

「微分型」X線ラマン散乱分光の試み

林 久史，河村直己，七尾 進

Developments of Differential-type X-Ray Raman Scattering Spectroscopy

Hisashi HAYASHI, Naomi KAWAMURA and Susumu NANAŌ

X線分析の進歩 第36集(2005) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

「微分型」X線ラマン散乱分光の試み

林 久史, 河村直己*, 七尾 進**

Developments of Differential-type X-Ray Raman Scattering Spectroscopy

Hisashi HAYASHI, Naomi KAWAMURA* and Susumu NANA O**

IMRAM, Tohoku University

Katahira, Sendai, 980-8577, Japan

*JASRI, Mikazuki, Hyogo 679-5198, Japan

** Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

Komaba 4-6-1, Meguro, Tokyo 153-8505, Japan

(Received 22 November 2004, Accepted 25 November 2004)

By employing a crystal analyzer to be vibrated by a Piezo actuator, energy-modulated X-ray Raman scattering (XRS) spectra have been measured for LiF, Be, and diamond. Observed spectra show good agreement with numerically differentiated XRS spectra, demonstrating that direct observations of differential XRS are possible by the present method. Possibilities of differential-type XRS spectroscopy are discussed.

[Key words] X-ray Raman scattering, Soft X-ray absorption fine structure, Energy-modulation spectroscopy, Differential spectra, LiF, Be, Diamond

ピエゾ素子で微小振動する球面湾曲結晶を備えたX線発光分光器を製作し, エネルギー変調したX線ラマン散乱(XRS)スペクトルをLiF, Be, ダイヤモンドについて測定した。得られた変調スペクトルは, XRSを数値微分したスペクトルとよく一致し, 本法でXRSの微分スペクトルが得られることが実証された。得られた結果から, 微分型のXRS分光の可能性について議論した。

[キーワード] X線ラマン散乱, 軟X線吸収微細構造, エネルギー変調分光, 微分スペクトル, LiF, ベリリウム, ダイヤモンド

東北大学多元物質科学研究所 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 〒980-8577

* JASRI(Japan Synchrotron Radiation Research Institute) 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1 〒679-5198

** 東京大学生産技術研究所 東京都目黒区駒場4-6-1 〒153-8505

1. はじめに

X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) 分光は、元素選択的に系の局所構造情報が得られる、重要な測定技術である。ところが、材料科学におけるXAFS測定の対象は第4周期以降の元素が大部分であり、C, N, O等、軽元素への応用は少ない。これは、軽元素の吸収端が軟X線領域にあるため、高真空が必須で、かつ窓材が使えないという実験的制約に起因する。

ところでXAFSスペクトルは、吸収を直接測らずとも、X線の非弾性散乱測定から得る事ができる¹⁻⁴⁾。一般にX線非弾性散乱は、X線の移行運動量 \mathbf{q} とエネルギー損失 $\hbar\omega_{loss}$ の関数として、動的構造因子 $S(\mathbf{q}, \omega_{loss})$ で記述される。

$$S(\mathbf{q}, \omega_{loss}) = \sum_{i,f} \left\langle f \left| \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right| i \right\rangle \left| \right\rangle^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_{loss}) \quad (1)$$

$|i\rangle$ と $|f\rangle$ は、エネルギーが E_i と E_f の、散乱体の始状態と終状態である。ここで電子の位置ベクトル \mathbf{r} の領域が、内殻電子のように十分小さい場合、 $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \approx 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ と展開できるため、(1)式の行列要素は、吸収と同じ形 $\left\langle f \left| \sum_j \mathbf{r}_j \right| i \right\rangle$ となり、XAFSを与える。こうしたX線非弾性散乱がX線ラマン散乱 (X-ray Raman Scattering: XRS)¹⁾と呼ばれるものである。XRS実験では、プローブが硬X線なので、真空が不要の上、窓材も使える。よって、生体関連分野で不可欠の液体試料を扱う事に困難はないばかりか、高圧セル、in-situガスセルの導入も容易である。XRSの一番のネックは信号強度の弱さであるが、この問題は、SPring-8など第3世代と呼ばれる放射光光源の登場で大幅に改善され、すでに欧州の第3世代光源 (ESRF) では、液体水のXRSからXAFSを抽出する試みがなされている⁵⁾。とはいえ、そのシグナル/バックグラウンド (S/B) 比は通常のXAFSスペクトルに比べ1桁近く小さく、広い応用にはまだ遠いレベルにある。XRSの応用には、さらなるブレークスルーが必要であるが、それはこれ以上の光源強度の増強に求めるべきではない。第3世代放射光が供給するX線強度は、すでに 10^{13} カウント/秒のオーダーに達しており、これ以上強度を上げると試料や窓材を損傷しかねないからである。そこで本研究では、XRSの実用化のための一法として、検出系にエネルギー変調法を採用し、ピーク構造に敏感な「微分型」XRSスペクトル測定を試みた。

2. エネルギー変調X線ラマン散乱分光

本研究で試行した、エネルギー変調X線ラマン散乱分光法について説明する。オージェ電子分光法 (AES) は、現在有力な表面分析法のひとつであるが、初期において

は二次電子などによるバックグラウンドにより、そのエネルギースペクトルのS/B比は今のXRSとおよそ同程度であった。にもかかわらずAESが方法として成功できたのは、エネルギー変調スペクトル(=微分スペクトル)の測定によって、ほぼ平坦なバックグラウンド成分を除去した事が大きい。本研究は、AESの成功に倣って、エネルギー変調型のXRS測定を試みたものである。XRSにおけるXAFS振動は通常、その振幅より大体5~10倍のなだらかなバックグラウンドに重なっている。微分スペクトル測定によって平坦なバックグラウンド成分を除去できるので、その分S/B比が増大するはずである。また実験分解能が発光検出側で決まる場合には、分光結晶の振動により回折条件を満たす角度幅が狭くなるため、エネルギー分解能の向上も期待できる。

Fig.1 にエネルギー変調XRS分光の概念図を示す。エネルギー変調システムの構成は、SPring-8で行われた試験的研究⁶⁾を参考にした。信号強度が微弱で、しかも入射X線の単色性(エネルギー幅2~3 eV以下)を要するXRS測定には、放射光(SR)の

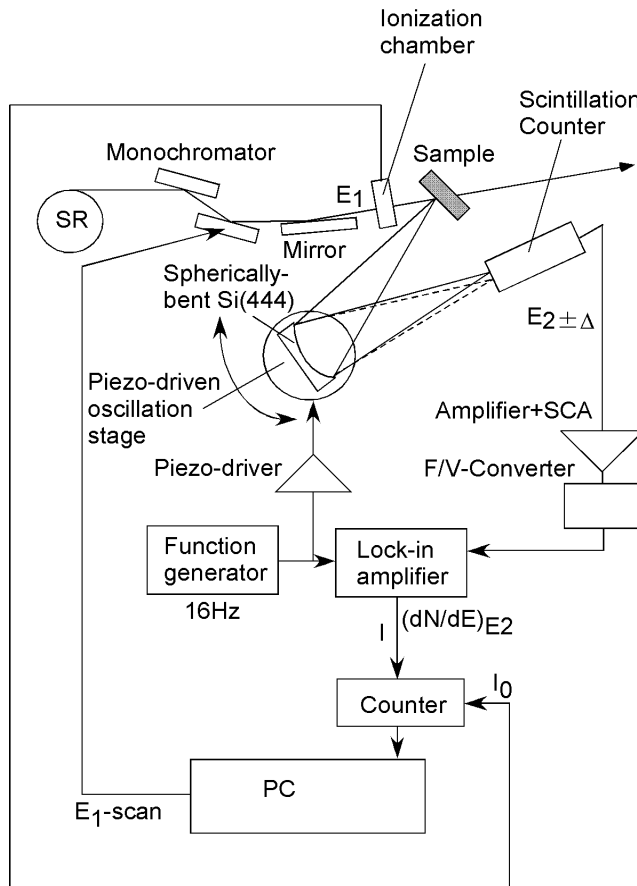


Fig.1 A schematic diagram of experimental setup for differential-type X-ray Raman scattering spectroscopy.

利用が必須である。まず、SRからの白色光をモノクロメーターとX線ミラーでエネルギー E_1 に単色化する。このX線をイオンチェンバーで強度モニターしながら試料に入射し、非弾性散乱されたX線を球面湾曲結晶で集光かつ分光し、シンチレーションカウンターで検出する。このときファンクションジェネレータからの振動信号を、結晶の回転台にとりつけたピエゾ素子に伝え、結晶を振動させる。検出器には、結晶の振動に応じて $E_2 \pm \Delta$ のエネルギーのX線が入射するので、これをロックインアンプで位相敏感検出する事で、 E_2 におけるエネルギー微分値を得る。検出するエネルギー範囲($E_2 \pm \Delta$)は固定のまま、入射エネルギー E_1 を掃引し、エネルギー微分したXRSスペクトルを測定する。

3. 実験

実験は、SPring-8のビームラインBL47XUで行った。試料からのXRSを、曲率半径820 mmのSi(444)球面湾曲結晶を組み込んだ、自作のX線分光器⁷⁾で測定した。分光結晶のブラッグ角は80.15°とした。弾性散乱の半値幅から、装置分解能を1.1 eVと見積もった。

実験に使用したピエゾ素子はPIEZOMAX社のN-Z70Mである。今回の実験では、ファンクションジェネレータ(Agilent-33120A)から振幅4.6 V、周波数16 Hzの正弦波を送りピエゾ素子を伸縮させて、結晶分光したX線のエネルギー(8027.8 eV)に、16 Hzで ± 0.7 eVの変調をかけた。

シンチレーションカウンターからの出力信号は、アンプ(ORTEC-570)で増幅した後、シングルチャンネルアナライザー(ORTEC-550A)を通し、レートメーター(ORTEC-449-2)に入力した。レートメーターからのアナログ出力を、ファンクションジェネレータからの正弦波を参照信号として、ロックインアンプ(EG&G Model-5210)で位相敏感検出した。5 Vのオフセットをのせたロックインアンプからのアナログ出力と、イオンチェンバーからの出力をV/Fコンバータでパルスに変換して、カウンター(EG&G Model-994)で計測した。

XRS測定用の試料には、LiF(100)単結晶、Be金属、ダイヤモンド粉末を用いた。

4. 実験結果

4.1 X線ラマン散乱スペクトル

分光結晶を振動させずに入射エネルギー E_1 を掃引し、約10時間積算した、LiF単結晶とBe金属、ダイヤモンドのXRSスペクトルを、Figs.2(a)-(c)にプロットした。ここで横軸は、エネルギー損失 $\hbar\omega_{loss}$ である。どの試料においても、吸収端に対応す

る $\hbar\omega_{loss}$ 付近 (Li-60 eV, Be-111 eV, C-284 eV) に、特徴的なバンドが観測されている。これがX線ラマン散乱(XRS)であり、得られたバンドはX線吸収端構造(X-ray Absorption Near-Edge Structure: XANES)に相当する。得られたスペクトルの概形は、以前のXRS実験^{8,9)}や電子線非弾性散乱実験の結果¹⁰⁾と大体一致した。

今回の実験条件では、価電子による非弾性散乱(コンプトン散乱)が $\hbar\omega_{loss} \sim 100$ eV 近傍でピークをもつ。XRSスペクトルは、このコンプトン散乱と重なって観測される。XRSの立ち上がりが $\hbar\omega_{loss} = 295$ eVにあるダイヤモンドの場合、コンプトン散乱の影響は小さいが、 $\hbar\omega_{loss} = 111$ eVのBe金属ではXRSはコンプトンのピークに、 $\hbar\omega_{loss} = 60$ eVのLiではピークの低エネルギー側のスロープに重なっている。Figs.2(a)-(c)での異なるバックグラウンド形状は、このコンプトン散乱の影響のためである。

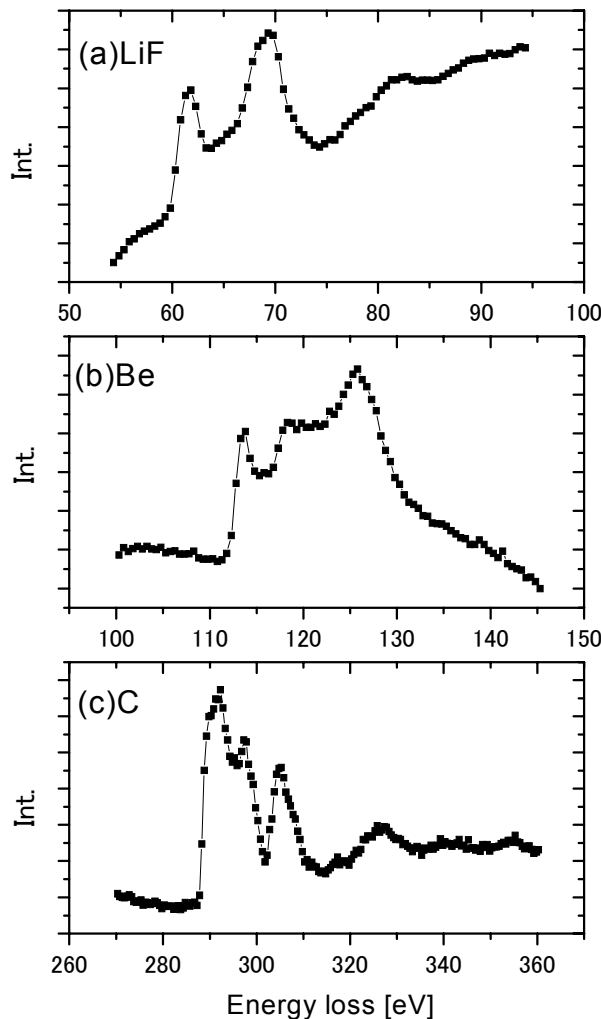


Fig.2 X-ray Raman Scattering spectra of (a) LiF, (b) Be, and (c) diamond.

4.2 エネルギー変調 XRS スペクトル

分光結晶を振動させつつ入射エネルギー E_i を掃引して得られた、LiF単結晶とBe金属、ダイヤモンドのエネルギー変調 XRS スペクトルを Figs.3 (a)-(c) に示した(黒い四角)。S/B比を比較するため、測定時間は通常の XRS 測定と同じとした。どの試料についても、吸収端近傍で明確な構造が観測された。Figs.3 (a)-(c) には、Figs.2 (a)-(c) の XRS スペクトルを数値微分したものも示した(実線)。両者はほぼ完全に重なっており、エネルギー変調法で得られたスペクトルが、期待通り XRS の微分であることを明示している。

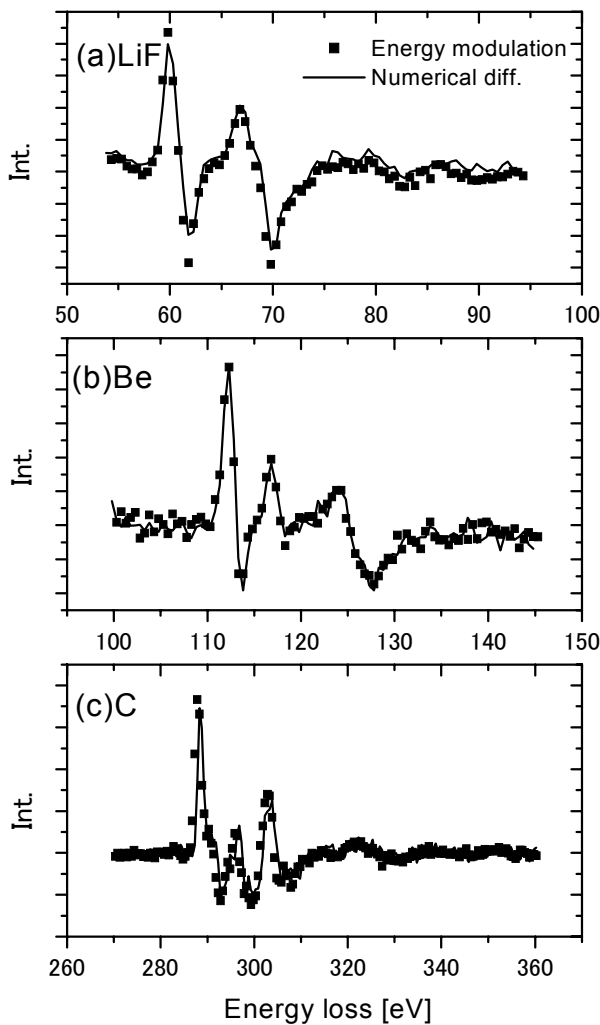


Fig.3 Energy-differentiated X-ray Raman scattering spectra, obtained by energy-modulation measurements (solid squares) and numerical differentiation (solid line) for (a) LiF, (b) Be, and (c) diamond.

5. 考 察

2章で述べた通り、エネルギー変調法に期待されるメリットは、高S/B比と高分解能である。今回の測定では微分スペクトルの観測には成功したものの、Figs.3(a)(c)が示すとおり、S/B比や分解能は通常法とほぼ同じであり、変調法の利点をアピールするまでには到らなかった。この原因として、以下の事が挙げられる。

まず今回の試験測定では、変調条件が最適化されていないことを述べねばならない。今後、例えば参照信号として台形波を用いたり、より振動数をあげられるようにピエゾステージを改造する事によって、S/B比はさらに向上するはずである。

また今回は、検出感度を重視して、検出器にシンチレーションカウンターを採用した。ところが、シンチレーションカウンターの出力信号はパルスであり、ロックインアンプを通す都合上、パルス信号を電圧信号に変換せざるを得なかった。この過程でノイズを拾っている可能性は大きい。将来、アナログ出力可能な、高感度X線検出器が開発されれば、変調測定法は一層魅力を増すであろう。

一方、検出エネルギーの変調によっても分解能の向上がみられない事は、今回のセットアップ(Fig.1)で分解能を決めているのは分光結晶ではなく、ビームラインのモノクロメーターである事を意味する。よって分解能をあげるには、モノクロメーターの下流側にもう1枚結晶を設置するなどして、入射X線の高分解能化をはかる必要がある。ただし、こうした操作は必然的に入射X線の強度低下をもたらすので、並行してS/B比改善の努力を行うことが肝要であろう。

こうした課題は残っているにせよ、X線ラマン散乱の微分測定が可能であると実証された意義は小さくない。Fig.2(a)が示唆するように、特に近年、電池材料として注目されているLi化合物のXRSでは、コンプトン散乱とのオーバーラップは重要な問題であるが、エネルギー変調法はこれを軽減しうる可能性をもっている。また応用的に興味ある系の多くは、関心ある元素の濃度は数%程度であるが、こうした低濃度試料のXAFSの検出に、エネルギー変調法は原理的に有効である。また将来XRSが、分子磁性体の磁気円二色性測定など、軽元素XAFSの「差スペクトル」が重要な実験へ応用されるようになった場合、その微細な構造を検出する上で微分測定技術はキーテクノロジーになるかもしれない。今後もバックグラウンド低減の努力を中心とした、さらなる開発研究が望まれる。

6. まとめ

ピエゾ素子で微少振動する球面湾曲結晶を備えたX線発光分光器を製作し、SPring-8

のビームラインBL47XUに導入，ロックインアンプで位相敏感測定を行い，はじめてX線ラマン散乱の微分測定に成功した．今後，変調条件の最適化とモノクロメーターの高分解能化等を行うことで，高S/B・高分解能の軽元素XAFS測定法として実用化が期待される．

謝 辞

本研究は，JASRIのR&D課題「「微分型」X線ラマン散乱分光法の開発（課題番号R03A47XU-0003N）」の下，平成14年度・日本原子力研究所黎明研究の支援を受けて行われたものです．本研究をR&D課題として遂行することを勧めていただいた，JASRIの中村哲也博士に感謝いたします．

参考文献

- 1) 鈴木 皇: 日本物理学会誌, **23**, 12 (1968).
- 2) 林 久史: 日本結晶学会誌, **40**, 177 (1998).
- 3) 太田俊明 編: “X線吸収分光法-XAFSとその応用-” (2002), (アイピーシー)
- 4) H. Hayashi, Y. Udagawa, J.-M. Gillet, W. A. Caliebe, C.-C. Kao: “Chemical Applications of Inelastic X-Ray Scattering” in T. K. Sham ed., “Chemical Applications of Synchrotron Radiation” (2002) Chap. 18, (World Scientific, Singapore).
- 5) D. T. Bowron, M. H. Krisch, A. C. Barnes, J. L. Finney, A. Kaprolat, M. Lorenzen: *Phys. Rev., B* **62**, R9223 (2000).
- 6) M. Suzuki, N. Kawamura, T. Ishikawa: *Proc. SPIE* **4145**, 140 (2001).
- 7) H. Hayashi, R. Takada, Y. Udagawa, T. Nakamura, H. Niyagawa, H. Shoji, S. Nanao, N. Kawamura: *Phys. Rev., B* **68**, 45122 (2003).
- 8) K. Tohji, Y. Udagawa: *Phys. Rev., B* **39**, 7590 (1989).
- 9) H. Nagasawa, S. Mourikis, W. Schülke: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**, 710 (1989).
- 10) J. R. Fields, P. C. Gibbons, S. E. Schnatterly: *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 430 (1977).