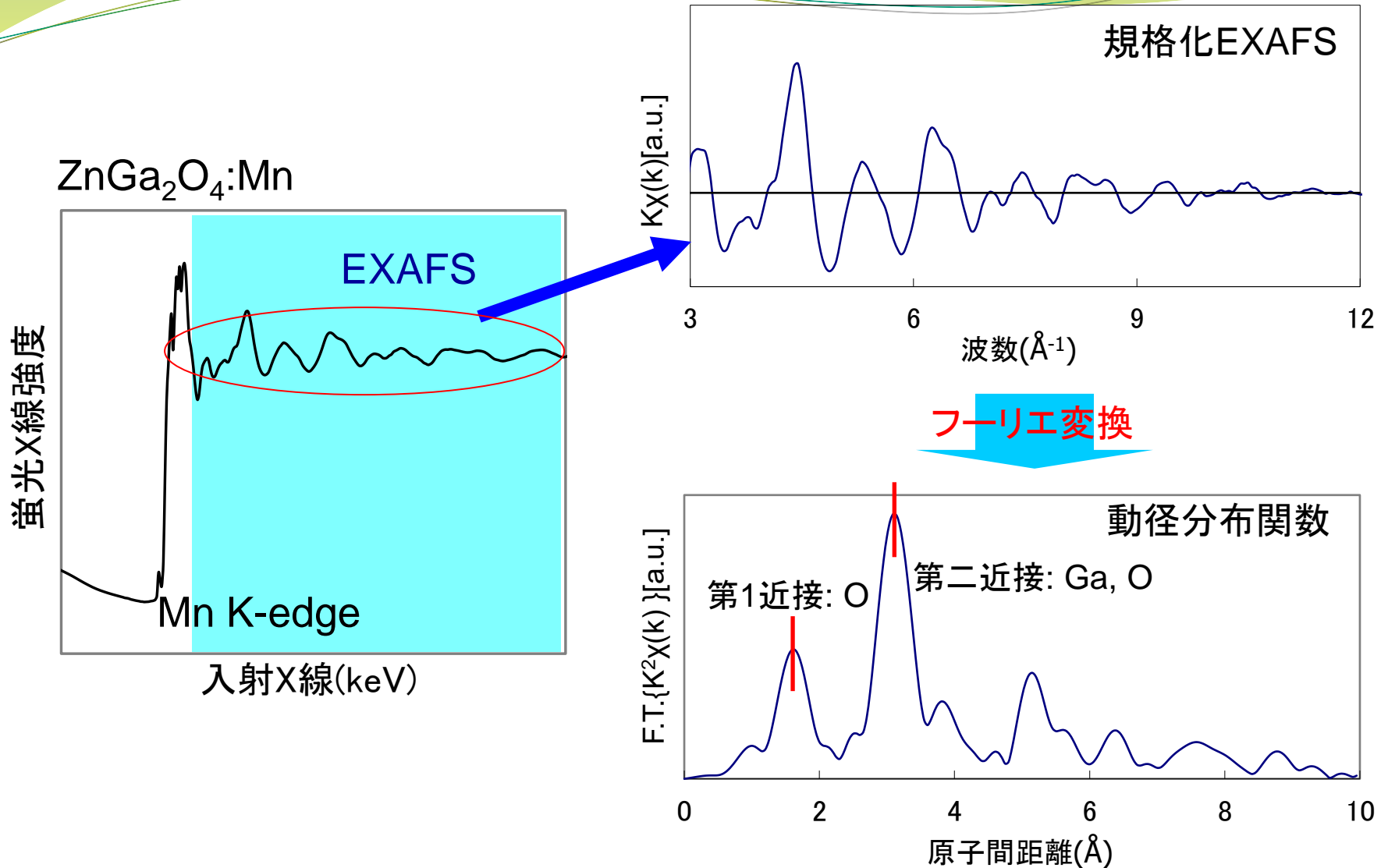
11チャンバー

サンプル

シンプルな測定系で測定できるので  
試料周りが複雑であることが可能。  
実環境測定、その場測定、運動させながらの測定...



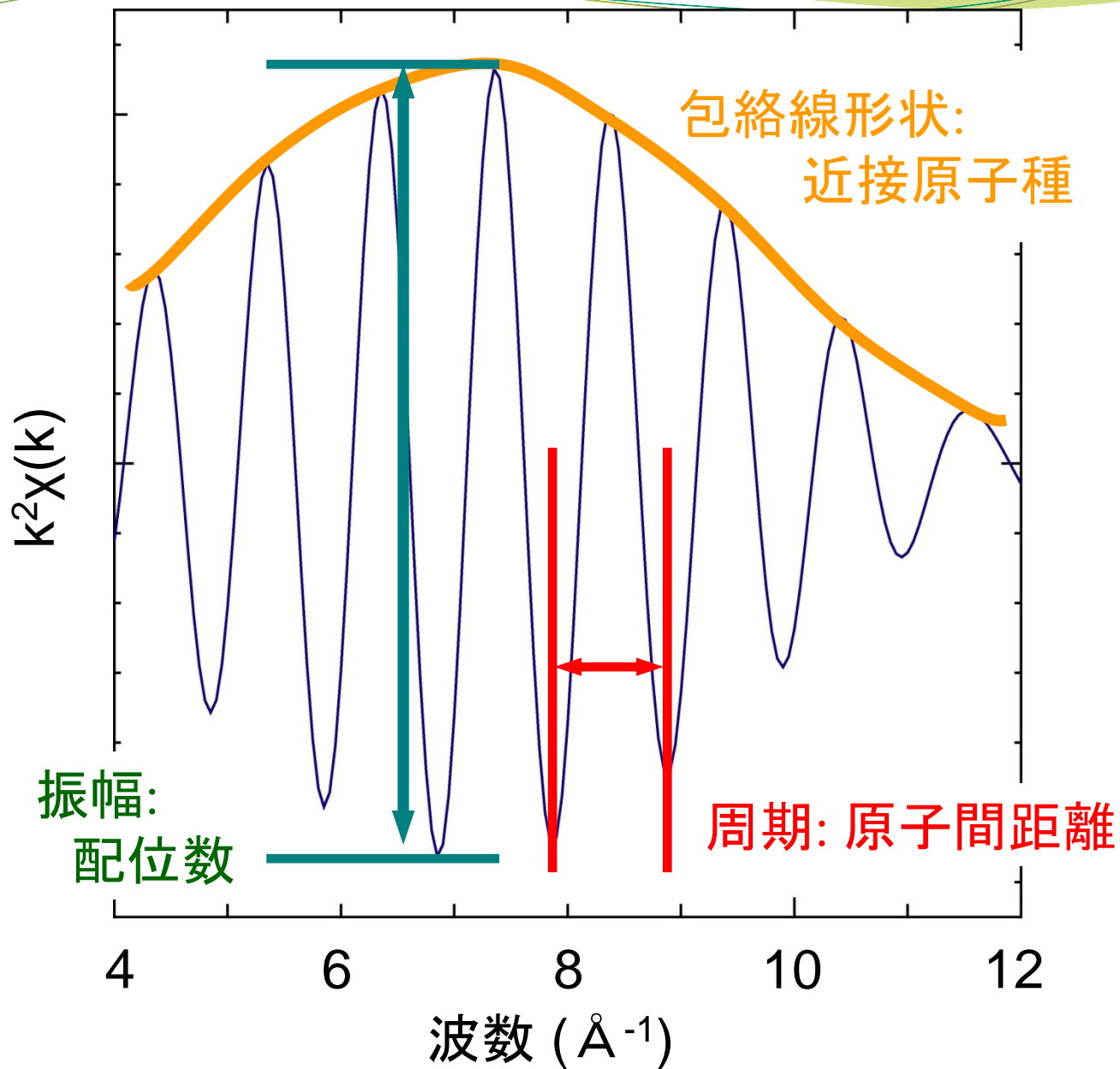
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

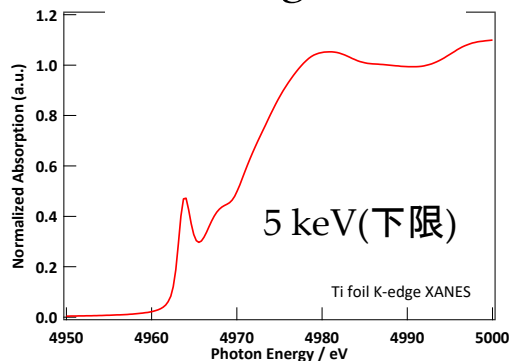
➡ これはなぜか？

# EXAFSスペクトルに含まれる情報

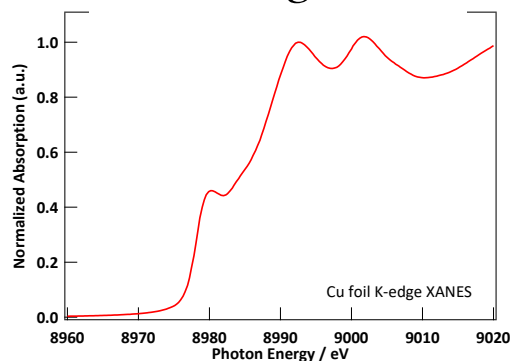


# 典型的な金属箔のスペクトル

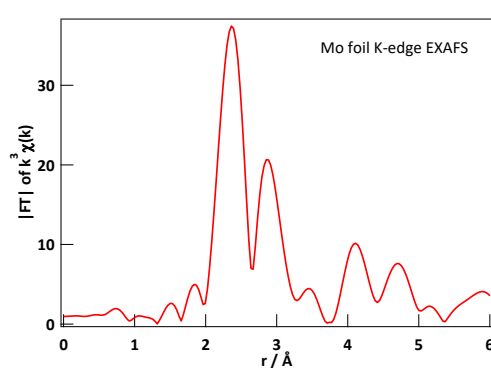
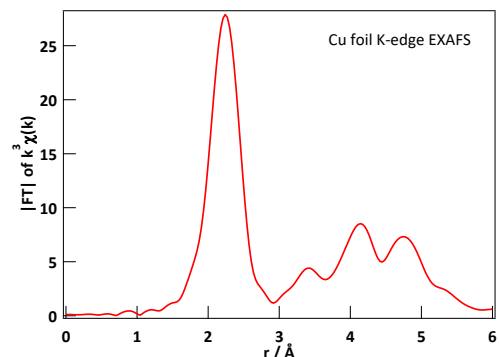
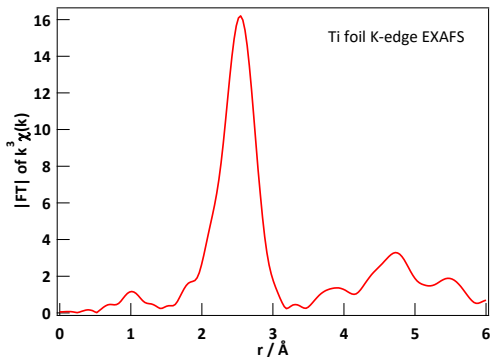
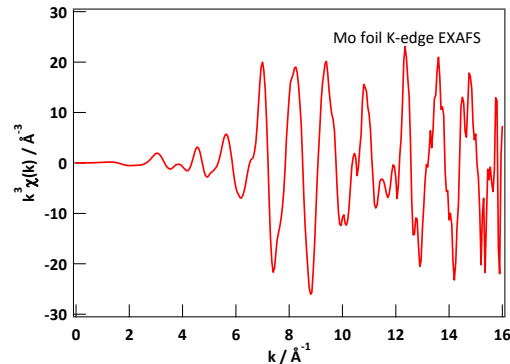
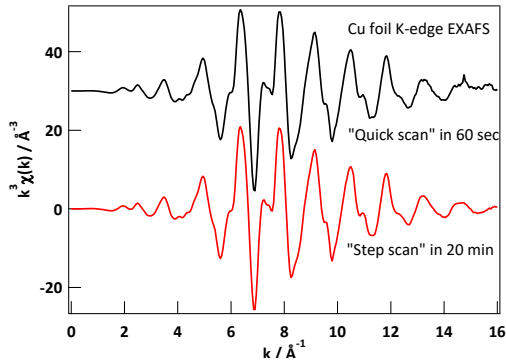
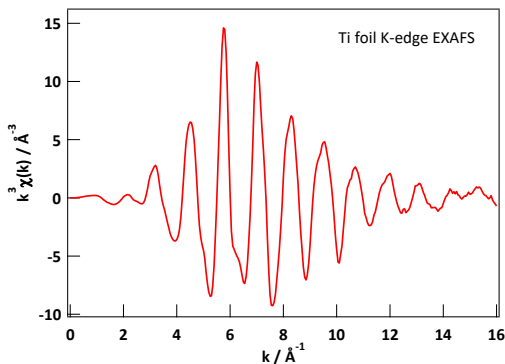
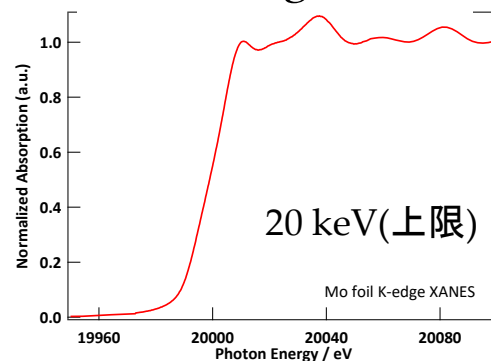
## Ti K-edge XAFS



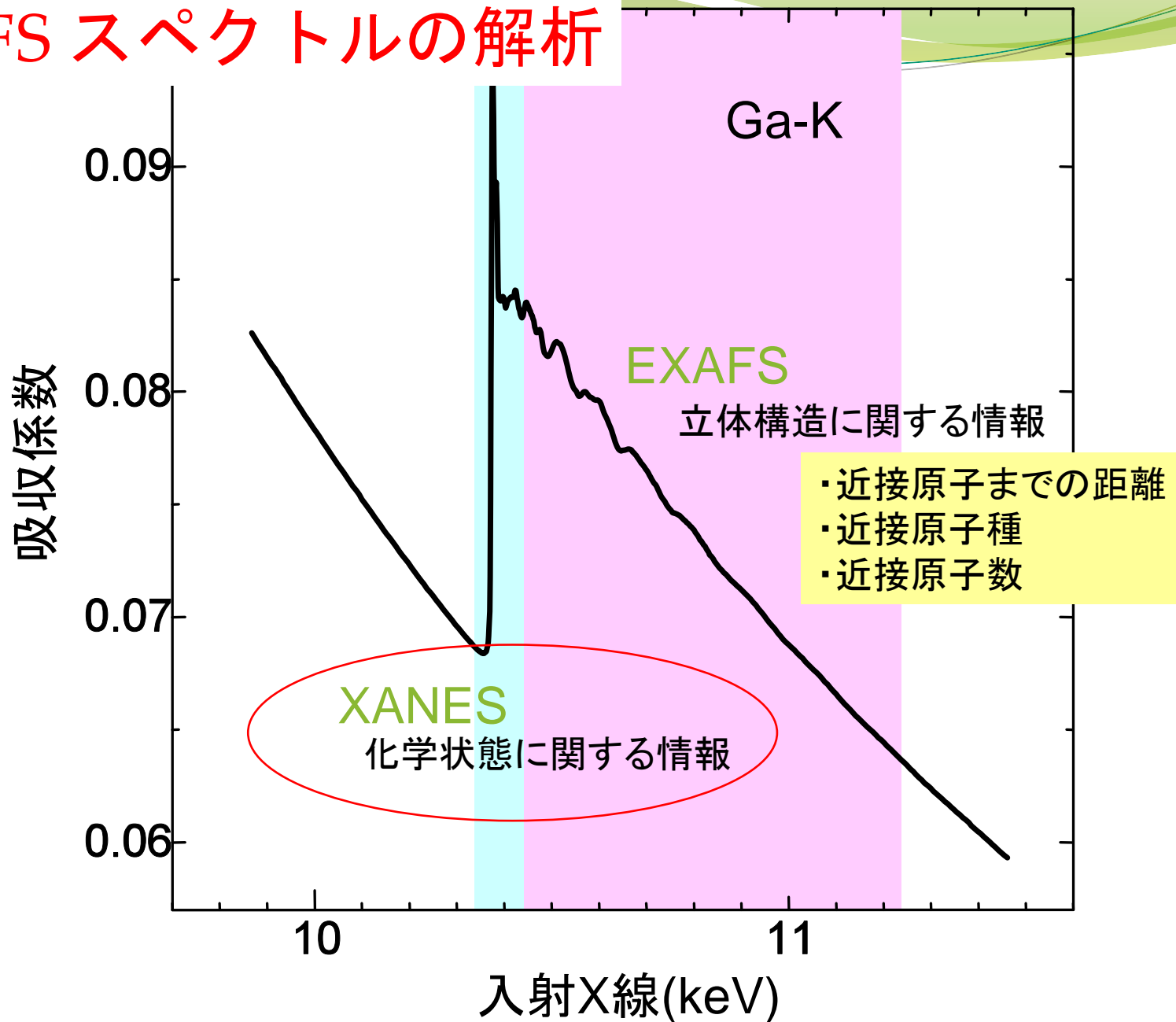
## Cu K-edge XAFS



## Mo K-edge XAFS

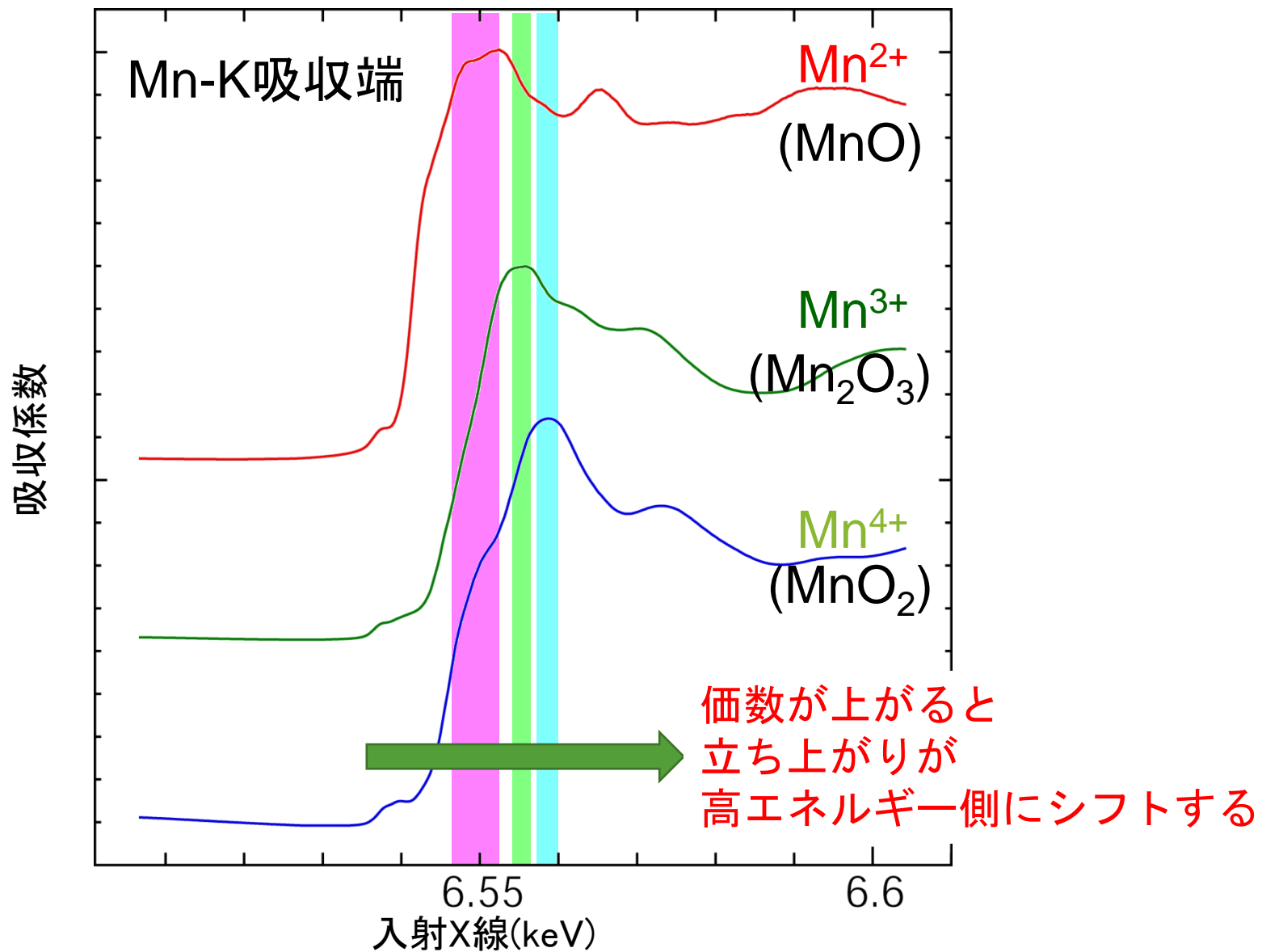


# XAFS スペクトルの解析





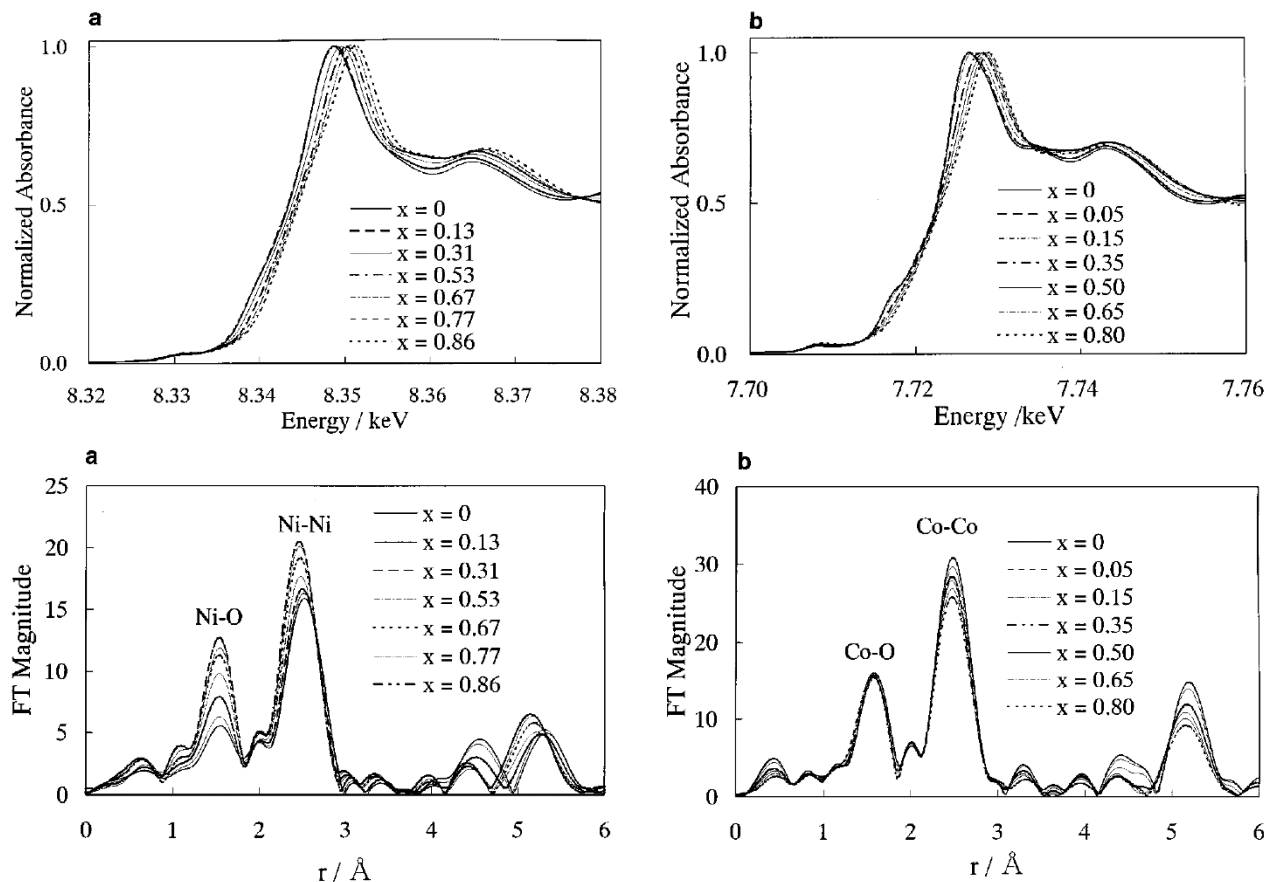
# XANESに見られる変化(1): 価数



# Study of the Jahn–Teller Distortion in $\text{LiNiO}_2$ , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,<sup>1</sup> Kouta Takahashi, Youhei Shiraishi, Tatsuji Nakagome, and Fumishige Nishikawa\*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162, Japan; and \*Battery Development Laboratory, Asahi Chemical Industry, Ltd., Yako, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan

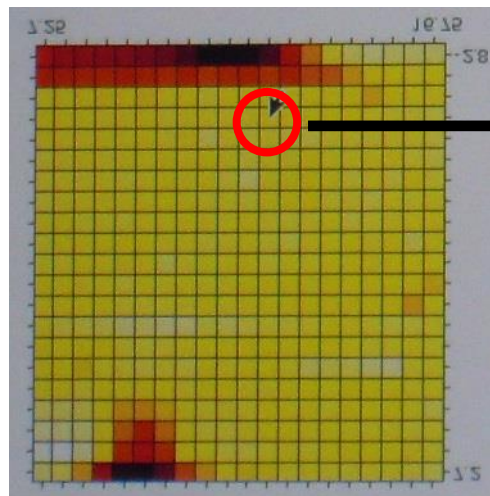
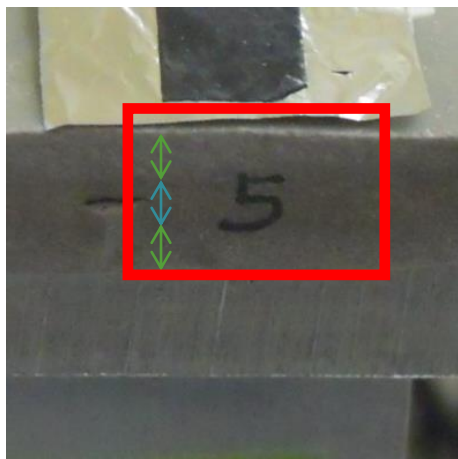
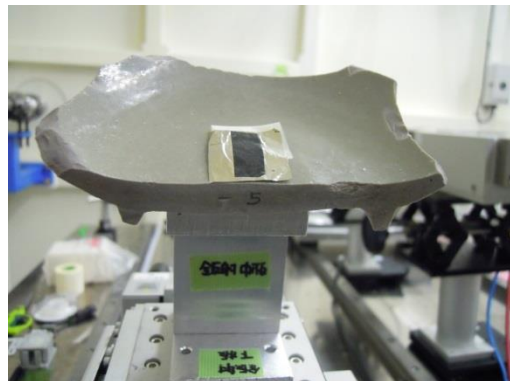


XANESでは充電に伴うピークシフトが明瞭。

EXAFSスペクトルはNiイオンは初期状態で4+2に歪んだ6配位と考えると説明できる。

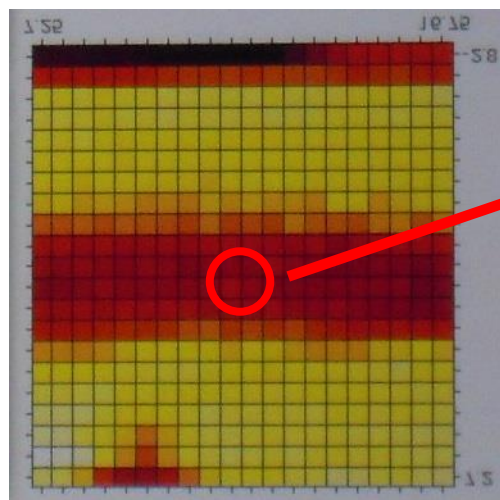
FIG. 2. The Fourier transforms of the Ni K-edge and Co K-edge EXAFS spectra of (a)  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$  and (b)  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  as a function of  $x$ . The Fourier transforms are not corrected for the phase shifts.

# 陶磁器に含まれる鉄 価数選別二次元マッピング

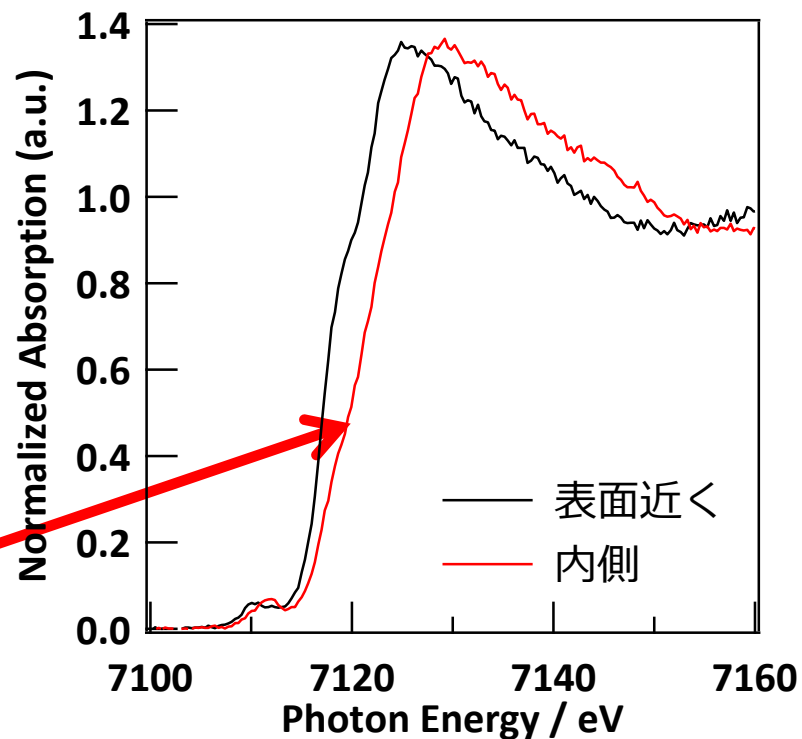


全Fe(8keV励起)

ずっと  
高エネルギーの点



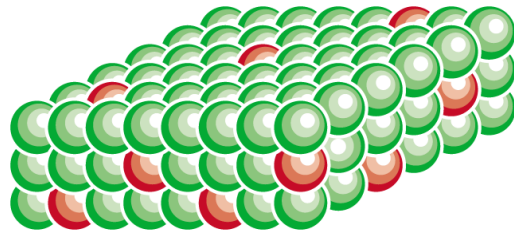
主にFe<sup>2+</sup>(7.12keV励起)



表面から Fe の還元が進行

# III-V 族化合物半導体へのEr添加

## 均一添加



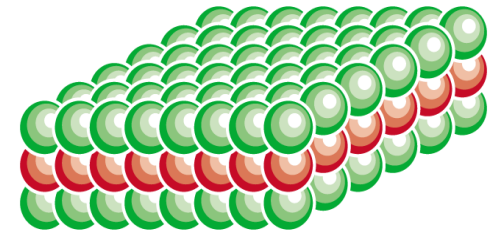
- 内殻遷移に起因した  
*Er*固有の発光

➡ 1.5 $\mu$ m帯:  
長距離光通信  
波長超安定

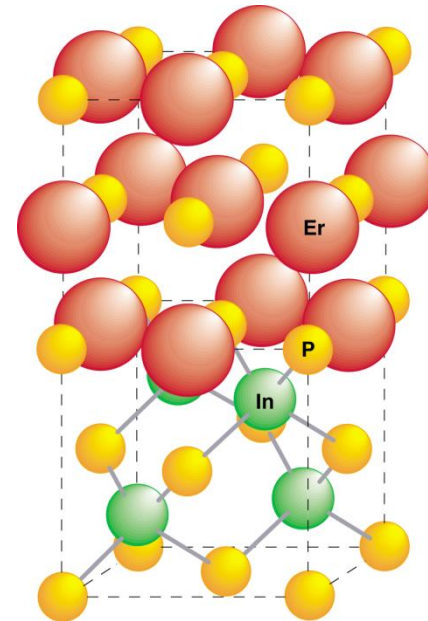
- 原子位置を制御した  
ドーピングの必要性
- スーパードーピングの可能性

➡ 0.8%

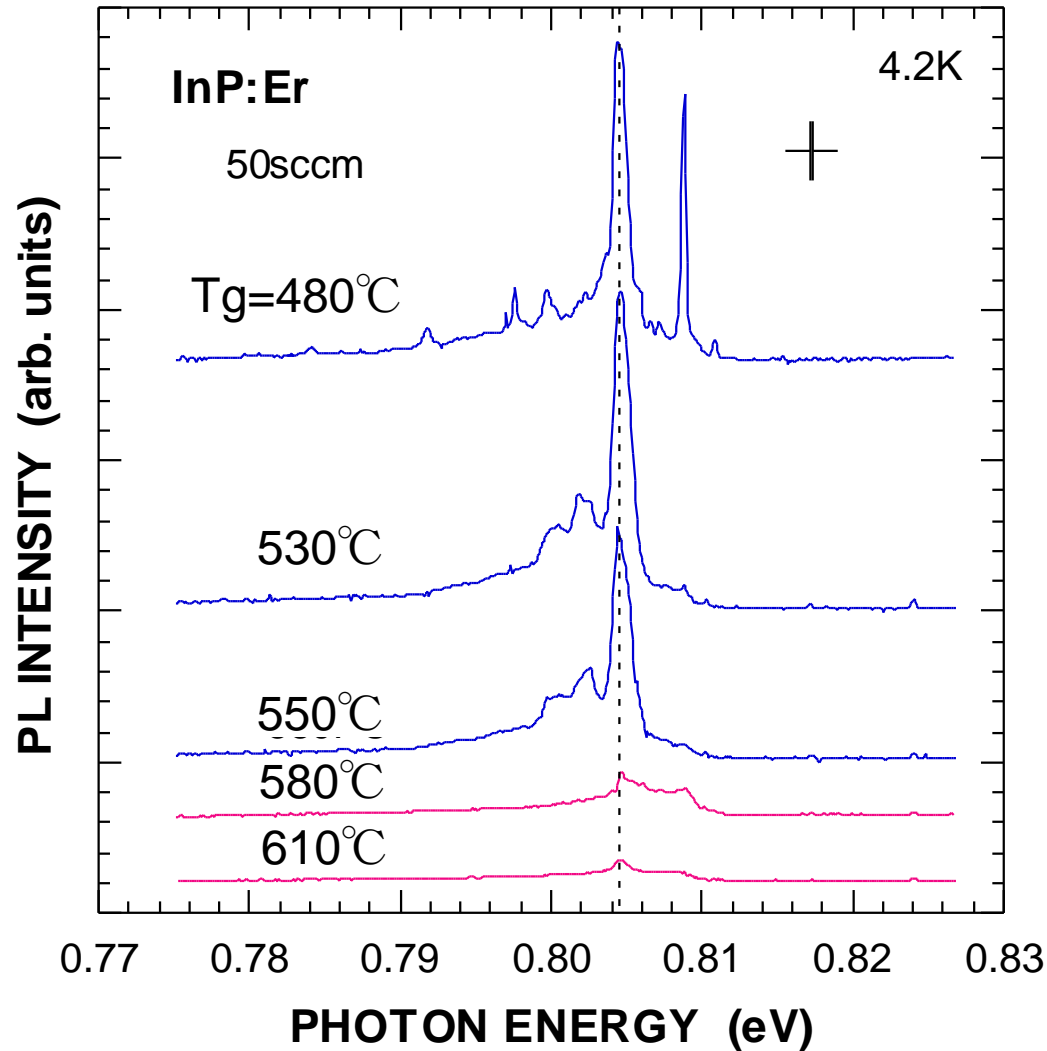
## $\delta$ -添加



## *\*ErP/InP heteroepitaxy*



# PLスペクトルの成長温度依存性



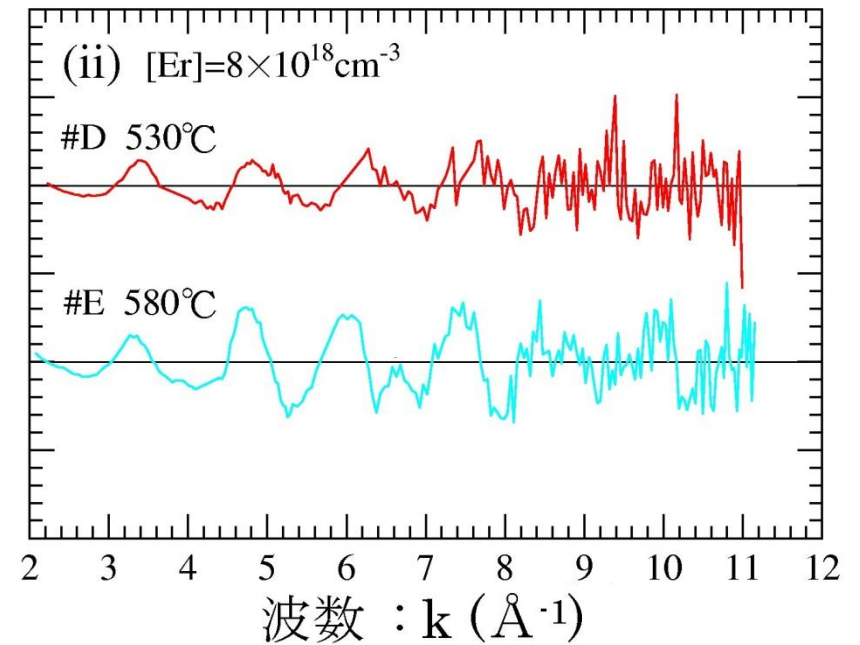
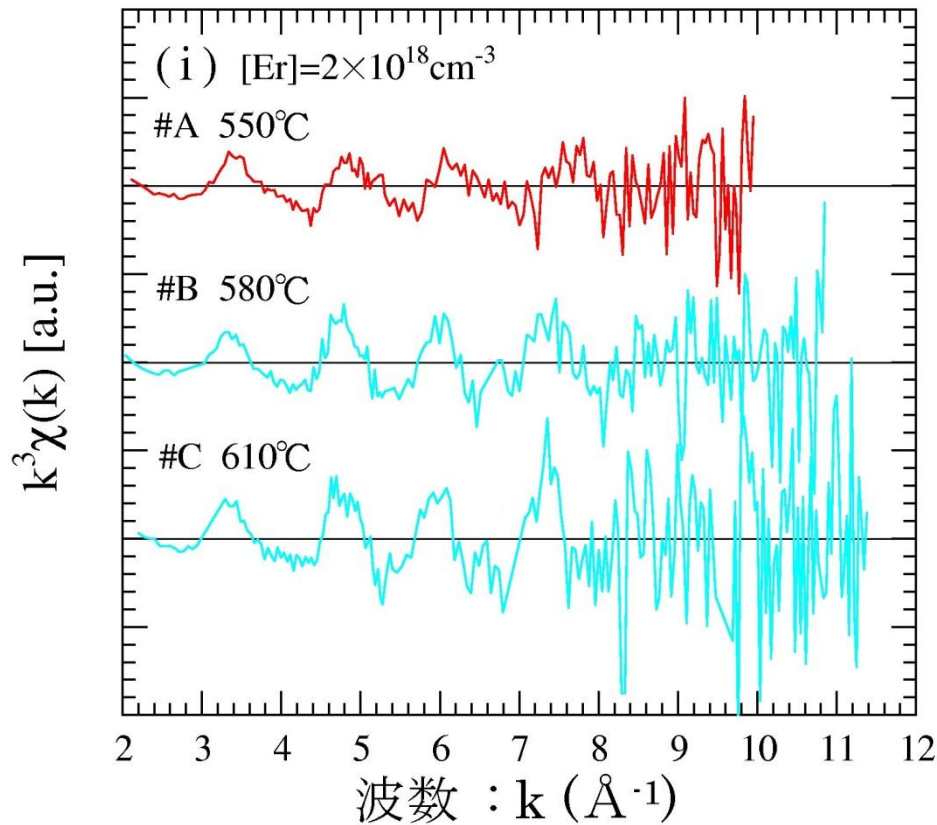
- ◇ 成長方法：減圧有機金属気相成長(OMVPE)法
- ◇ In 原料：TMIIn (trimethylindium)
- ◇ P 原料：TBP (tertiarybutylphosphine)
- ◇ Er 原料：Er(MeCp)<sub>3</sub> (trimethylcyclopentadienylerbium)

試料	成長温度 T <sub>g</sub> [°C]	Er 原料供給 水素流量[sccm]	Er 濃度 [Er] [cm <sup>-3</sup> ]
#A	550	50	2 × 10 <sup>18</sup>
#B	580		
#C	610		
#D	530	125	8 × 10 <sup>18</sup>
#E	580		

(Er 濃度は二次イオン質量分析(SIMS)法により測定)

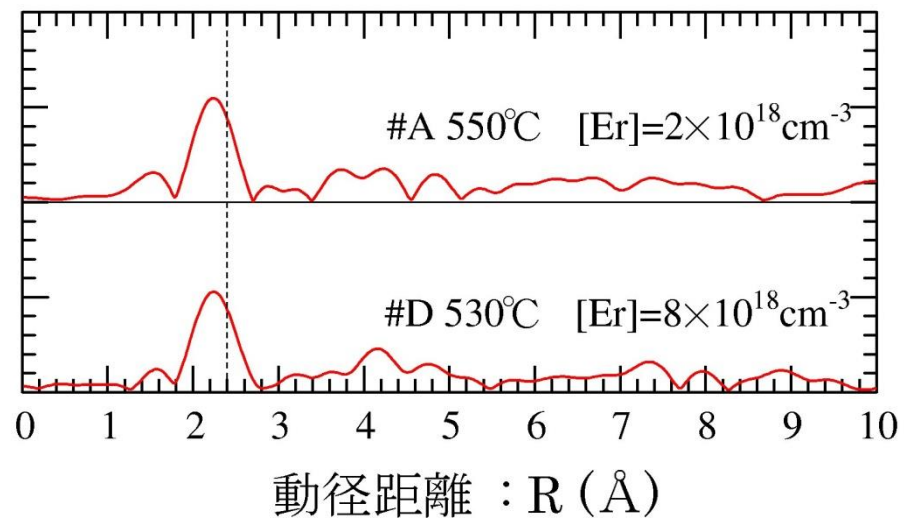
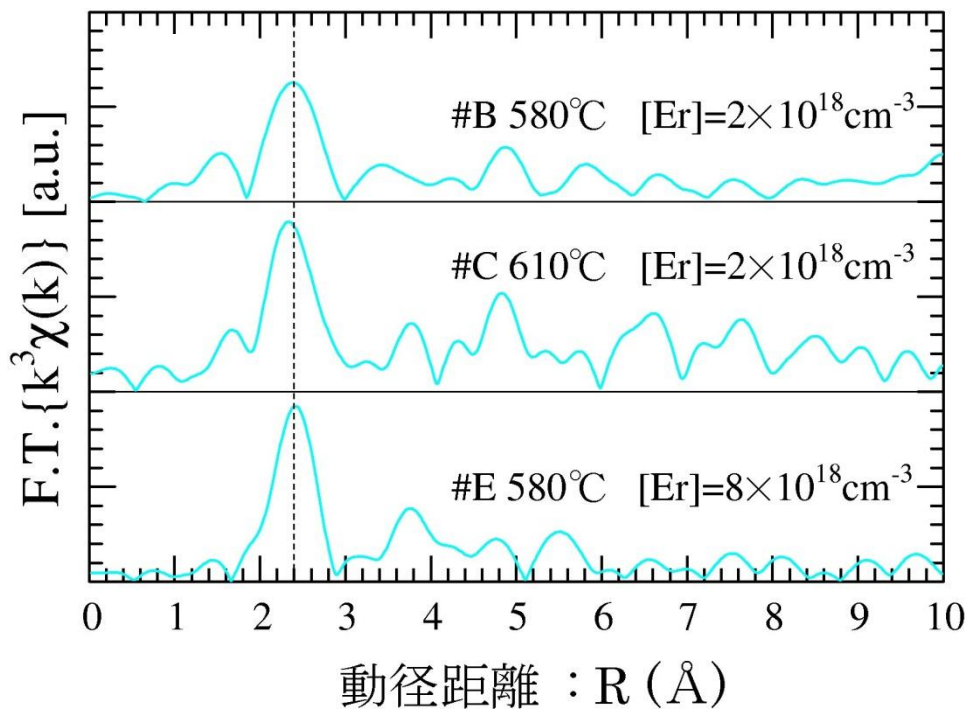


# 測定されたXAFSスペクトル



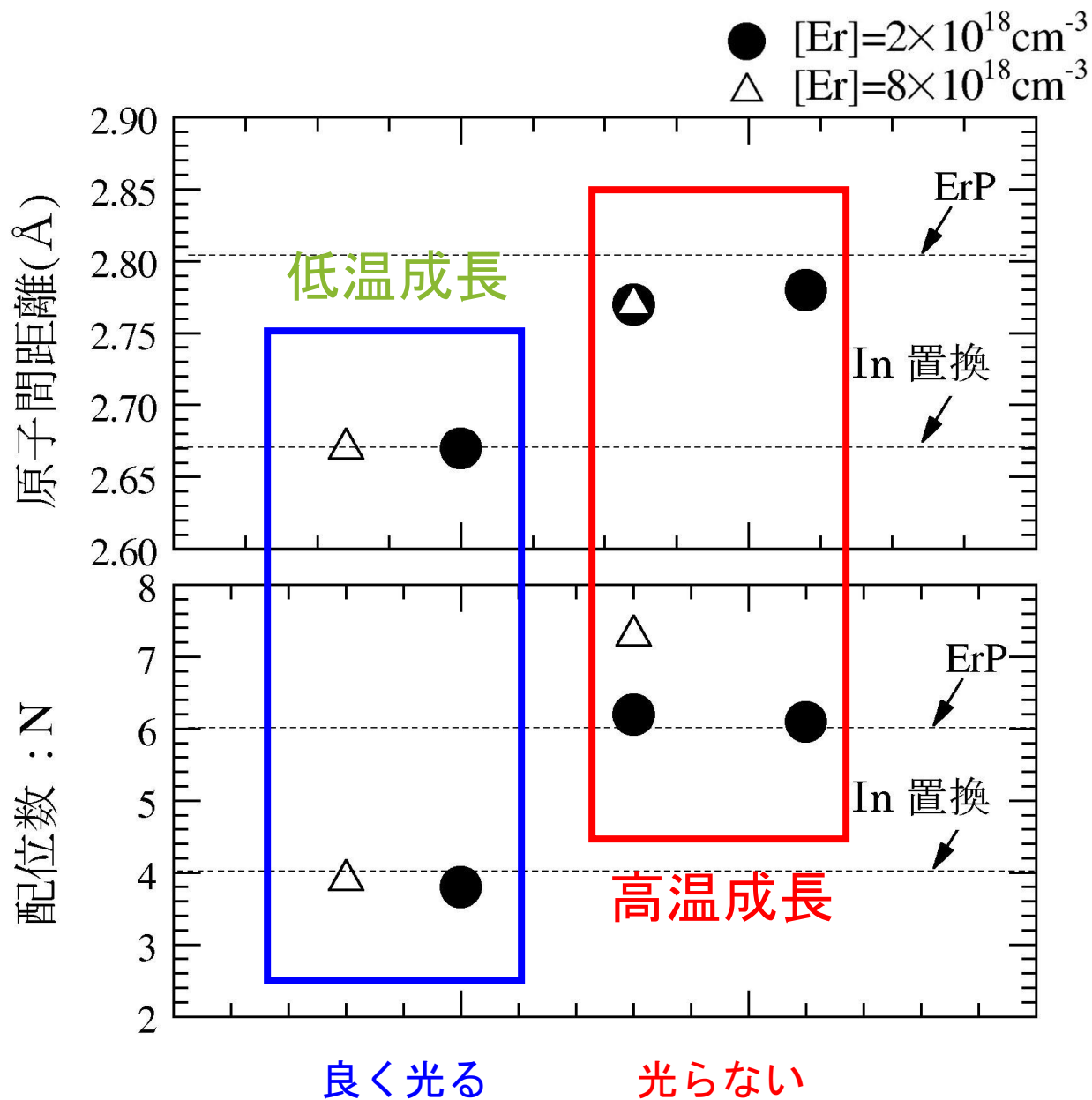
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所  
放射光研究施設 BL12C

# 測定から得た動径分布関数

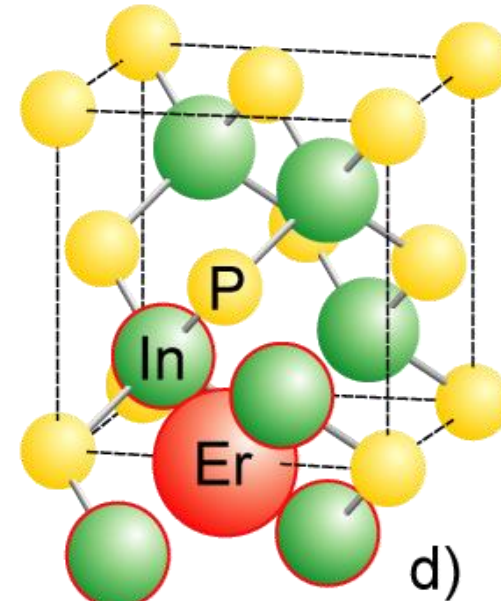
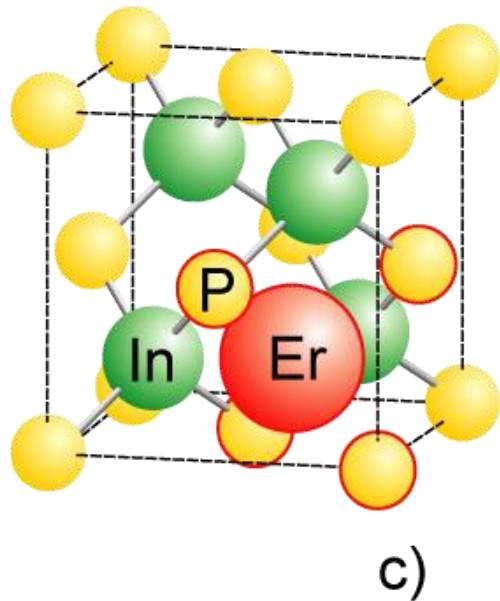
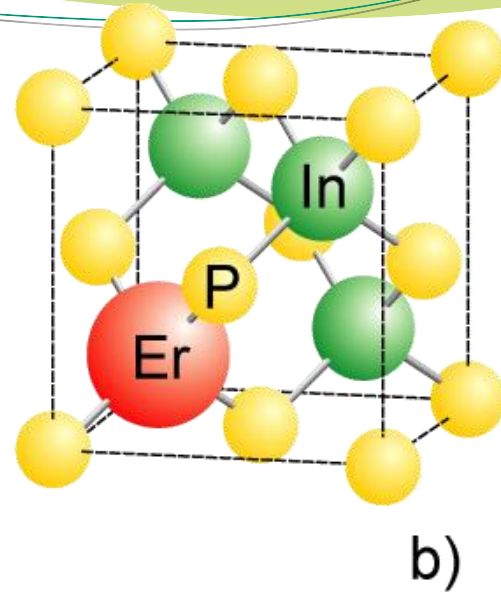
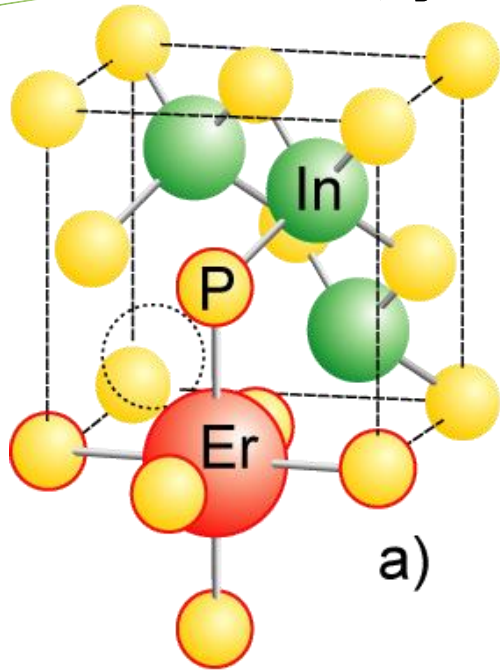




# 解析によって得られた原子間距離と配位数

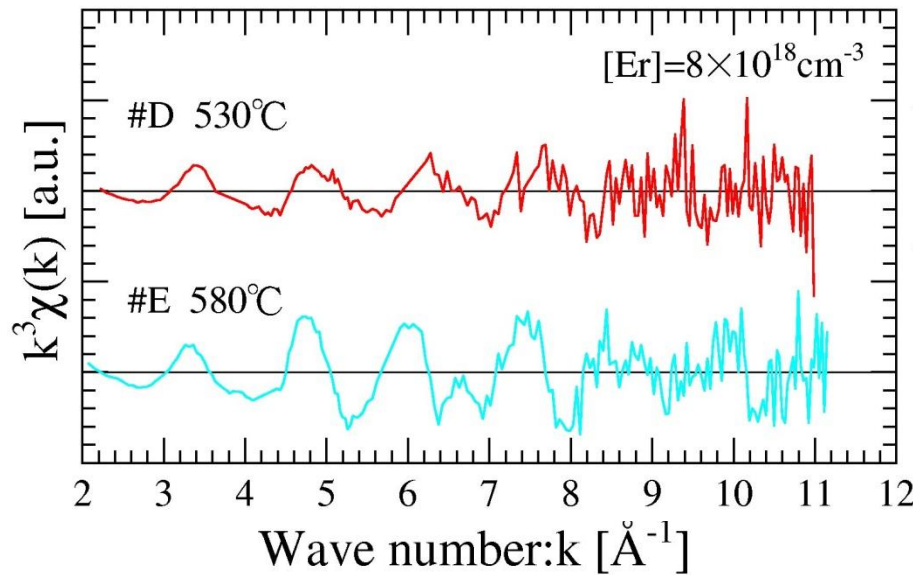


# Er 原子位置のモデル

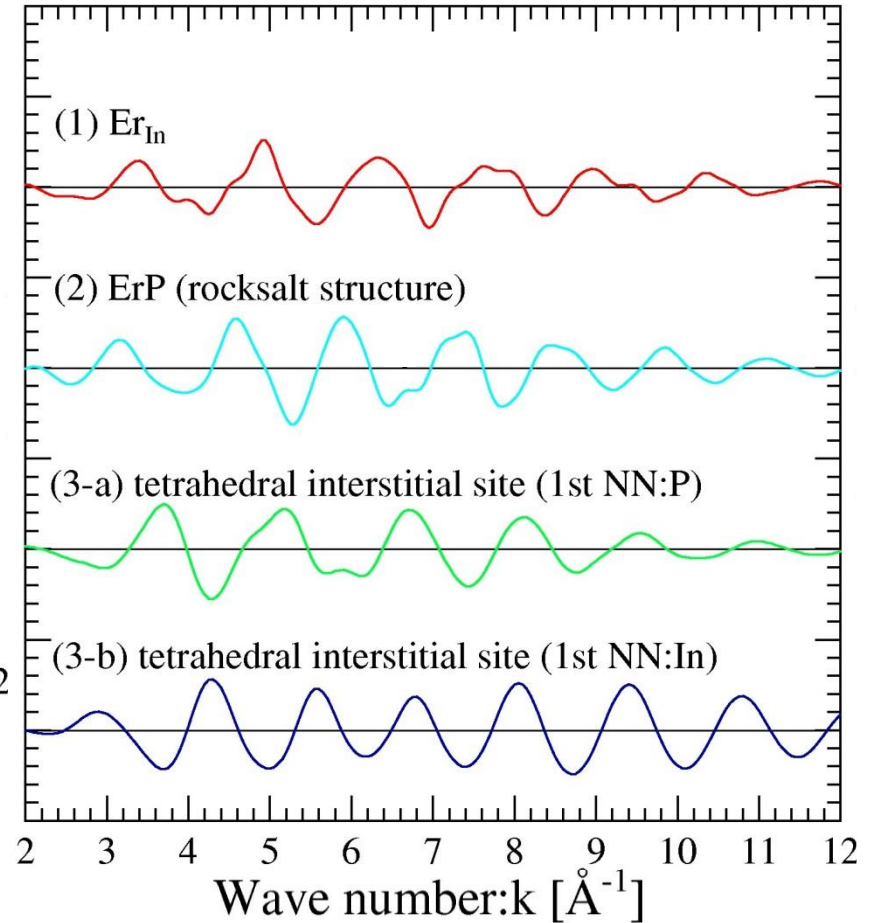


# 理論計算との比較

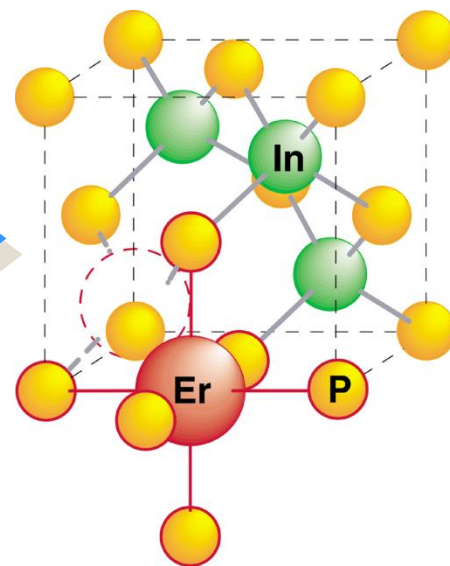
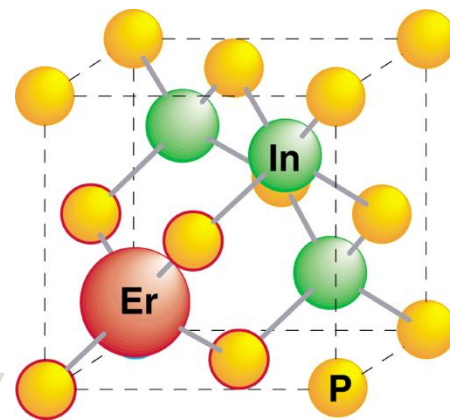
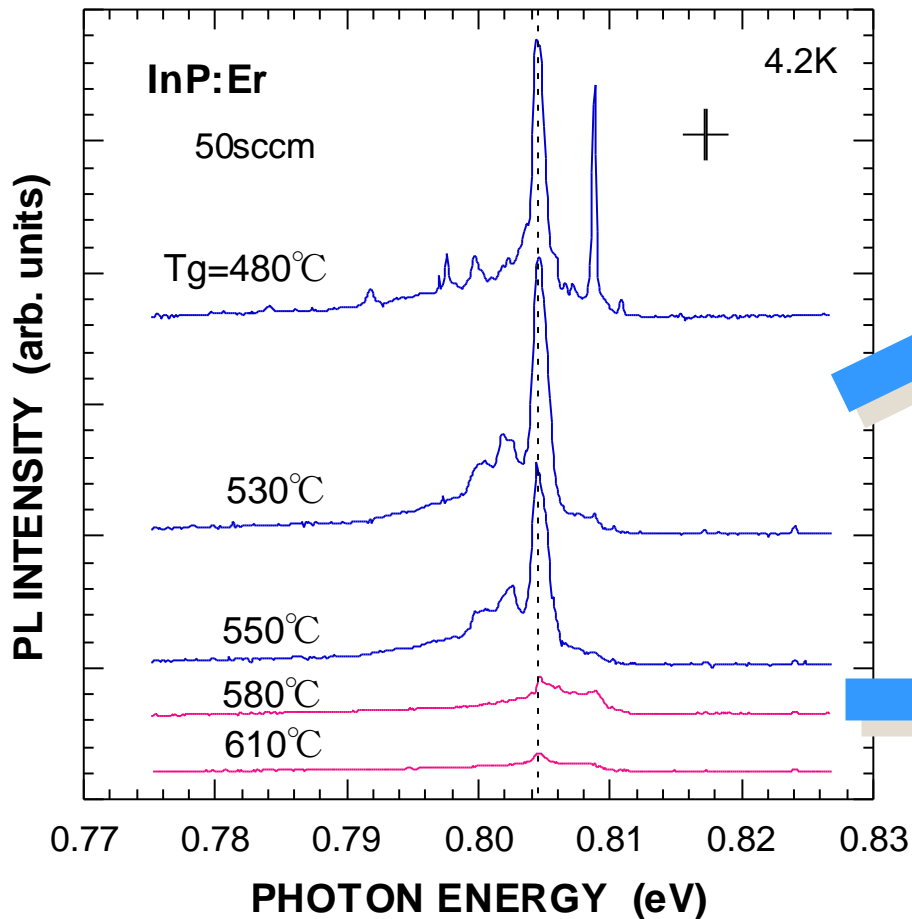
## Experimental Results



## Theoretical Calculations

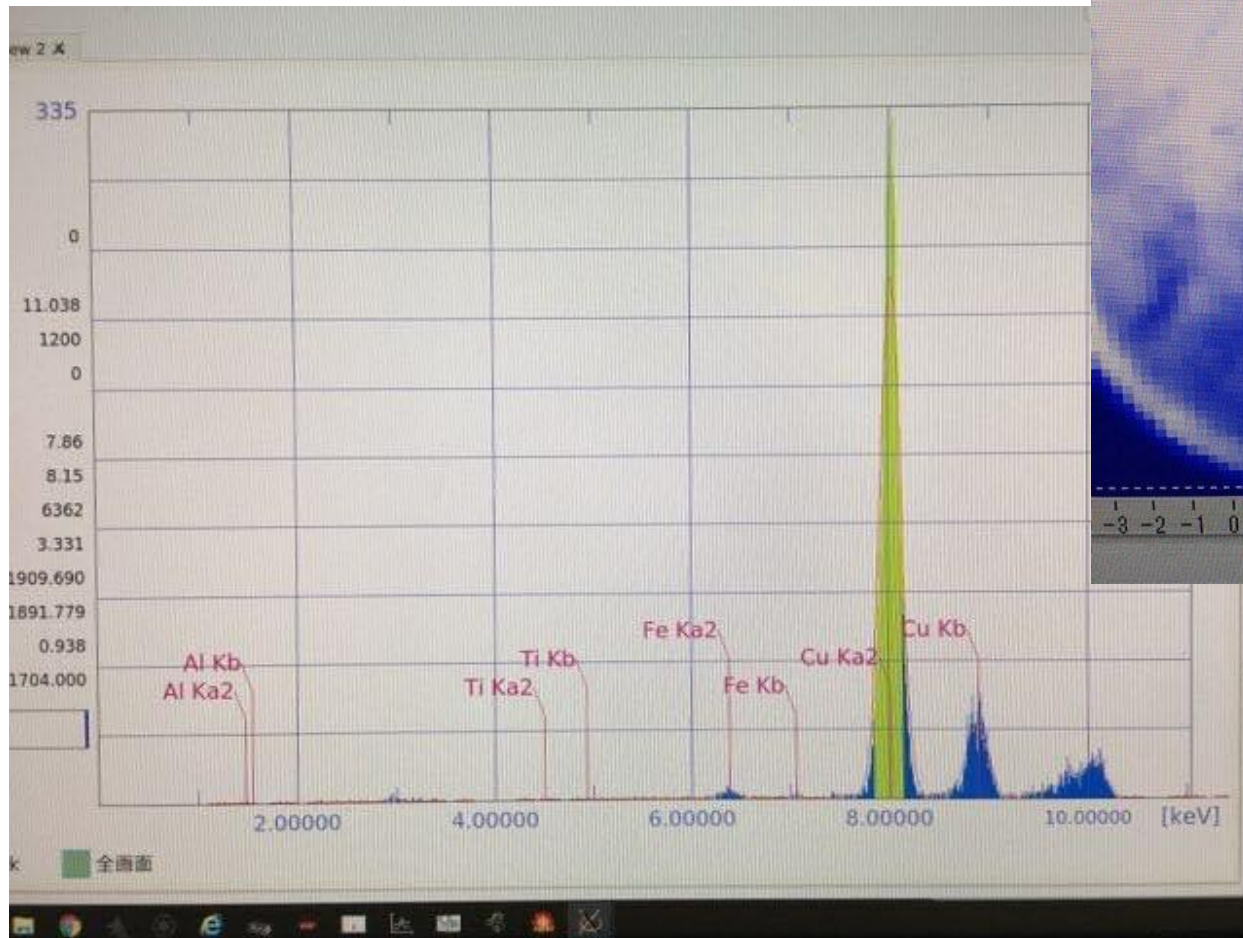


# PLスペクトルの成長温度依存性と Er原子位置の関係

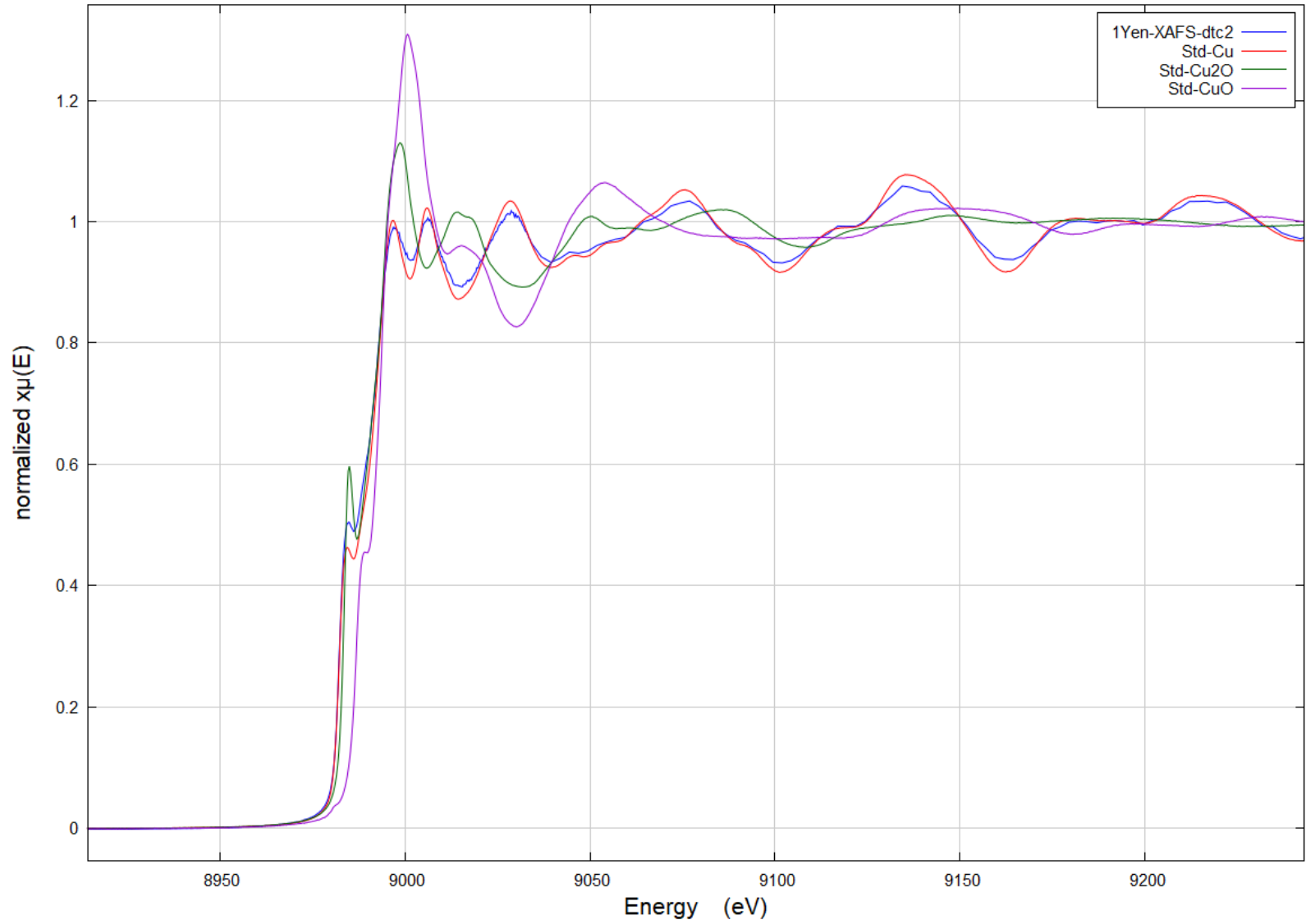




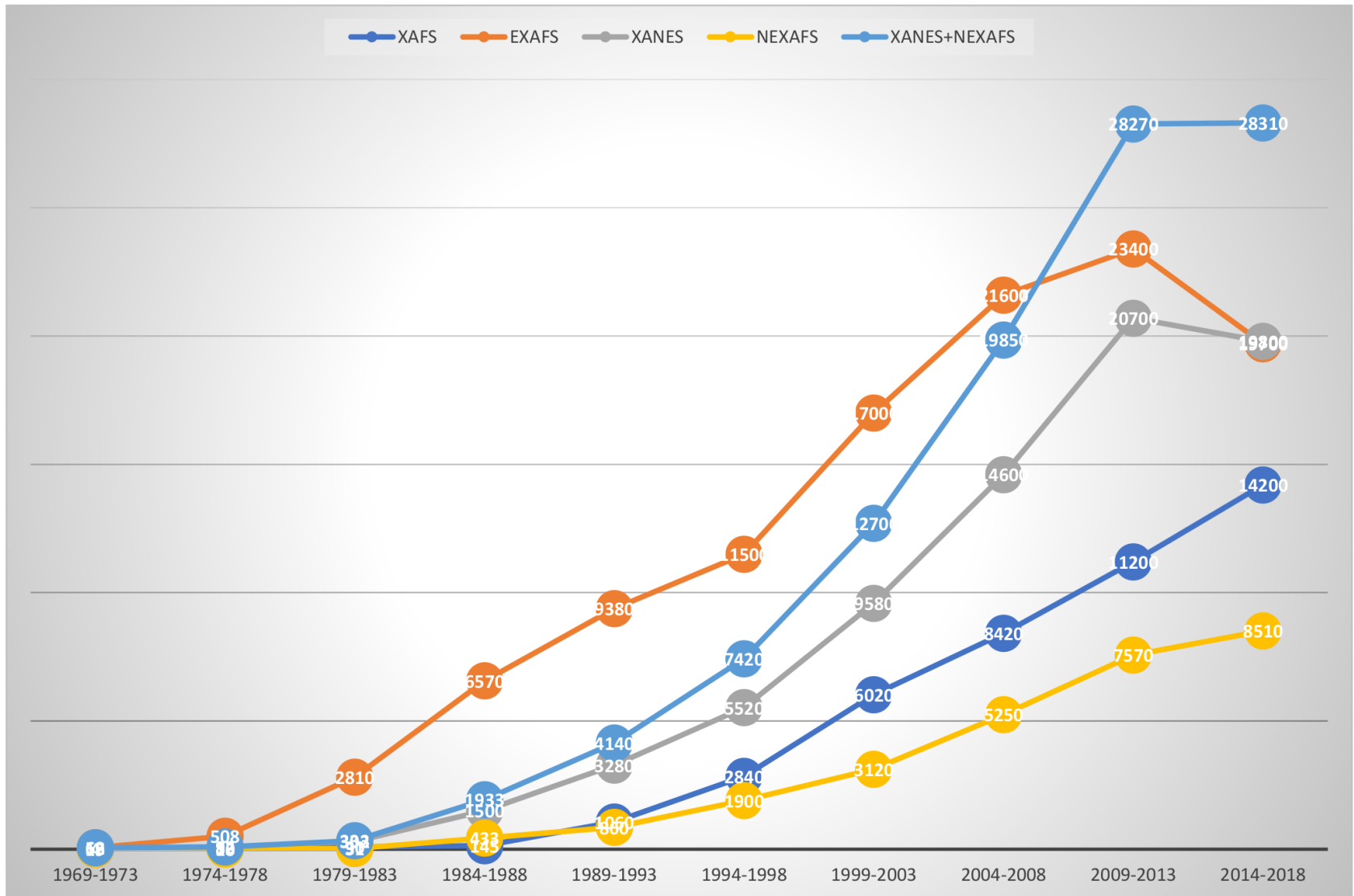




athena



# XAFS関連の論文数の変遷 (searched by google-scholar)





# 概要

- 放射光とは？
- 放射光を使った分光測定：X線吸収測定  
X-ray Absorption Fine Structure: XAFS
- もっと高度に：2次元3次元の XAFS測定

# 知の拠点 / あいちSR



知の拠点

名古屋市街

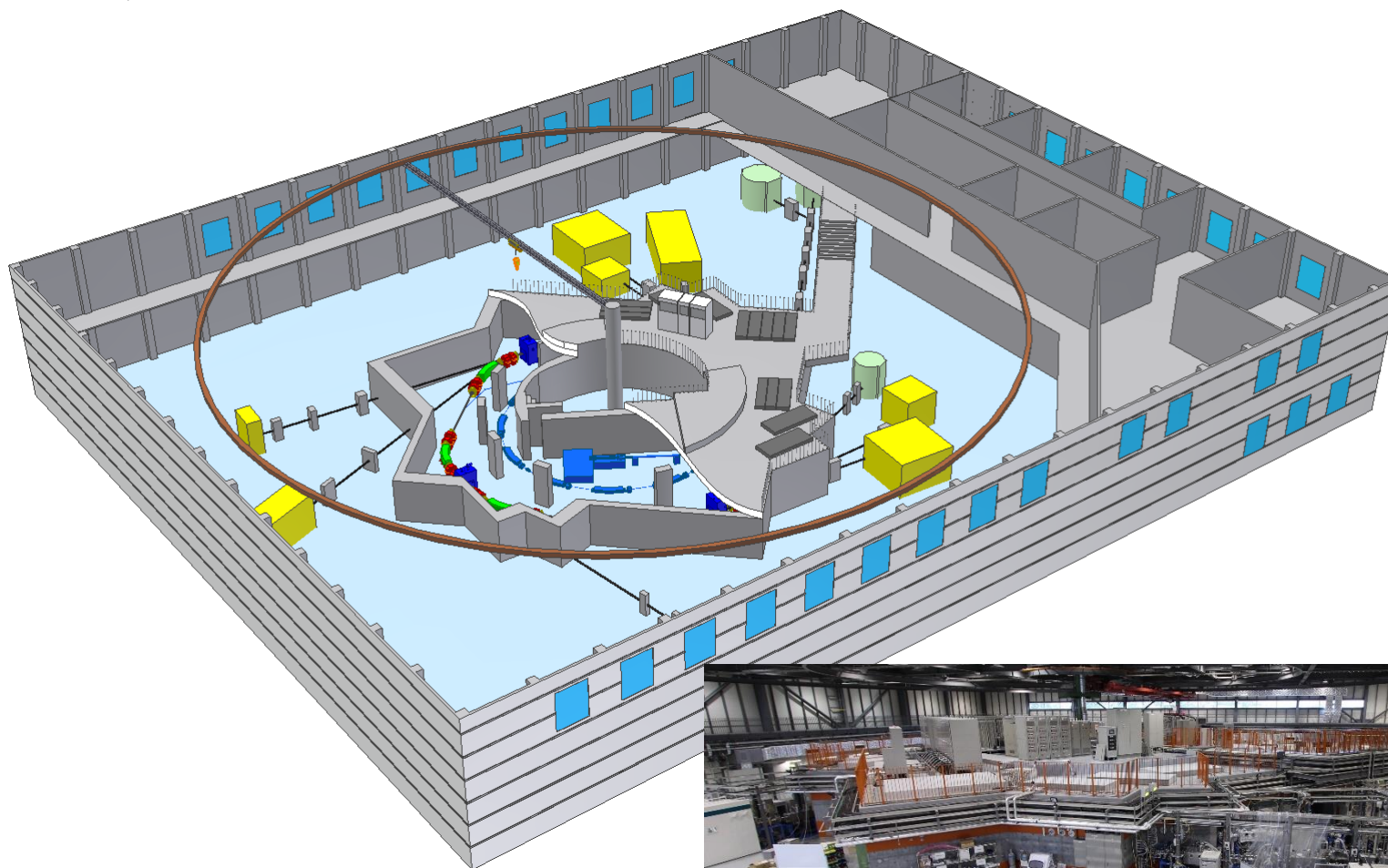
東部丘陵線(リニモ)  
陶磁資料館南駅

あいち産業科学技術総合センター

あいちSR



# あいちSR



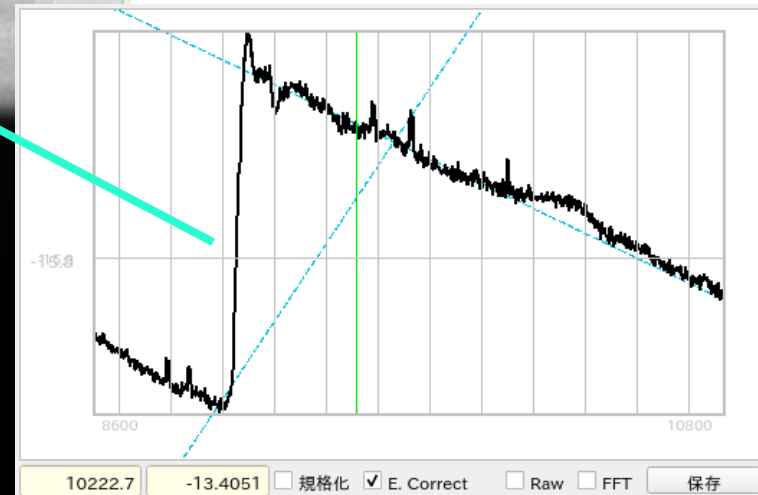
1辺50mのホールに設置された  
周長72mのシンクロトン光源



# 広がった光とX線カメラによる2D-XAFS

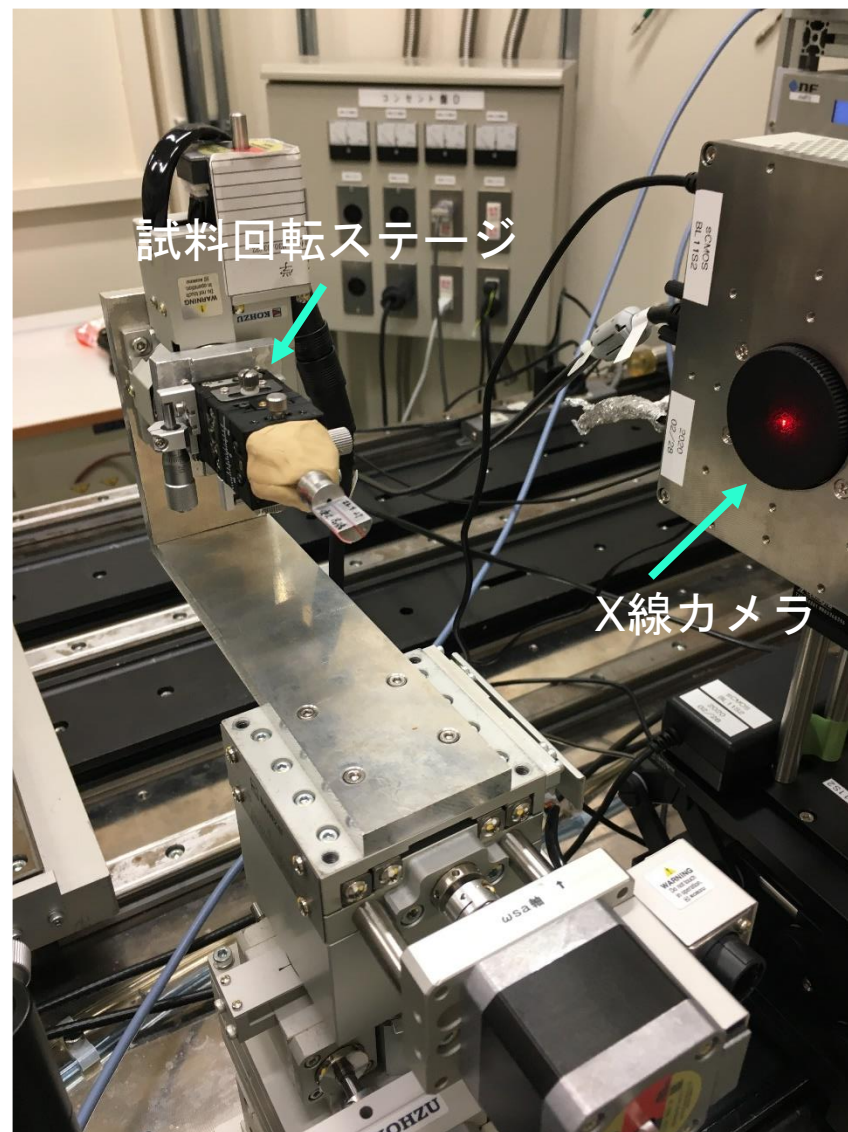
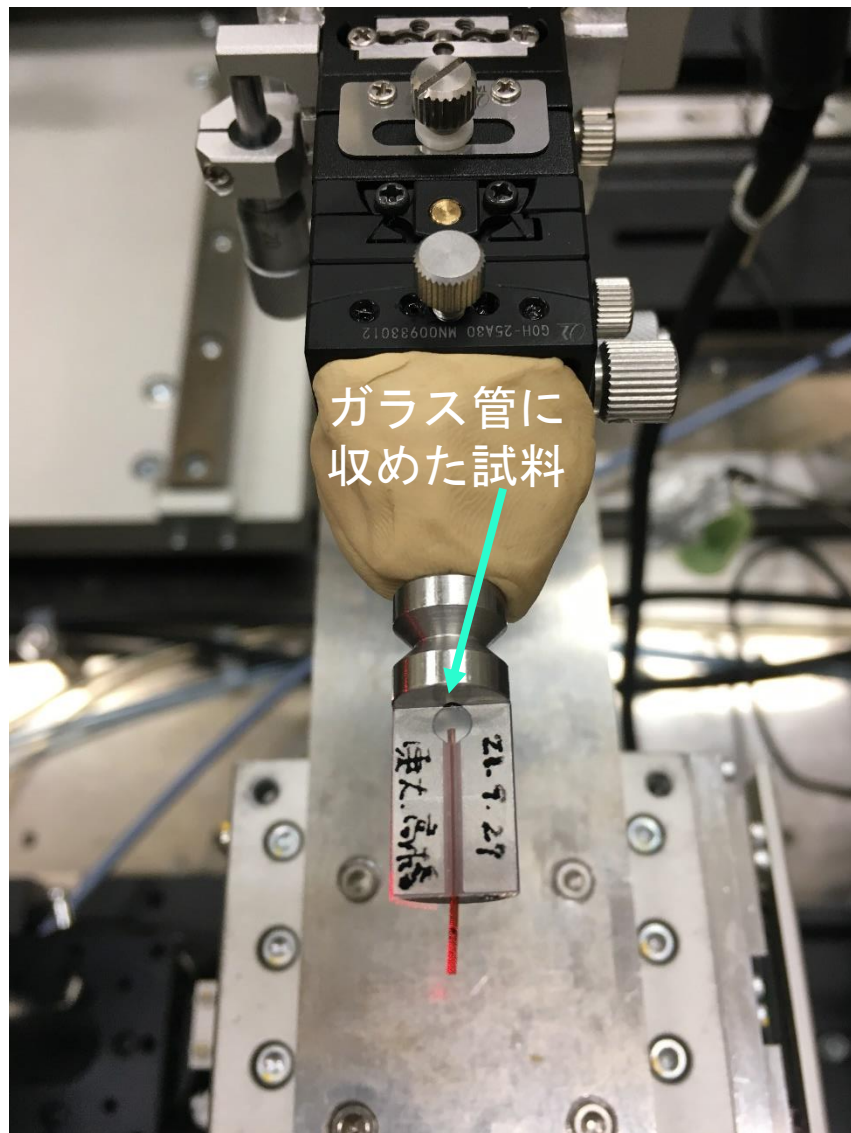
Cu<sub>2</sub>O, CuO を混合した模擬試料

13mm  
x 13mm

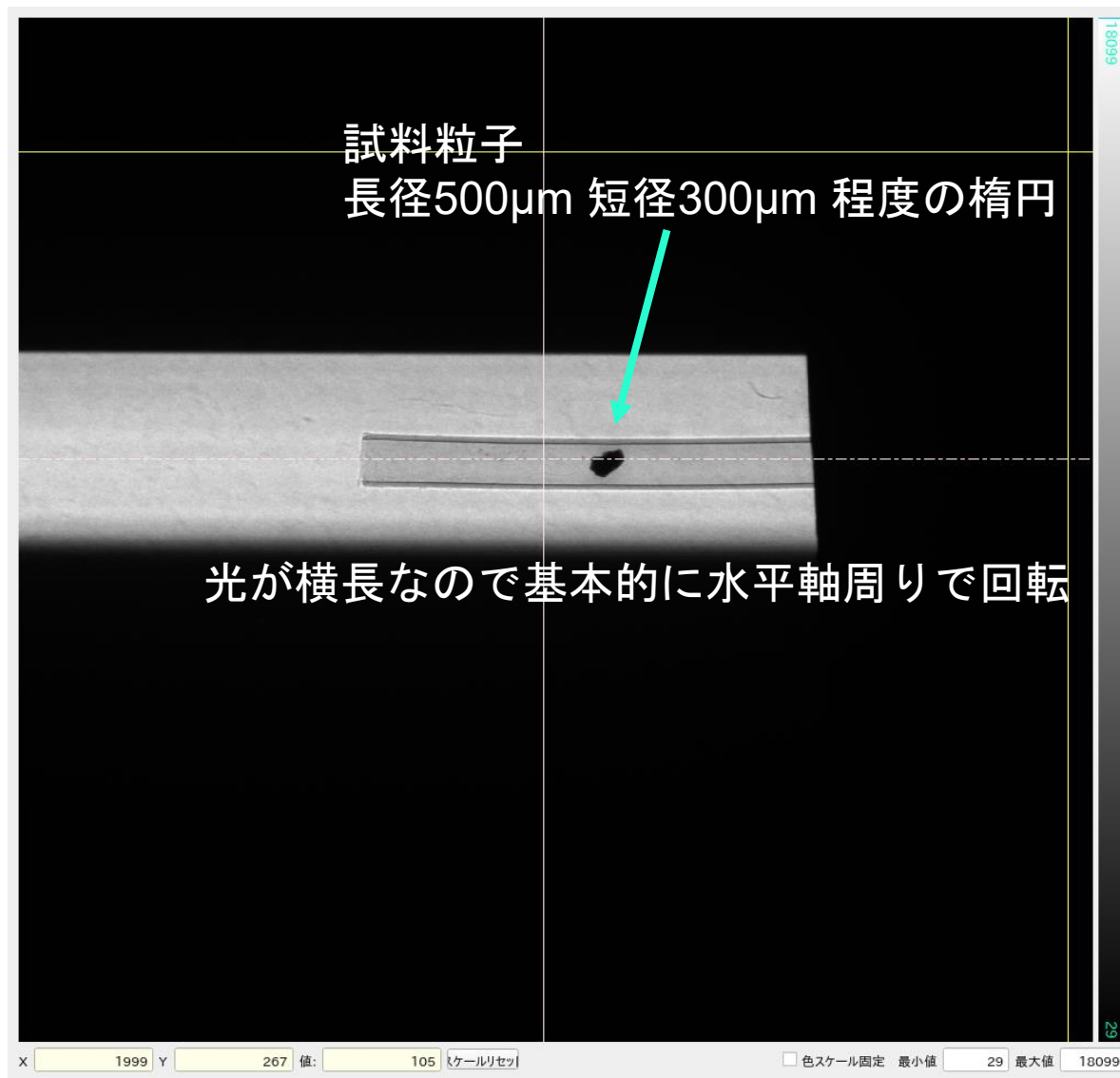


# CT-XAFSへの拡張

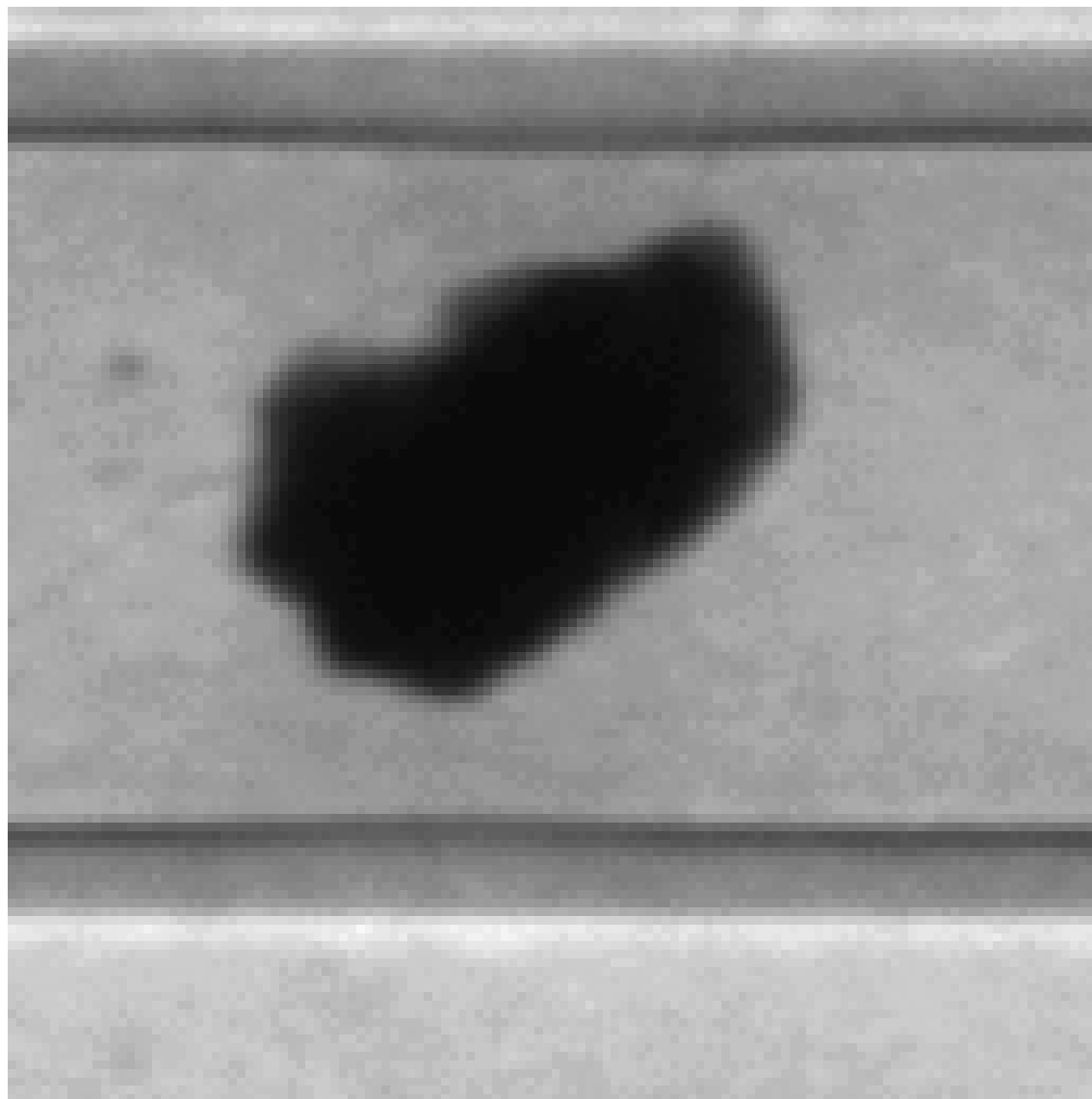
アグアス ザルカス隕石  
(東京大学 高橋嘉夫先生)



# CT-XAFSへの拡張

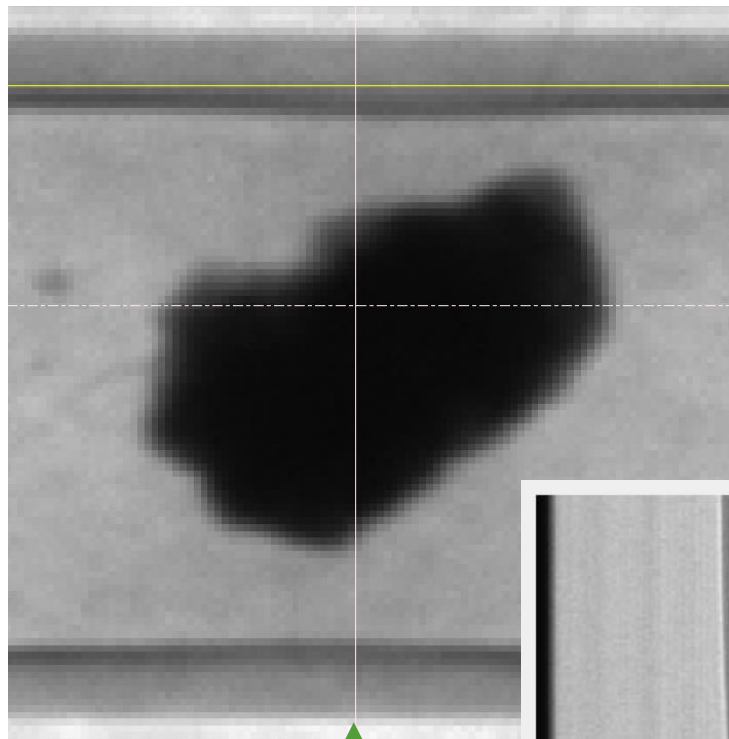


# CT-XAFSへの拡張





# CT-XAFSへの拡張

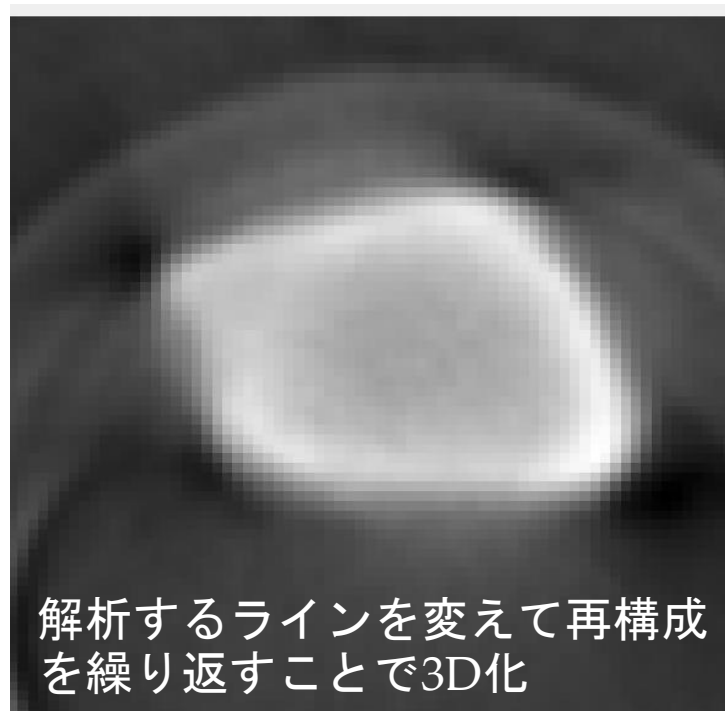
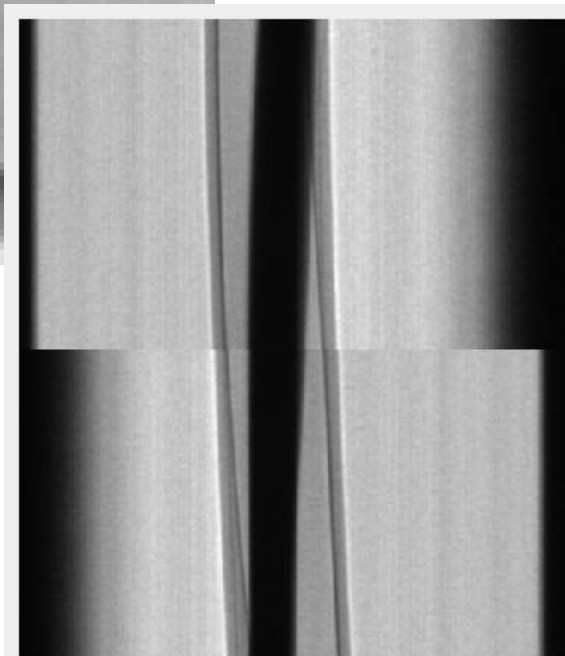


元画像 0.5度刻み  
0~180度 360枚セット

シノグラム/回転中心確認  
(1ラインだけを取り出し  
360枚分のラインを  
縦に並べたもの)

CT再構成で得られた  
断面像(この1枚だと2D)

ここでは、  
このラインに対応する  
断面を解析



解析するラインを変えて再構成  
を繰り返すことで3D化

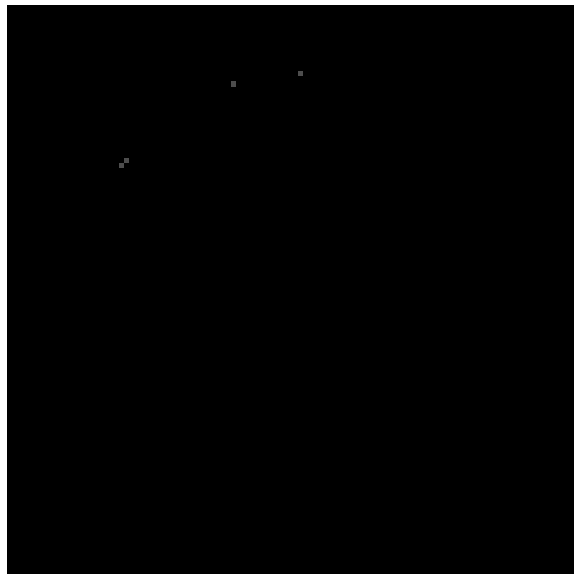
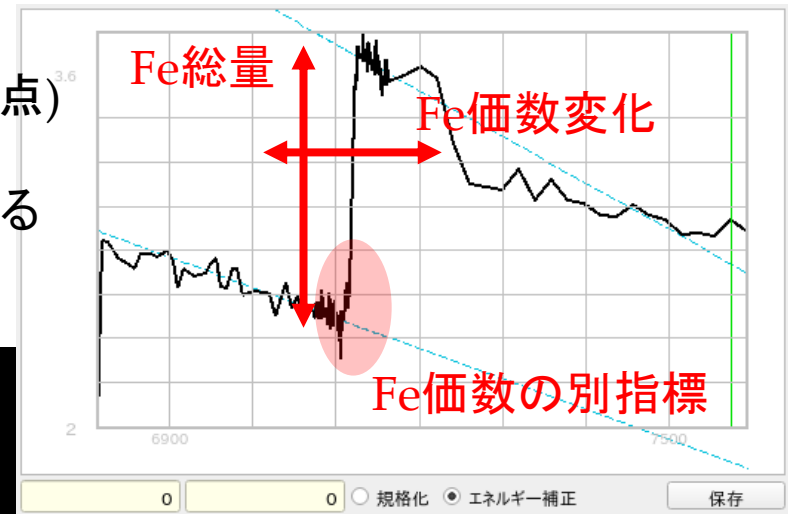


# 3D-XAFS(XANES)解析

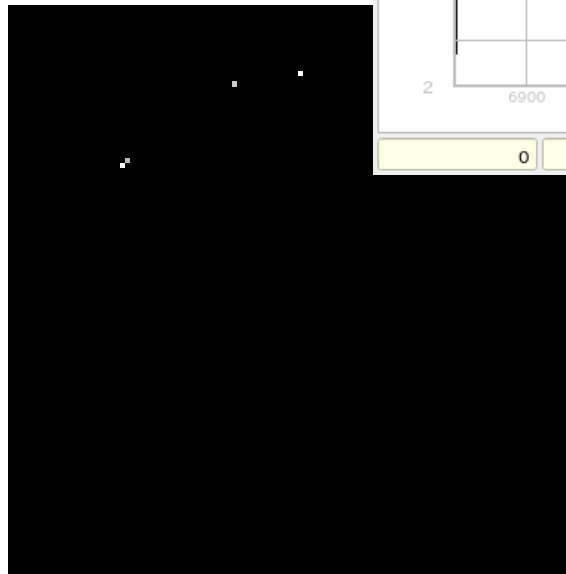
元素分布、価数分布...

3D-CT像を作る操作を  
エネルギーを変えて繰り返す(ここでは約200点)<sup>3,6</sup>

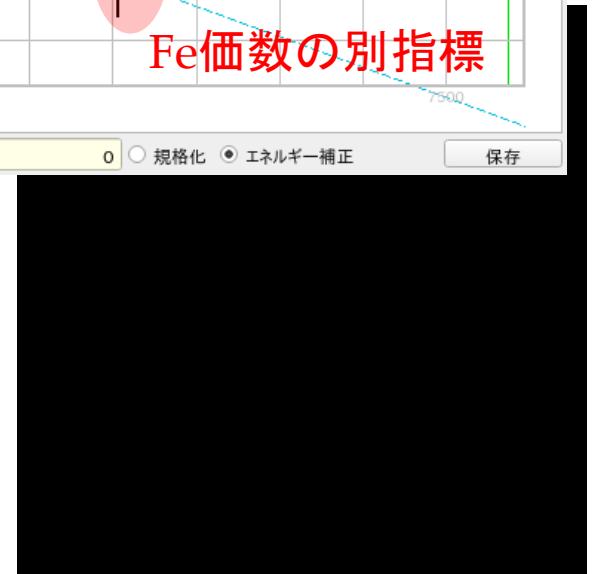
→ 3Dの各点のXAFSスペクトルが得られる



Fe 総量( $\Delta\mu t$ ) 分布

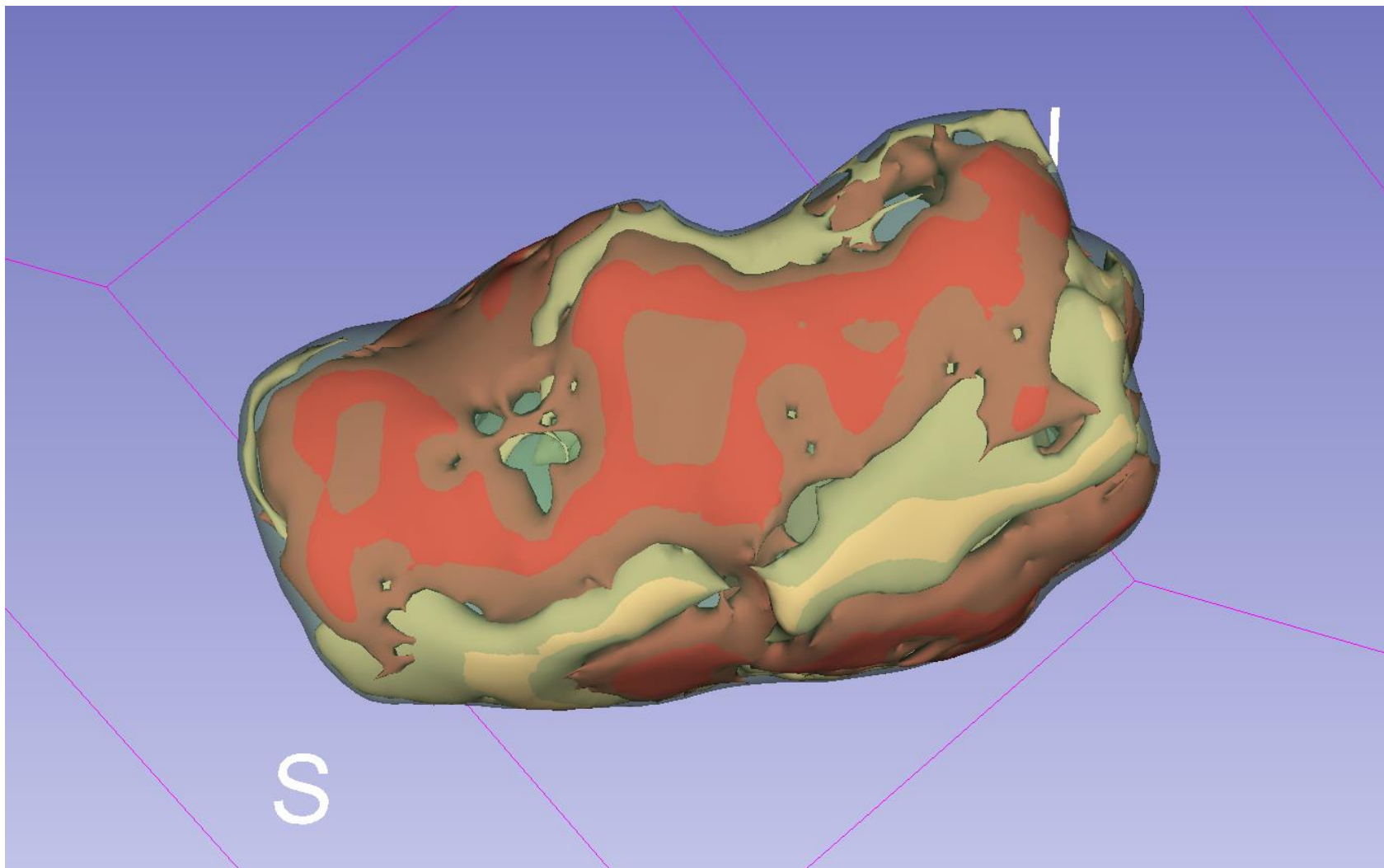


Fe II価分布  
(pre-edgeピーク強度)



Fe III価分布  
(吸収端立ち上がり位置)

# 3D-XAFS(XANES)解析結果



# 概要

- 放射光とは？
- 放射光を使った分光測定：X線吸収測定  
X-ray Absorption Fine Structure: XAFS
- もっと高度に：2次元3次元の XAFS測定