

◁XAFS シリーズ(7)▷

時分割 XAFS

野村 昌治 (高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所*)

XAFS 法は試料の相、状態を選ばずに実験できるため、主に結晶構造解析を行うことが難しい試料の構造解析、電子状態解析に多用されてきている。圧力、温度、雰囲気等各種の環境下で実験をすることが可能であるため、触媒反応や電位変化による電池の状態等の各種実用条件下での事件も進んでいる。しかしながら、従来の実験法は入射 X 線エネルギーを変えては試料前後の X 線強度を測定して、吸収スペクトルを得ていたため、1 スペクトルの測定に数分程度以上を要し、短時間に発現する状態や反応追跡等の実験は困難であった。その様な環境下にあっても、不安定状態を固定化したり¹⁾、反応後の時間を試料の流れる距離に置き換える²⁾等の工夫がなされてきた。また、測定点ごとに反応を繰り返しながら時分割測定をした例もある³⁾。これらについては既にいくつかの解説が出ているのでそれらを参照して頂きたい^{4,5)}。

ここでは放射光を光源として広く使われている Quick EXAFS 法、dispersive XAFS 法とレーザープラズマを光源として用いる時分割 XAFS 法について紹介する。

1. QEXAFS 法

QEXAFS (Quick EXAFS) 法はその名の通り、ビームラインの分光器を高速に掃引する事によって1 スペクトルを測定するのに要する時間を短縮しようという方法である。通常の測定では入射 X 線のエネルギーを変えてはある時間信号を蓄積し、また次のエネルギーに変えている。一方、QEXAFS 法では各エネルギーでモノクロメータを止めずに、掃引しながら信号を測定する方法である。ちょうど、モノクロメータを回転させながらチャートレコーダーに信号を記録すると同様である。集光系を備えた最近のビームラインでは 10^{11} s^{-1} 程度の強度が得られるので、1 点当たり10 ms も蓄積すれば濃厚な試料の場合は十分な S/N 比が得られる。このためこの様な方法で1 本の XAFS スペクトルを1 秒以下から数十秒程度で測定することが出来る。

この方法は1988年に報告され⁶⁾、開発者の努力もあって欧米の多くの放射光施設に設備されている。装置技術的にはいくつかの不安要因もあるが、

- 1) 既存の XAFS 用ビームラインの小改造で対応出来

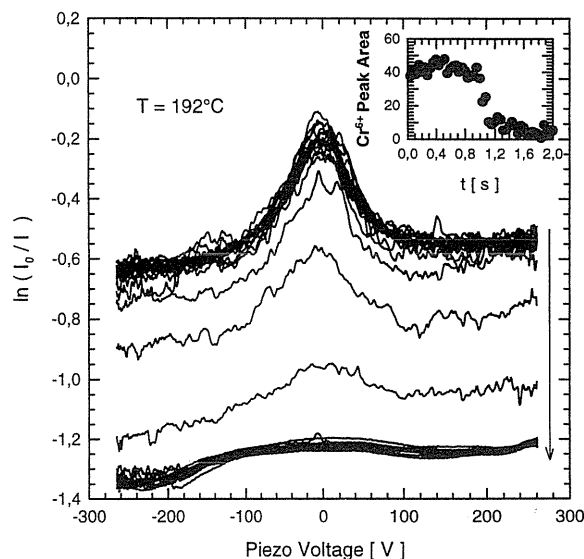


Figure 1. Time resolved XANES spectra around Cr K-edge during the reduction process of $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in a gas flow of hydrogen at 192°C (from top to bottom)⁷⁾. Horizontal axis is expressed with the voltage applied to a PZT, which corresponds to ca. 20 eV. A prominent Cr^{6+} peak disappears in a short time. The variation of the integrated peak intensity is shown in the inset.

ること

- 2) 蛍光法、転換電子収量法等の透過法以外の検出法にも適用出来ること
- 3) 試料周りの環境設定に従来のものを使用できる等の特徴を有しており、QEXAFS を利用した研究の報文も多数出版されている。最近では、ステッピングモーターの変わりにピエゾ素子を使用したり、VF コンバーターとスケーラーの替わりに AD 変換器を用いて高速化が図られている。

この様な方法を用いて 192°C に於ける $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の Cr_2O_3 への水素還元を1 スペクトル当たり20 ms の時間で測定した例を Fig. 1 に示す⁷⁾。XANES の一部だけであるが、最初は6 個のクロムに特徴的なブリエッジのピークが観測されるが、反応経過後その強度が減少し、最終的にはこのピークが無くなり3 個に還元される。その途中は僅か2 スペクトルのみで、150 ms 以内[†]に還元が進行して

* 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

TEL: 0298-64-5659 FAX: 0298-64-2801 E-mail: masaharu.nomura@kek.jp

† 分光結晶を25 Hz で振動させて、振動波形の片側のみ XANES を測定したものと思われる。

いることが分かる。

ESRF や SPring-8 ではアンデューレーターのギャップ掃引と同期した QEXAFS も試みられている⁸⁾。QEXAFS 法では各エネルギー点毎に測定時刻が異なるため、掃引時間と比べて変化が十分に遅くない場合はスペクトルの最初と最後で異なる試料を測定している事になるので注意が必要である。

2. DEXAFS 法

DEXAFS (Dispersive EXAFS) 法はモノクロメーターでエネルギー掃引する替わりに、ポリクロメーターを用いて、目的とする XAFS 領域を同時に測定する方法である^{9,10)}。Figure 2 に示すように光学系で弯曲結晶 (ポリクロメーター) によってエネルギー分散を角度分散に変換し、一度集光した後再度発散し、位置敏感検出器を用いてスペクトル全域を同時に測定する。検出器にはフォトダイオードアレーや X 線用 CCD が用いられている。試料は厚さムラによるスペクトルの歪みを防ぐために集光部に置く。透過法以外の検出法を利用することは困難であるが、測定中に機械的に動く部分が全くないので、安定であると共に、高速化が期待出来る。特に ESRF では集光サイズが小さいことを利用した極端条件下での実験や移相子と DEXAFS 実験装置を組み合わせる磁気円二色性 (XMCD)¹¹⁾ の研究にも応用されている。

ESRF では DEXAFS, ダイヤモンド製移相子, 電子音響チョッパー, マイクロコイルを用いたパルス磁場, シングルバンチ運転を組み合わせる20ナノ秒の時間分解能を持った XMCD 実験が試みられている¹²⁾。磁場の印加 (0.7 T, 22 ns 幅) と放射光パルス (100 ps 幅) のタイミングを制御することによりポンププローブ分光が出来る。Gd-Co₃ アモルファス薄膜の面に直交する (X 線光軸と同じ) 方向に磁場を印加して面内から垂直方向へ磁区が回転する現象を20 ns の時間分解能で Gd L_{III} 端の XMCD から観測して Gd サブラティスの回転は 1 ns よりも速い

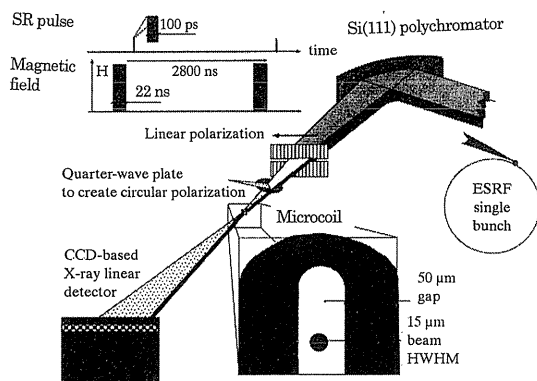


Figure 2. Schematic layout of an energy-dispersive XAFS at ESRF ID24 line¹²⁾. A microcoil generates 22 ns wide magnetic field at the 357 kHz (2.8 μs period) ESRF frequency.

と結論付けている。5回の helicity flipping 行った積算データの XMCD スペクトルの例を Figure 3 に示す。

3. レーザープラズマ光源の利用

レーザープラズマを光源とする方法は放射光を用いた時分割実験よりも早く、1970年代末から Al 等の K 端について試みられていた¹³⁾。Nd:YAG/ガラス等のレーザー照射下の金属表面は瞬間的に数万 K に加熱され、高温高压のプラズマ状態が生じる。ここから放射される軟 X 線を光源とし、DEXAFS 類似の光学系、検出系を用いて XAFS スペクトルを得ることが出来る。励起源がレーザーであるためポンププローブの双方を兼務でき、タイミングの制御が容易である。この様な特徴を生かして試料の融解プロセスを追った研究等が報告されている。

ここではパルスレーザー照射後のアモルファス Si の形態について 18 ns の時分割で Si L_{II,III}, L_I 端について実験を行った例を紹介する¹⁴⁾。装置の概要を Figure 4 に示す。ポ

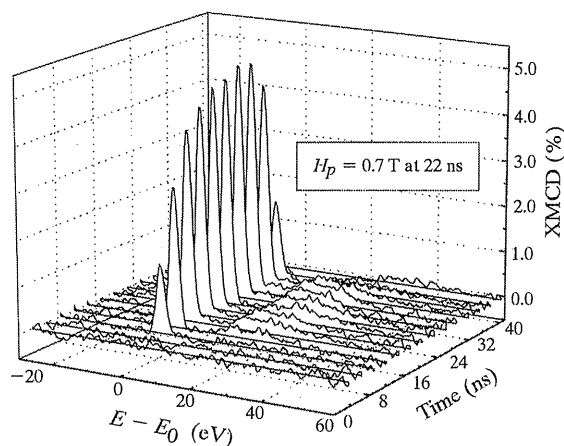


Figure 3. XMCD response of the Gd-Co₃ amorphous film at the Gd L_{III}-edge, recorded along the 22 ns-wide 0.7 T-high magnetic field pulse and after¹²⁾. The probe is given by the bunch of photons.

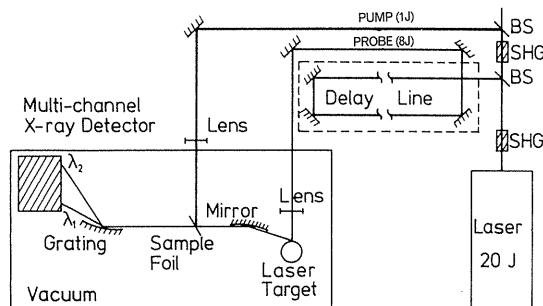


Figure 4. Experimental setup for time-resolved XAFS by using pulsed laser plasma source¹⁴⁾. A 20-J 18-ns Nd-YAG/glass laser pulse is frequency doubled (SHG) twice to give a 1 J pump beam and 8 J probe beam. The latter beam can be delayed by up to 60 ns. Soft X-rays emitted from a Ta target are focussed by a mirror, transmit through the Si sample foil, then dispersed by a polychromator.

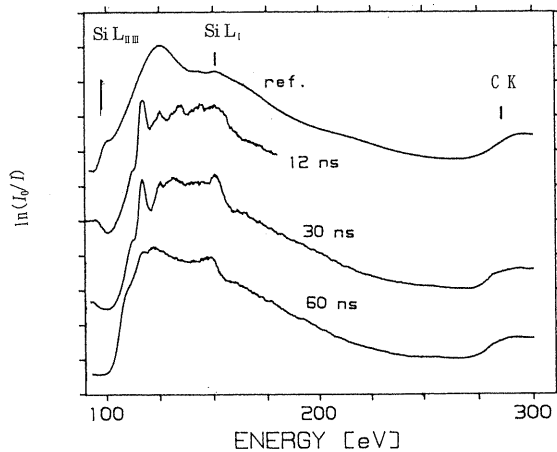


Figure 5. Time dependence of XAFS after irradiation at 4 J/cm^2 ¹⁴⁾. While the top reference spectrum was recorded using 10 laser shots, other spectra were recorded using single laser shot.

ンプ光とプローブ光は時間差が短い場合は同一光源と遅延回路を組み合わせ、長い場合は別光源を使用している。ポンプ光の照射量と照射後の時間を変えてスペクトルを測定しているが、Fig. 5 に18 ns 間 4 J/cm^2 の照射をした後、12, 30, 60 ns 後の XAFS スペクトルを示す。参照試料はポンプ光を照射しないシリコン膜であり、10ショット積算してあるが、他はポンプ光照射後のシングルショットで得たスペクトルである。議論は省略するが、エッジの位置がシフトし、短時間の内に XANES 形状も大きく変化していることが分かる。

最近のアブレーション粒子の時間分解実験については和文の解説が出されているので参照されたい¹⁵⁾。

4. おわりに

これまでに行われた時分割実験では ESRF での MCD やレーザーフォトリソス光源を用いたシリコンの融解の様に1ショットの時間幅を小さくすることに重点があった。これらは必ずしも、短時間の内に1試料の時間変化を追跡できることは意味していない。筆者が提案している実験

法¹⁶⁾も ESRF のものと類似しているが、チョッパーを用いずに高速の検出器を用いることが異なっている。これにより常時シングルバンチ運転される PF-AR と組み合わせて ESRF より遙かに大強度を得、原理的には $1.26 \mu\text{s}$ 毎に 100 ps オーダーの時間幅で XAFS を測定することが可能となる。勿論、ポンププローブ的手法を用いれば、この間を埋めることも可能である。

本年7月には XAFS, 8月には Synchrotron Radiation Instrumentation の国際会議があり、その場で新しい報告がされるものと期待している。

参考文献

- 1) S. Saigo, H. Hashimoto, N. Shibayama, M. Nomura and T. Nagayama: *Biochim. Biophys. Acta* **1202**, 99 (1993).
- 2) D. J. Thiel, P. Livins, E. A. Stern and A. Lewis: *Nature* **362** (4 March) 40 (1993).
- 3) Y. Inada, H. Hayashi, S. Funahashi and M. Nomura: *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2973 (1997).
- 4) 西郷 敏: *生物物理* **35**, 252 (1995).
- 5) 野村昌治: *触媒* **38**, 564 (1996).
- 6) R. Frahm: *Nucl. Instrum. and Methods* **A270**, 578 (1988).
- 7) H. Bornebusch, B. S. Clausen, G. Steffensen, D. Lutzenkirchen-Hecht and R. Frahm: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 209 (1999).
- 8) V. A. Sole, C. Gauthier, J. Goulon and G. Natali: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 174 (1999).
- 9) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- 10) A. M. Flank, A. Fontaine, A. Jucha, M. Lemmonier and C. Williams: *J. Phys. (Paris)* **43**, L315 (1982).
- 11) S. Pizzini, M. Bonfim, F. Baudelet, H. Tolentino, A. San Miguel, K. Mackay, C. Malgrange, M. Hagelstein and A. Fontaine: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1298 (1998).
- 12) M. Bonfim, K. Mackay, S. Pizzini, A. San Miguel, M. Tolentino, C. Giles, T. Neisius, M. Hagelstein, F. Baudelet, C. Malgrange and A. Fontaine: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 750 (1998).
- 13) P. J. Mallozzi, R. E. Schwerzel, H. M. Epstein and B. E. Campbell: *Science* **206**, 353 (1979).
- 14) H. C. Gerritsen, H. van Brug, F. Bijkerk, K. Murakami and van der Wiel: *J. Appl. Phys.* **60**, 1774 (1986).
- 15) 宮下敦巳, 依田 修, 村上浩一: *表面科学* **20**, 180 (1999).
- 16) 野村昌治: *KEK Proceedings* **95-8**, 36 (1995).