

## 二結晶型 Dispersive XAFS の開発

丹羽 尉博<sup>\*1</sup>, 稲田 康宏<sup>\*2</sup>, 野村 昌治<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup> 高エネ機構 物構研, <sup>\*2</sup> 立命館大生命科学

### 1. はじめに

X 線吸収微細構造 (x-ray absorption fine structure : XAFS) は X 線吸収原子の周りの構造を選択的に得られる分析手法のひとつであり、材料化学、環境化学など様々な分野で構造解析のツールとして広く利用されている。XAFS は対象となる試料の相を選ばないため固体、液体、気体など試料のあらゆる状態での測定が可能である。また試料周りの自由度が非常に高いため適当な反応セルを設計すれば反応進行下での測定 (その場 *in situ* ) 観察も可能となる。加えて分光結晶を連続的に掃引させる Quick XAFS (QXAFS) や、通常の XAFS や QXAFS とは全く異なる光学系を使用する波長分散型 XAFS (Dispersive XAFS : DXAFS) などの手法を使用すれば、反応進行下での XAFS スペクトルの変化を時分割で測定することができ、触媒化学や電気化学などの分野において触媒反応下や電池の充放電過程における主要な化学種の構造変化を追跡するための不可欠なツールとして用いられている。DXAFS 法の場合、空気散乱、分光器からの散乱、試料によって散乱された X 線などの本来の X 線以外の成分が混入すると得られる情報に重大な悪影響を及ぼす。このためこのような余分な X 線を除去し、かつ XAFS スペクトルを得るのに十分なエネルギー範囲をカバーする光学系として二結晶型 DXAFS 装置の開発を行った。

### 2. Dispersive XAFS

特定元素の X 線吸収端前後並びに高エネルギー域に現れる吸収スペクトルの微細構造が XAFS である。これまでの XAFS 測定は試料へ入射する X 線エネルギーを分光結晶を掃引することにより逐次変化させて吸収スペクトルを測定する方法が一般的であり、高強度の放射光源と高速掃引分光器を用いたとしても、正味の測定時間と分光器の機械的な駆動に要する時間などで少なくとも 10 秒程度が必要である。それに対し XAFS スペクトルを得るのに必要なエネルギー領域全体を一度に測定する方法が波長分散型 XAFS (Dispersive XAFS : DXAFS) 法であり、これによって測定時間を大幅に短縮し、反応が進行するような時間スケールでの時間分解測定が可能となった。DXAFS 法概念は 1980 年代初頭に松下らによって報告されたのが最初であり、日本人発案の実験手法の一つである<sup>1,2)</sup>。その測定装置の概念図を図 1 に示す。DXAFS 装置の主要な構成要素は湾曲させた結晶 (一般にポリクロメーターと呼ぶ) と一次元検出器である。比較的幅広い白色 X 線を湾曲結晶に照射すると、結晶上の位置によって X 線の入射角が連続的に変化することになり、結晶で回折した単色 X 線のエネルギーと出射角が連続的に変化して焦点を結ぶ。その後発散する

波長分散した X 線の強度を一次元検出器によって位置敏感測定することで、結晶上での入射角の範囲に対応するエネルギー領域のスペクトルを一度に得ることができる。湾曲結晶での反射分光を使う Bragg 配置 (図 1A) と透過分光を利用する Laue 配置 (図 1B) の二種類のレイアウトがあるが、結晶を透過する必要のない前者は主に Bragg 角が深い低エネルギー

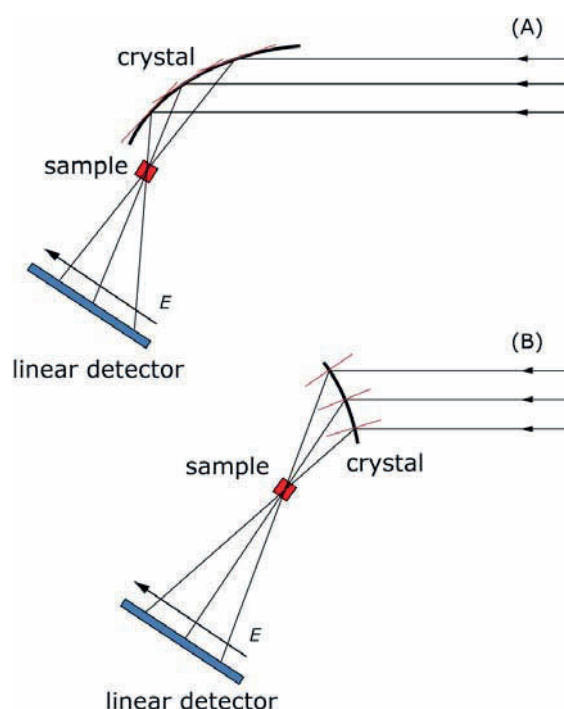


図 1 DXAFS 光学系の概念図。Bragg 配置(A)および Laue 配置(B)

ギー域で利用されるのに対し、Bragg 角が浅くなる高エネルギー域ではエネルギー分解能などの観点から後者が有利である。

DXAFS 装置の時間分解能は検出器の時間分解能に依存する。物質構造科学研究所 Photon Factory (PF) では一次元検出器にフォトダイオードアレイ (PDA) を使用している。PDA は横幅 20  $\mu\text{m}$  程度のフォトダイオードが 25~50  $\mu\text{m}$  程度のピッチで並んだ位置次元検出器であり、1024 素子のチップを用いることが多い。PDA 検出器では所定の時間だけ光を露光し、その間に素子上に生成した電荷を読み出す積分方式で強度を測定する。我々が使用している 1024 素子のチップでは最小の露光時間は 2 ms である。このため 1024 素子のチップを有する PDA を使用する DXAFS 装置の時間分解能は最小で 2 ms ということになる。これは触媒反応など数秒で進行するような反応そのものを観察するには十分な時間分解能である。

### 3. 二結晶型 Dispersive XAFS の開発と原理実証実験

XAFS スペクトルに現れる局所構造に関する情報は目的元素に由来する全吸収の中のごく一部であり、一般には検出信号量の 1% 以下の変化を高精度で測定する必要がある。DXAFS 法の場合、例えば空気散乱などの本来の X 線以外の成分が混入すると得られる情報に重大な悪影響を及ぼすと同時に、検出器の空間分解能、すなわち DXAFS 装置としてのエネルギー分解能が劣化する。また XAFS は X 線吸収スペクトルであるため、余分な X 線が検出器で検出されると真の X 線吸光度が得られたことにならず正しい XAFS スペクトルが得られない。このような余分な X 線を除去し、かつ XAFS スペクトルを得るのに十分なエネルギー範囲をカバーする光学系として二結晶型 DXAFS 装置の開発と、その原理実証実験を行った。図 2 に開発した二結晶型 DXAFS 装置の外観写真と概念図を示す。第一結晶で水平面内に波長分散した X 線を作り、その集光点に試料を設置するところまでは従来の装置と同様であるが、二結晶型では試料を透過して発散する波長分散した X 線を第二の湾曲結晶によってもう一度湾曲結晶で分光する。図 3 に二結晶型 DXAFS 装置の原理を実証するために測定したスリットエッジの強度データを示す。横軸は一次元検出器上での位置であり、様々な粉体試料を透過した X 線の結果を示した。金属担持触媒の担体材料として用いられる多くの物質は小角散乱を発するが、従来の DXAFS 装置

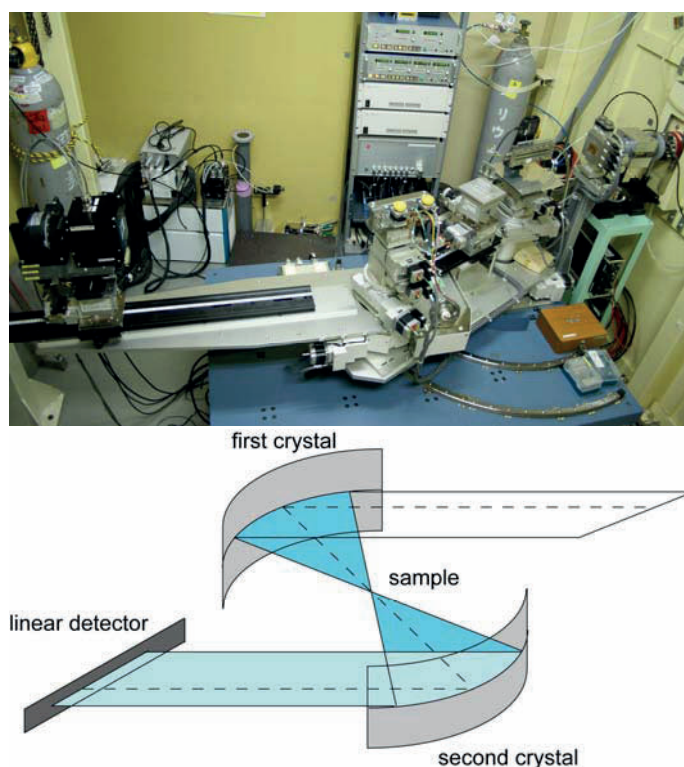


図 2 二結晶型 DXAFS システムの外観と概念図

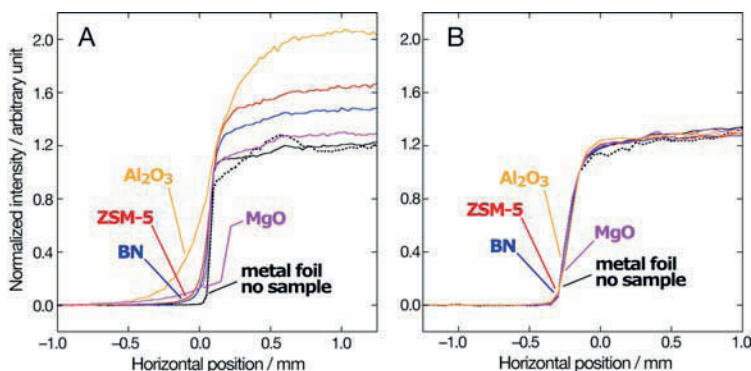


図 3 スリットエッジ近傍の位置での X 線強度プロファイル。  
(A)通常の一結晶型 DXAFS、(B)新たに開発した二結晶型 DXAFS

ではその散乱成分はそのまま一次元検出器に到達し、図 3(A)に示すようにスリットエッジが裾を引く強度プロファイルを示す。一方で、二結晶型 DXAFS 装置では、散乱 X 線のほとんどが二枚目の結晶上での回折条件を満たさないためどの

ような試料であっても一次元検出器に到達せず、すべての試料について裾を引くことのない同一の強度プロファイルになる。図 4 に各種光学系を使用して得られた銅箔の X 線吸収端近傍スペクトル(XANES)を示す。赤線が二結晶型 DXAFS 装置、青線が単一結晶の DXAFS 装置そして黒線が通常の角度掃引型 XAFS 装置で測定されたものである。二結晶型 DXAFS 装置を使用することにより目的成分以外の X 線を除いて測定した XAFS スペクトルは通常の角度掃引型装置で測定したスペクトルと完全に一致する。一方従来の DXAFS 装置で測定した XAFS スペクトルでは一次元検出器は余分な X 線強度も検出しているため吸光度は明らかに低く現れており、正しい吸光度を与えていない。

#### 4. まとめ

DXAFS 測定で X 線検出器に混入する可能性のある結晶や試料からの散乱や空気散乱を除去することを目的として新たに開発した二結晶型 DXAFS 装置の原理実証を行うことで、従来用いられてきた単一結晶の DXAFS 装置での問題点を明らかにすることができた。

#### 5. 参考文献

- 1) T. Matsushita and R. P. Phizackerley, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 2223 (1981).
- 2) 本稿で解説する DXAFS 法を「エネルギー分散型 (energy dispersive)」と表現する文献をしばしば見受けるが IUPAC の定義に従うと「波長分散型 (wavelength dispersive)」が正しい。

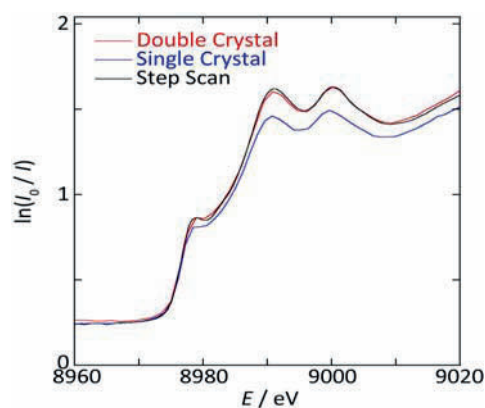


図4 各手法で測定された銅箔の X 線吸収端近傍スペクトル (XANES)。赤：二結晶型 DXAFS 装置、青：一結晶型 DXAFS 装置、黒：通常の角度掃引型 XAFS 装置