

2keV 以下の軟X線領域における、大気圧環境下軟X線吸収分光測定法の開発

(JASRI/SPring-8) ○為則 雄祐

【序】 X線吸収分光・X線光電子分光・蛍光X線分析など、X線を利用した多彩な分析手法が幅広い分野で利用されている。ところが、それらは主に4 keVを超える硬X線を利用する。C,N,O,Si,P,Sといった軽元素のK殻励起エネルギーに対応する軟X線は物質に対する透過力が弱く、大気中をもほとんど透過できないことから、その利用は高真空下に制限されてきた(図1)。その結果、測定対象は大幅に制限され、軟X線の利用は一部の基礎科学的な研究に留まってきた。

しかしながら、透過率の低さは物質との強い相互作用の裏返しでもある。軟X線領域には軽元素のK-殻や、金属元素のL・M-殻吸収端が密集して存在する。X線励起は元素選択性を有するため、これらの元素を共鳴励起できる軟X線は、軽元素を含む物質の化学状態・電子状態の分析手段として大きな可能性を秘めている。このような状況のもと、近年、ヘリウムパスを利用した大気圧環境下における軟X線分光測定が普及しつつある[1]。特にSPring-8/BL27SUでは、差動排気を用いることで真空窓を用いる場合と比較して光の減衰を低減し、0.3keV程度の低い軟X線領域までを大気圧環境下に導出している[2]。現在は、吸収測定を中心に大気圧環境下で軟X線を利用した分光測定法の開発を進めている。本発表では、大気圧環境下における軟X線吸収分光測定の現状について報告する。

【実験】 測定はSPring-8/BL27SUで行った。アンジュレータ光源で発生した軟X線を回折格子型分光器によって単色化した後、トロイダル鏡によって試料位置に集光した。大気圧ヘリウム環境にある測定槽は、試料槽とビームラインの間に排気装置を設置することで、真空窓を用いることなくビームラインに接続した(図2)。測定では、Si-PIN フォトダイオードを検出器として用いた蛍光収量法、ならびに、試料電流法と同じ配置による転換電子収量法を同時に適用することで軟X線吸収スペクトルを測定した。転換電子収量信号を得るために、試料には-18Vの電圧を印加して測定を行った。

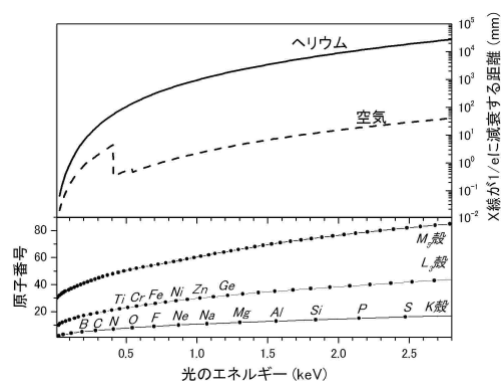


図1: <上段>1気圧の空気(点線)ならびにヘリウム(実線)の吸収により軟X線が1/eに減衰する距離。空気の場合には、1keVの光は2mmしか透過できないが、ヘリウム環境では1000mmの距離を透過できる。

<下段>主な軽元素の吸収端エネルギー。

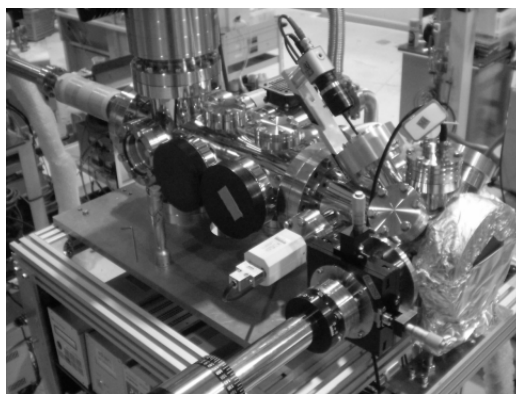


図2:装置の外観

【結果と考察】 図 3 に、電子収量法ならびに蛍光収量法を用いて測定したデマルキスト(アルミナ)の Al-K 殻励起領域における軟X線吸収スペクトルを示す。高真空中で絶縁物に軟X線を照射すると試料表面が帯電するため、一般に電子流量法は絶縁物には適用できない。しかしながら、大気圧環境下では試料周辺で生じる荷電粒子によって帯電が中和されるため、絶縁物に対しても電子収量測定を用いて吸収スペクトルが得られることは硬X線領域では広く知られている(転換電子収量法:オージェ電子との衝突で生成する二次イオン収量を測定する手法)[4]。本測定によって、軟X線領域においても転換電子収量法による電子収量測定を適用可能であることが確認された。電子収量法で得たスペクトルには、蛍光法で測定したスペクトルの様な顕著な自己吸収の影響が無い。

硬X線領域の測定では-1keV 近くの高電圧を試料バイアスとして必要とするのに対して、本測定では-18V という低い電圧で測定が可能であった[3]。この結果は、軟X線領域では電子緩和確率が高いために多くのオージェ電子が放出されること、オージェ電子のエネルギーが低く、試料周辺を取り巻くヘリウムのイオン化確率が高くなるために、僅かなバイアスを試料ホルダに印加するだけで二次イオンを効率よく生成・補修できるためであると考えられる。

図4に、無水[CoCl₂(II)]ならびに水和[CoCl₂(II)・6H₂O]した塩化コバルト(II)の転換電子収量スペクトルを示す。水和試料に対しては、試料の乾燥を防ぐために水を混ぜたヘリウムガスを測定槽に導入することで吸収スペクトルを得た。無水塩化コバルト中のコバルトは2価の価数を持ち、結晶の対称性は O_h である。無水試料に対しては、同じ価数と対称性を持つ酸化コバルト等と類似のスペクトルが得られている。それに対して、水和物の吸収スペクトルは大きく変化している。水和した塩化コバルトにおいては、Co²⁺を中心に2個の Cl⁻と4個の H₂O が配位した八面体構造を持つと報告されており[4]、スペクトルの変化は対称性が D_{4h} へと変化したことを反映していると考えられる。真空中では脱水・乾燥が生じるため、これまでは 1keV を切る低い軟X線領域で水和物を観察することはできなかった。本手法によって、このような水和物に対しても軟X線分光法が適応可能であることが確認された。

本研究は、科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究:22655023)の援助を受けて実施した。

- [1] 八木伸也、放射光, 18, 316 (2005); 為則雄祐、放射光, 23, 105 (2010); K. Nakanishi, S. Yagi, and T. Ohta, *AIP Conf. Proc.* 1234 (2010) 931
- [2] Y. Tamenori, *J. Synchrotron Rad.*, **17**, (2010) 243.
- [3] 柳瀬悦也、他、応用物理, 65 巻 1267-1270 (1996 年)
- [4] J. Mizuno et al., *J. Phys. Soc. Jpn*, 14, 383 (1959)

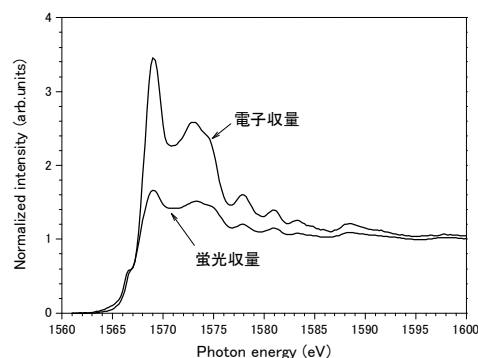


図3:He 大気圧環境下で、転換電子収量法ならびに全蛍光収量法を用いて測定したデマルキスト(Al₂O₃+Cr₂O₃)の軟X線吸収スペクトル。

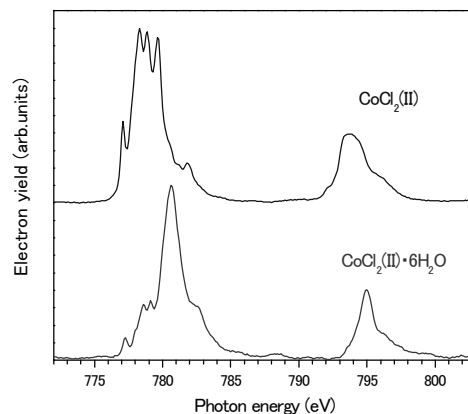


図4:転換電子収量法で測定した、無水[CoCl₂(II)]ならびに水和[CoCl₂(II)・6H₂O]した塩化コバルト(II)の L_{2,3} 吸収端における軟X線吸収スペクトル。