

## 波長分散型 XAFS 法による時間分解 X 線吸収分光

**稲田康宏** 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
**丹羽尉博** 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
**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 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

**要旨** 時間分解 X 線吸収分光は目的元素近傍の局所構造と電子状態を直接且つ動的に得ることができる強力な研究手法である。特に、一切の機械的駆動なしに目的のエネルギー領域全体を一度に測定できる波長分散型 XAFS (DXAFS) 法は単発的な現象を追跡できる方法論のひとつであり、最近では放射光 X 線のパルス特性を生かすサブナノ秒域の時間分解測定も可能になってきた。本稿では、DXAFS 法の内容や測定装置の詳細をその利用上の制約や限界、最近の発展などを交えて紹介する。

### 1. はじめに

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 であり<sup>1)</sup>、その元素近傍の局所構造と電子状態を解析するために広範な分野で利用されている。特定元素の吸収端を選択することにより、多様な元素が混在する試料中の目的元素近傍の情報のみを選択的に得ることができる点が XAFS の重要な特徴である。また、試料を透過した X 線強度を測定する透過法ではなく、例えば、X 線を吸収した元素が発する蛍光 X 線強度を測定する蛍光収量法を適用することにより ppm 程度の希薄試料の測定も可能である。さらに、周期構造を持たない試料の構造解析手法として適用可能であることに加え、試料の状態 (固体、液体、気体) に対する制約がない。試料周りの自由度が大きい汎用性の高い手法であるため、多様な条件 (温度や圧力、雰囲気など) での測定にも対応でき、化学系や材料系を中心として物質研究の一手法として重要な役割を果たしている。

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<sup>2,3)</sup>、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。本稿では、DXAFS 法の内容や測定装置の詳細をその利用上の制約や限界、最近の発展などを交えて紹介する。

### 2. DXAFS 法の内容

DXAFS 法の内容は 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>2,3)</sup>。その測定装置の内容図を Fig. 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と呼ぶ) と一次元検出器である。比較的幅広の白色 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。厚さや組成の不均一性によるスペクトルの歪みの影響を低減するために試料は集光点に配置するが、それが存在するときと光路から外したときの強度をそれぞれ測定することによって透過法での XAFS スペクトルが得られる。なお、結晶で回折する高次光は透過法での XAFS スペクトルに重大な影響を及ぼすことがあるため、その場合には光路内にミラーを設置して高次光成分を除去する。湾曲結晶での反射分光を使う Bragg 配置 (Fig. 1A) と透過分光を利用する Laue 配置 (Fig. 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で後者が有利である。

入射 X 線の中心ビームが結晶に照射される位置での結晶表面 (湾曲の接線) への幾何学的な入射角を  $\theta$  とすると<sup>4)</sup>、その位置から集光点までの距離  $q$  はどちらの配置についても (1) 式で与えられる<sup>5,6)</sup>。

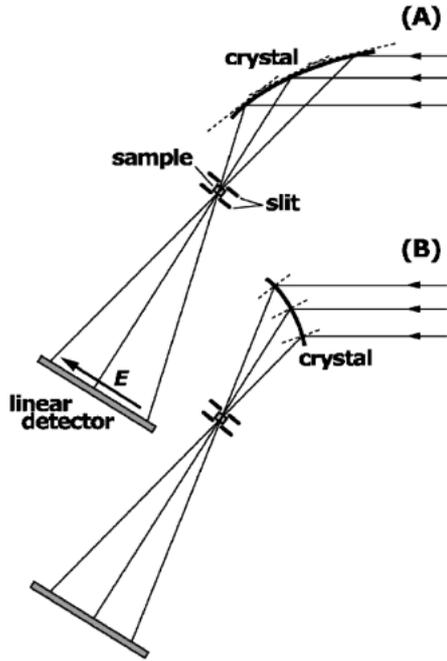


Fig. 1 Concept of the DXAFS optics mainly composed of a bent crystal (so called, polychromator) to produce the wavelength-dispersive X-rays and a linear detector for the Bragg case (A) and the Laue case (B). The glancing angle of X-ray changes along the crystal surface and the X-rays with the different energy are diffracted toward a focal point, at which the sample is placed. The X-ray intensities are recorded by a linear detector.

$$q = \frac{Rp \sin \theta}{2p - R \sin \theta} \quad (1)$$

ここで、 $R$  は結晶の湾曲半径、 $p$  は光源から結晶までの距離である。また、入射 X 線の中心ビームの回折エネルギーが  $E$  (Bragg 角が  $\theta_B$ ) である場合、一度に測定できるエネルギー範囲  $\Delta E$  は、結晶上で X 線が照射される長さを  $L$  として両配置について(2)式で与えられる<sup>5,6)</sup>。

$$\Delta E = \frac{EL}{\tan \theta_B} \left( \frac{1}{R} - \frac{\sin \theta}{p} \right) \quad (2)$$

例えば、 $p=30$  m で  $R=2.5$  m の Si(111) 結晶を Bragg 配置して  $\theta_B=12^\circ$  ( $E=9.5$  keV) とする場合には  $q=0.26$  m となり、横幅 12 mm の入射 X 線を照射することによって  $\Delta E=1.02$  keV の領域がカバーできる。また、 $p=30$  m で  $R=1.0$  m の Si(311) 結晶を Laue 配置して  $\theta_B=9^\circ$  ( $E=24.2$  keV) とすると  $q=0.50$  m となり、 $L=6.8$  mm で  $\Delta E=1.0$  keV となるために、横幅が約 7 mm の入射 X 線で XAFS 測定に必要なエネルギー領域をほぼカバーできる。(2)式から明らかなように、所定の  $p$  の下で特定の  $\theta$  において  $\Delta E$  を大きくするためには、 $L$  を大きくするまたは  $R$  を小さくすることになるが、(1)式から分かるように

$R$  を小さくすると集光点が結晶に近づき、試料周りの自由度が小さくなる。

波長分散型 DXAFS 光学系でのエネルギー分解能については幾つかの文献に報告されている<sup>5,7,8)</sup>。水平面内に波長分散する光学系でのエネルギー広がりには、主に、光源の水平方向サイズによる項 ( $\delta E_1$ )、一次元検出器の空間分解能による項 ( $\delta E_2$ )、結晶面のロッキングカーブにおける角度広がり ( $\omega$ ) による項 ( $\delta E_3$ )、結晶内への X 線侵入による項 ( $\delta E_4$ ) が寄与する。前述の記号に加え、焦点から検出器までの距離を  $d$ 、光源の水平サイズを  $\Delta S$ 、検出器の空間分解能を  $\Delta r$ 、結晶内への X 線侵入長を  $l$  とすると、 $\delta E_1 \sim \delta E_4$  の各項はそれぞれ以下のように表される。

$$\delta E_1 = \frac{E}{\tan \theta_B} \Delta S \frac{R \sin \theta - k}{R(p-k) \sin \theta} \quad (3)$$

$$\delta E_2 = \frac{E}{\tan \theta_B} \frac{\Delta r}{d} \frac{p - R \sin \theta}{2p - R \sin \theta} \quad (4)$$

$$\delta E_3 = \frac{R}{\tan \theta_B} \omega \quad (5)$$

$$\delta E_4 = \frac{E}{\tan \theta_B} \frac{\lambda \cos \theta \sin \theta}{d} \frac{p + q + d - 2R \sin \theta}{2p - R \sin \theta} \quad (6)$$

なお、(3)式中の  $k$  は次式で表される量である。

$$k = \left( \frac{2}{R \sin \theta} - \frac{1}{q+d} \right)^{-1} \quad (7)$$

これらの項を全て考慮した全エネルギー分解能  $\delta E$  は最終的に(8)式で与えられる。

$$\delta E = \sqrt{\delta E_1^2 + \delta E_2^2 + \delta E_3^2 + \delta E_4^2} \quad (8)$$

例えば、 $R=2.5$  m の Si(111) 結晶で  $E=9.5$  keV 付近を測定する場合、 $p=30$  m、 $q+d=1.0$  m、 $\Delta S=3.7$  mm (PF-AR の値)、 $\Delta r=25$   $\mu$ m、 $\omega=2.7 \times 10^{-5}$  rad、 $l=100$   $\mu$ m とすると、 $\delta E_1$ 、 $\delta E_2$ 、 $\delta E_3$ 、 $\delta E_4$  の値はそれぞれ 1.8 eV、0.8 eV、1.2 eV、0.6 eV と見積もられ、全エネルギー分解能は  $E/\delta E$  で約 4000 となる。これは通常二結晶分光器を用いたビームラインでのエネルギー分解能とほぼ同等である。

### 3. DXAFS 装置の詳細

DXAFS 装置の主要コンポーネントである湾曲結晶と一次元検出器について、その詳細を以下に紹介する。

#### 湾曲結晶

結晶の湾曲精度と湾曲形状が得られるスペクトルのエネルギー軸を支配すると同時に、集光点のサイズを決定す

る。これまでに様々な機構を用いた結晶湾曲法が報告されており、測定するエネルギー範囲を柔軟に調整することができるという点で可変湾曲の結晶ベンダーが多く用いられている<sup>9-11)</sup>。焦点での収差を低減して集光点サイズを小さくするためには楕円面湾曲が理想的であり、そのためには二点に独立な湾曲モーメントを負荷できる四点支持型ベンダーが効果的である<sup>10)</sup>。DXAFSの光学系では各エネルギーのX線が異なる経路で試料中を通過するために試料の不均一性は致命的であるが、微小な集光点サイズはその影響を低減する効果がある。一方で可変湾曲機構は結晶の冷却が難しいというデメリットもある。白色X線が照射されて波長分散を行う以上、特に高光子束が得られるアンジュレタなどを光源とする場合には、結晶の冷却がエネルギー軸の安定性やエネルギー分解能の劣化防止だけでなく、結晶そのものの損傷防止に対して必要不可欠である。PF-AR (KEK) のNW2A ビームラインに設置しているDXAFS装置では、エネルギー安定性とエネルギー分解能を重要視して、湾曲半径が固定の結晶ホルダーに冷却水を流し、InGaで結晶と熱的接触をとって冷却する方式を採用している。

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即ちDXAFS装置としてのエネルギー分解能が劣化する。Fig. 1に示した試料前後のスリットは一次元検出器が見込む視野を制限して余分な光の混入を防ぐ上で極めて重要である。但し、実際の利用では、例えばin situ 試料セルのように比較的大きな空間が試料周りに必要であり、スリット間距離とスリット幅が広がることによって十分な視野制限効果が得られない場合が多い。また、分光結晶からの散乱のように目的X線の光軸上に混入してしまい、スリットによって除去できない成分もある。このような余分な光を効果的に除去し、且つ、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装置の開発を行っている。二結晶型DXAFS装置の光学系概念図と写真をFig. 2に示す。第一結晶で水平面に波長分散したX線を作り、その集光点に試料を配置するところまでは従来のDXAFS装置と同一であるが、二結晶型では試料を透過して発散する波長分散X線を再度湾曲結晶で分光する。第二結晶よりも下流側の波長分散X線はほぼ平行となり、第二結晶を置いた位置によって $\delta E_1$ および $\delta E_2$ 項のエネルギー分解能が規定される。二枚の湾曲結晶上で同一の入射角となるように第二結晶の湾曲を調整する必要があるが、以前に同様の目的で試みられたBonse-Hart型配置での光学系<sup>12)</sup>に比べてより広いエネルギー範囲をカバーできる点にメリットがある。実際、Si

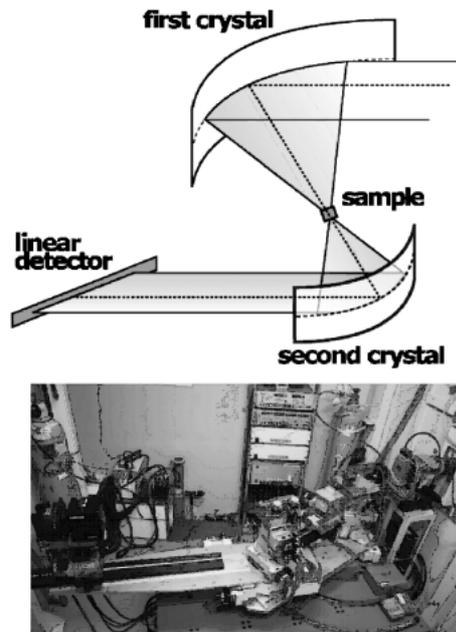


Fig. 2 Concept of the double-crystal DXAFS optics to remove the scatterings. The dispersing X-rays transmitted through the sample are again diffracted by a second crystal, and the doubly-monochromatized X-ray intensity is recorded by a linear detector.

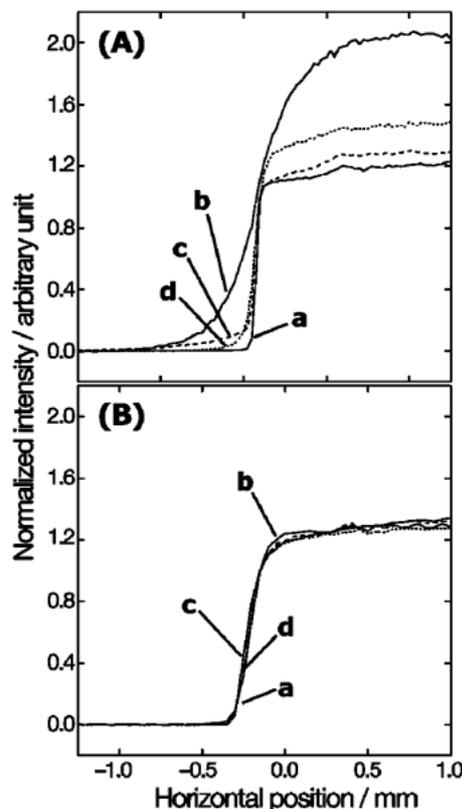
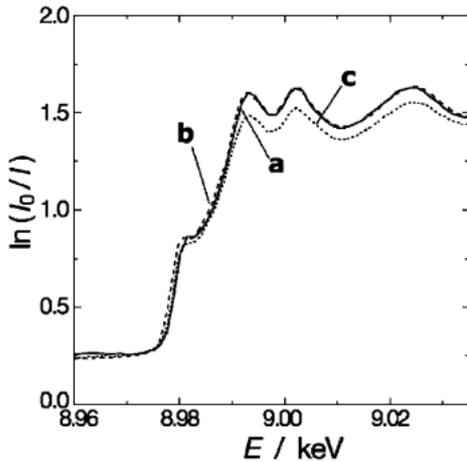


Fig. 3 Normalized intensity profile of a slit blade measured with the normal single-crystal DXAFS instrument (A) and with the newly developed double-crystal DXAFS instrument (B). The sample is none (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder (b),  $\text{MgO}$  powder (c), and  $\text{BN}$  powder (d).



**Fig. 4** X-ray absorption near edge structure of Cu foil measured with the double-crystal DXAFS instrument (a), the single-crystal DXAFS instrument (b), and the conventional step-scanning system (c). The crystal surface is Si(111) for all cases. The spectrum obtained using the double-crystal DXAFS instrument is perfectly in agreement with that recorded at the conventional XAFS beamline. The required time to measure a spectrum is 10 ms (a), 2 ms (b), and 5 min (c).

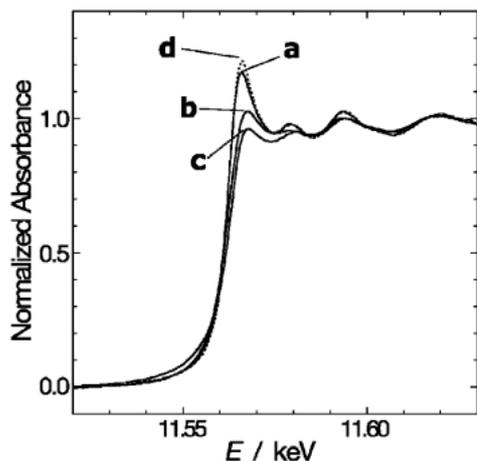
(111)面の二結晶型 DXAFS 装置を用いて Cu の K 吸収端での測定を行い、光電子波数が  $12 \text{ \AA}^{-1}$  強までのデータが得られている。**Fig. 3**には二結晶型 DXAFS 装置の原理を実証するために測定したスリットエッジの強度データを示す。横軸は一次元検出器上の位置であり、種々の粉体試料を透過した X 線での結果を合わせて示した。金属担持触媒の担体材料として用いられる多くの物質は小角散乱を発生するが、従来型 DXAFS 装置ではその散乱成分はそのまま一次元検出器に到達し、**Fig. 3(A)**に示すようにスリットエッジが裾を引く強度プロフィールを示す。一方、試料の後で二度目の分光を行う二結晶型 DXAFS 装置では、散乱 X 線の大部分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同一の強度プロフィールになる (**Fig. 3(B)**)。このようにして一次元検出器に入る目的成分以外の X 線を除去した場合、得られる XAFS スペクトルは一般的なビームラインで二結晶分光器の角度を掃引して得られるものと完全に一致する (**Fig. 4**)。

#### 一次元検出器

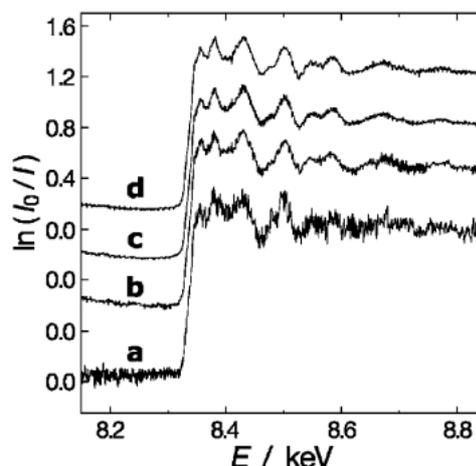
最近の DXAFS 装置で使用される検出器としてはフォトダイオードアレイ (PDA) と CCD がほとんどである。PDA は横幅  $20 \mu\text{m}$  程度のフォトダイオードが  $25 \sim 50 \mu\text{m}$  程度のピッチで並んだ一次元検出器であり、1024素子のチップを用いることが多い。PDA 検出器では所定の時間 (exposure time または integration time と呼ぶ) だけ光を露光し、その間に素子上に生成した電荷を読み出す積分方式で強度を測定する。但し、各素子上の電荷は順に掃引し

ながら読み出されるため<sup>13)</sup>、例えば1024素子の PDA でクロック周波数が 1 MHz の ADC を用いた場合、全素子のデータを読み出すのに約 1 ms を要することに注意すべきである。つまり、最初と最後の素子を読み出す間にそれだけの時間が経過していることになり、機械的なシャッターや電氣的なゲートで PDA が光を感じる時間を規定せずに連続的に露光している場合には、厳密には全領域を同時に測定している訳ではない。CCD は一般的に電荷積分型の二次元検出器として用いられるが、DXAFS 光学系では鉛直方向の情報は等価であり、それを積分して水平方向の一次元データとして用いる。CCD の読み出しでは、読み出し用の行へ一行分の電荷を転送し、その電荷を順に掃引して読み出す操作を行数分だけ繰り返すことになり<sup>14)</sup>、一般に 1 個のスペクトルデータを得るのに要する時間は PDA よりも長い。但し、一行分の電荷はまとめて行転送されるため、1本の XAFS スペクトルを測定している時間は全素子について同一である。

PDA 素子の材質はシリコンであり、そこに X 線を直接入射する場合、高エネルギー域の X 線に対しては感度が著しく低下する。一方 CCD では、1素子の電荷容量が PDA に比べて圧倒的に低く (例えば PDA が  $25 \text{ pC}$  程度に対して CCD では  $0.1 \text{ pC}$  程度)、DXAFS 装置での X 線を直接入射させるのは困難である。そのような場合、X 線を吸収して可視光を発光する蛍光体を検出器前に設置し、可視光の強度を測定する方式が広く用いられている。蛍光体材料の選択においては、その変換効率 (組成や厚さに依存) や発光波長、蛍光減衰寿命、残光特性、耐放射線性などを考慮する必要があるが<sup>15)</sup>、良く用いられるのは  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$  (P43)、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$  (P46 または YAP)、 $\text{CsI:Tl}$  などである。この 3 種の発光波長は  $540 \sim 550 \text{ nm}$  であるが、同一厚の場合には  $\text{CsI:Tl}$  が最も変換効率が高く、また、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$  は最も高速 (10% までの減衰時間が  $65 \text{ ns}$ ) に蛍光減衰する<sup>16)</sup>。多くの蛍光体は直径数  $\mu\text{m}$  の光ファイバーが束ねられたファイバーオプティカルプレート上に塗布されており、そのような蛍光体スクリーンを用いる場合、蛍光体スクリーンから出た可視光が特に水平方向にばけることなく検出器素子まで到達しなければならず、さもなければ水平方向に波長分散した X 線で吸収スペクトルを測定する DXAFS 装置としてのエネルギー分解能を著しく損なう。光学収差や像歪みが小さい可視光光学系を組むか、光学グリースを使って蛍光体スクリーンと検出素子を直接カップリングさせるべきである。但し、蛍光体部での発光には原理的に指向性がないために蛍光体上での可視光の散乱を防ぐのは難しく、ある程度のエネルギー分解能の劣化は避けられない。**Fig. 5**には蛍光体なしの PDA への直接入射と  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$  または  $\text{CsI:Tl}$  蛍光体を付けた PDA で測定した Pt 箔の  $L_3$  吸収端の XAFS スペクトルを示す。蛍光体を用いない PDA では二結晶分光器の角度を掃引する一般的なビームラインでのス



**Fig. 5** X-ray absorption near edge structure of Pt foil measured using the PDA detector without phosphor (a), with the  $Gd_2O_2S:Tb$  phosphor ( $100\ \mu m$  thickness) (b), with  $CsI:Tl$  phosphor ( $150\ \mu m$  thickness) (c), and at the conventional step-scanning beamline (d). The crystal surface is  $Si(111)$  for all cases. The required time to measure a spectrum is 6 ms (a), 50 ms (b), 2 ms (c), and 5 min (d).



**Fig. 6** XAFS spectra of Ni foil ( $5\ \mu m$  thickness) measured using the DXAFS instrument with the XSTRIP detector. The exposure time is 500 ns, corresponding to that only one X-ray pulse irradiates during the gate. The accumulation number of spectra is 1 (a), 10 (b), 100 (c), and 1000 (d). Ten times accumulation establishes the good statistics to analyze the spectrum.

ペクトルと同等のエネルギー分解能を示すが、蛍光体が付くことによるエネルギー分解能の劣化で吸収端近傍のスペクトル構造がなまる<sup>17)</sup>。Ptの $L_3$ 吸収端付近を $R=3.0\ m$ の $Si(111)$ 湾曲結晶で測定する場合、検出器の空間分解能が $25\ \mu m$ ピッチの素子で4素子分になると $\delta E_2$ が約5 eVとなって全エネルギー分解能の約85%を支配する。Fig. 5のスペクトルはこの見積りとおおよそ一致している。

PDAのような積分型半導体検出器の場合、素子上に電荷が蓄積する時間を電氣的に制御する(ゲートをかける)ことが可能である。例えば、Daresbury Lab.で開発されたシリコンマイクロストリップ検出器(XSTRIP)では<sup>18,19)</sup>、PFとDaresbury Lab.間の共同研究の結果、500 nsのゲートをかけることが可能になった。XSTRIP検出器は $15\ \mu m$ 幅(高さ4 mm, 厚さ $350\ \mu m$ )のダイオードが $25\ \mu m$ ピッチで1024素子並んだものであり、32台の14ビットADCで32素子分ずつの電荷を並列に読み出す。全素子のデータを読み出すのに要する時間は $12\ \mu s$ であるが、電荷の転送やリセットに要する時間も含めると最短の繰り返し可能時間は $23\ \mu s$ である。大電流蓄積が可能で常時シングルバンチ運転を行うPF-ARでこの検出器を用いたDXAFS測定を行うと、 $1.26\ \mu s$ 間隔で得られるX線パルスに500 nsのゲートのタイミングを合わせることによって、正に1パルスのみでXAFSスペクトルを得ることができる。これは即ち、X線1パルスの時間幅(約70~100 ps)での時間分解測定に相当し、従来、一次元検出器の読み出し時間の制約から最大でもサブミリ秒に制限されていたDXAFS法の時間分解能を一気にサブナノ秒オーダーまで向上させたことになる。なお、ゲートがかかっていない時間の蓄積電荷はドレインへ流れるため、最短繰り返し

時間に合うようにX線のパルスを間引くなどの操作は必要ない。このようにして測定したNi箔のXAFSスペクトルをFig. 6に示す。1パルスのX線のみで測定したスペクトル(Fig. 6a)ではさすがにS/N比が好ましくはないものの、Ni箔の特徴的なスペクトル構造を正しく再現し、吸収端近傍の微細な構造も明らかに識別できる。Fig. 6にはこの測定を複数回繰り返して積算したスペクトルも合わせて示したが、例えば10パルス分のデータを積算することによってS/N比は劇的に改善し、局所構造の解析も可能となる。繰り返すことが難しい反応過程をサブナノ秒の時間分解能で真に単発で測定することはまだ難しいが、10回程度の現実的な繰り返しによってそれを克服することができる。二結晶分光器の角度掃引を伴うサブナノ秒の時間分解XAFS測定が欧米の放射光施設で行われているが<sup>20-22)</sup>、XAFSスペクトルを得るには(エネルギー点数×遅延時間数×各遅延時間での積算回数)という膨大な数の繰り返しが必要であるのに対し、XSTRIP検出器を用いたDXAFS法ではたった10回程度の積算でそれが達成される。

#### 4. 他の時間分解 XAFS 法との比較

時間分解 XAFS 法の歴史は意外に古く、二結晶分光器を角度掃引しながらの測定では1980年代に既に $100\ \mu s$ 域での報告もある<sup>23)</sup>。時間分解 XAFS 法は大きく三種類に分類される。一つは通常の XAFS ビームラインでの検出を時間分解で行うタイプであり、用いる検出器に時間分解能を持たせて測定を行う<sup>23-25)</sup>。この方法の場合、通常の XAFS 測定で用いられる手法(蛍光収量法など)を適用

することが可能であり、比較的希薄な試料に対しても適用できるが、その反面、あるエネルギーで固定して時間分解測定を行い、それを測定するエネルギーの点数だけ繰り返す必要がある。つまり、試料へ与える摂動（反応の開始など）に高い精度での再現性が要求される。パルスレーザーなどによって開始される光化学反応系はその要求を満足し、最近では、主に検出器にゲートをかける、または、励起パルスレーザーと同じ周波数になるように放射光のパルス X 線を間引くことによって、サブナノ秒領域の時間分解 XAFS 測定が行われている<sup>20-22)</sup>。

もう一つの時間分解 XAFS 法がいわゆる Quick XAFS (QXAFS) と呼ばれる手法であり、基本的には通常の角度掃引型 XAFS 測定であるが、測定中に二結晶分光器を逐次停止するのではなく、常に高速で動かし続けて on the fly でスペクトルを得る手法である<sup>26)</sup>。この場合、反応の開始は基本的に 1 回で良く、また、通常の XAFS 測定で用いられるほとんどの手法を適用することが可能な点がメリットであるが、二結晶分光器の機械的駆動に時間を要するために秒オーダーが時間分解能の限界となっている。チャンネルカット結晶を用いてより高速に駆動する方法も提案されているが、10 ミリ秒程度が限界である<sup>27)</sup>。PF-AR においては、Si(311)二結晶分光器を備える NW10A ビームラインで 42 keV までのエネルギー域での QXAFS 測定が可能なシステムの開発を行っている。

そして、本稿で紹介している波長分散型の DXAFS 法が残る一つであり、これは必要なエネルギー領域全体を一度に測定する点が他の手法とは大きく異なる。そのため当然ながら反応の開始は 1 回で良く、QXAFS よりもさらに高速な測定が可能である。即ち、短時間で起こる単発の現象に対しては適用可能な唯一の時間分解 XAFS 法である。これまでの DXAFS 法では次元検出器の時間分解能によってミリ秒に限界があったが、XSTRIP 検出器の適用によってその壁が取り除かれてサブナノ秒まで一気に向上した。一方で、現在の光学系では透過法での XAFS 測定しか適用できない点が DXAFS 法の最大のデメリットである。また、集光点に試料を配置したとしても、光学収差のために集光点には 50~100  $\mu\text{m}$  程度の横幅があり、異なるエネルギーの X 線が試料中の異なる経路を通過するために試料の不均一性の影響がシビアである。これらのデメリットがあったとしても、短時間で進行する単発現象の挙動の解明や短寿命化学種の構造解明のためには DXAFS 法が最も魅力的な手段であることに変わりはない。

## 5. まとめと展望

本稿では、特に単発現象の過渡過程における動的局所構造解析並びに動的電子状態解析に最も有効な波長分散型 DXAFS 法について、その概念と原理、実験装置の詳細などをまとめ、利用上の制約や限界、最近の発展などを紹介

した。2007年の時点で一般の共同利用に供されて稼働している DXAFS 装置は多くはない。一つは筆者らが開発した装置であり、PF-AR (KEK) の NW2A ビームラインに設置して触媒化学を中心とする 10 を超える研究グループが利用している<sup>17)</sup>。PF-AR に設置された真空封入型テーパードアンジュレータを光源とし、PF-AR のシングルバンチ特性を生かすサブナノ秒域までの時間分解能に特徴がある。この装置に先立って開発された ESRF の DXAFS 装置がやはりテーパードアンジュレータを光源とする ID24 に設置されており<sup>28)</sup>、マイクロメーター角の集光サイズを生かして環境科学や地球科学、磁性材料科学、分析化学など、多種多様な分野で利用されている。さらに、低エミッタンスリングの SPring-8 では偏向電磁石を光源とする BL28B2 や BL14B1 において DXAFS 装置が開発され、触媒化学などの分野での利用が盛んである。

日本国内における時間分解 DXAFS 法の最も主要な利用分野は触媒化学である。環境やエネルギー問題の解決などの社会からの要請に対し、触媒材料の開発においてその作動原理の解明に基づくより効率的な材料創成が求められている。金属元素が触媒の活性中心であるケースがほとんどであり、特に酸化物粉末に担持する不均一系触媒ではその反応メカニズムの解明において時間分解 DXAFS 法が重要な役割を果たす。大部分が固体/気体間の反応であって高速な反応開始機構の開発などの課題が残っているが、ミリ秒から分オーダーの時間分解測定には今後も高いニーズがあると予想する。それに対する最も有効な反応解析手法として PDA や CCD を用いた時間分解 DXAFS 装置がその役割を果たすと期待される。一方で、ESRF での例のように多様な研究分野への波及が時間分解 DXAFS 法の特徴を有効活用する上で重要であり、装置性能の更なる向上とより簡便な調整法を確立して DXAFS 測定の汎用性を高める必要がある。また、軟 X 線領域での測定に利用可能な DXAFS 装置も開発され、その適用範囲が拡大している<sup>29)</sup>。さらに最近では、DXAFS 光学系の生みの親である PF の松下が筆者らと共同で、湾曲半径 100 mm の Si(111)結晶を用いた 8 keV 程度から 40 keV を超える超ワイドバンドな波長分散型反射率測定装置を開発中である<sup>30)</sup>。XAFS 測定ではないが DXAFS 法の光学系を基本としており、新しい展開への試みとして注目されている。

## 謝辞

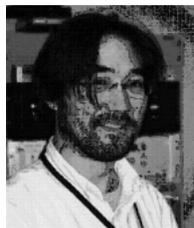
DXAFS 装置の開発は岩澤康裕教授（東京大学大学院理学系研究科）、朝倉清高教授（北海道大学触媒化学研究センター）、舟橋重信教授（当時、名古屋大学大学院理学研究科）、山口有朋博士（東京大学大学院理学系研究科）、鈴木あかね博士（東京大学大学院理学系研究科、KEK-PF）らと共同で行ってきたものである。XSTRIP 検出器の PF-AR への導入においては岩澤康裕教授の支援を頂いた。二結晶型 DXAFS 装置は産業技術研究助成事業（NEDO）

の支援を得て開発した。

### 参考文献

- 1) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971). 和文のテキストとしては, X線吸収分光法: 大田俊明編 (アイピーシー, 2002) など.
- 2) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: Jpn. J. Appl. Phys. 20, 2223 (1981).
- 3) 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.
- 4) Bragg 配置の場合は結晶格子面に対する Bragg 角 ( $\theta_B$ ) に等しいが, Laue 配置の場合には  $\theta = \pi/2 - \theta_B$  である.
- 5) R. P. Phizackerley, Z. U. Rek, G. B. Stephenson, S. D. Conradson, K. O. Hodgson, T. Matsushita and H. Oyanagi: J. Appl. Cryst. 16, 220 (1983).
- 6) M. Hagelstein, C. Ferrero, U. Hatje, T. Ressler and W. Metz: J. Synchrotron Rad. 2, 174 (1995).
- 7) H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine and G. Tourillon: J. Appl. Cryst. 81, 15 (1988).
- 8) P. Suortti and A. K. Freund: Rev. Sci. Instrum. 60, 2579 (1989).
- 9) H. Tolentino, F. Baudelet, E. Dartyge, A. Fontaine, A. Lena and G. Tourillon: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A289, 307 (1990).
- 10) P. G. Allen and S. D. Conradson: J. Appl. Cryst. 26, 172 (1993).
- 11) A. San-Miguel, M. Hagelstein, J. Borrel, G. Marot and M. Renier: J. Synchrotron Rad. 5, 1396 (1998).
- 12) M. Hagelstein, U. Lienert, T. Ressler, A. San Miguel, A. Freund, S. Cunis, C. Schulze, A. Fontaine and J.-L. Hodeau: J. Synchrotron Rad. 5, 753 (1998).
- 13) N. M. Allinson, G. Baker, G. N. Greaves and J. K. Nicoll: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A266, 592 (1988).
- 14) B. Rodricks, R. Clarke, R. Smither and A. Fontaine: Rev. Sci. Instrum. 60, 2586 (1989).
- 15) A. Koch, M. Hagelstein, A. San Miguel, A. Fontaine and T. Ressler: IS&T/SPIE Proceedings of Symposium on Electronic Imaging: Science and Technology 2416, 85 (1996).
- 16) A. Koch and C. Raven: Proceedings of International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications 28, (1997).
- 17) Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura: AIP Conf. Proc. 879, 1230 (2006).
- 18) J. Headspith, G. Salvini, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, C. Anderson, J. Cliche and B. R. Dobson: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A512, 239 (2003).
- 19) G. Salvini, J. Headspith, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, S. Diaz-Moreno and C. Ponchut: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A551, 27 (2005).
- 20) L. X. Chen: J. Electron Spec. Related Phenom. 119, 161 (2001).
- 21) M. Saes, C. Bressler, R. Abela, D. Grolimund, S. L. Johnson, P. A. Heimann and M. Chergui: Phys. Rev. Lett. 90, 047403 (2003).
- 22) C. Bressler and M. Chergui: Chem. Rev. 104, 1781 (2004).
- 23) H. W. Huang, W. H. Liu, T. Y. Teng and X. F. Wang: Rev. Sci. Instrum. 54, 1488 (1983).
- 24) D. J. Thiel, P. Livins, E. A. Stern and A. Lewis: Nature 362, 40 (1993).
- 25) Y. Inada, H. Hayashi, S. Funahashi and M. Nomura: Rev. Sci. Instrum. 68, 2973 (1997).
- 26) R. Frahm: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A270, 578 (1988).
- 27) T. Uruga, H. Tanida, K. Inoue, H. Yamazaki and T. Irie: AIP Conf. Proc. 882, 914 (2007).
- 28) M. Hagelstein, A. San Miguel, A. Fontaine and J. Goulon: J. Phys. IV France 7, C2-303 (1997).
- 29) H. Kondoh, K. Amemiya, I. Nakai, M. Nagasaka, A. Nambu, T. Shimada, T. Yokoyama and T. Ohta: Physica Scripta T115, 88 (2005).
- 30) 松下 正, 丹羽尉博, 稲田康宏, 野村昌治他: 第20回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島, 1A005 (2007).

● 著者紹介 ●



**稲田康宏**

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 准教授

E-mail : yasuihiro.inada@kek.jp

専門 : 無機反応化学, 溶液化学

**【略歴】**

1992年名古屋大学大学院理学研究科博士課程(前期課程)修了, 博士(理学), 1992年名古屋大学理学部化学科助手, 1998年名古屋大学物質科学国際研究センター助手, 2004年より現職。



**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 教授

E-mail : masaharu.nomura@kek.jp

専門 : XAFS 分光学

**【略歴】**

1982年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了, 理学博士, 高エネルギー物理学研究所放射光実験施設助手, 助教授, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助教授を経て, 1999年より現職。



**丹羽耐博**

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 産学連携研究員

E-mail : yasuihiro.niwa@kek.jp

専門 : 溶液化学, 錯体化学

**【略歴】**

2005年立命館大学大学院理工学研究科博士後期課程満期退学, 理学修士, 2005年より現職。

## Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy Using Wavelength Dispersive XAFS Technique

**Yasuhiro INADA**

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

**Yasuhiro NIWA**

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

**Masaharu NOMURA**

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

**Abstract** The time-resolved X-ray absorption spectroscopy is a powerful technique to dynamically elucidate the local structure and the electronic state of a target element during the fast reaction processes. The wavelength-dispersive XAFS (DXAFS) method attracts great attention for the mechanistic researches, because it is the only technique to apply to the single-action processes, which are difficult to repeat. Recent developments of the DXAFS instrument enable us to perform the time-resolved applications in sub-nano second time region by utilizing the pulse characteristics of synchrotron radiation. This report introduces the concept, the technical details, and the limitations for the utilization of the DXAFS technique.