

2B03

フェムト秒レーザープラズマ誘起 X 線源を用いた 角度-エネルギー分散型 X 線回折法の開発

(東北大院・理¹) ○五月女光¹, Zeng Peng¹, 梶本真司¹, 福村裕史¹

Development of angular- and energy-dispersive X-ray diffraction using femtosecond laser plasma-induced X-ray

(Tohoku Univ.¹) ○ Hikaru SOTOME¹, Peng ZENG¹, Shinji KAJIMOTO¹, Hiroshi FUKUMURA¹

【序】ラウエが 1912 年に X 線回折(XRD)を発見して以降、XRD 法は低分子の無機物、有機物から複雑な生体分子に至るまでその構造決定に大きく貢献してきた。今日では物質の結晶構造・分子構造を決定するうえで欠かせない計測手法である。その対象は静的構造のみならず、パルス X 線源による時間分解 X 線回折法(TR-XRD)を用いることで、光励起に伴い生成した過渡種の構造を同定することも可能となる。TR-XRD の X 線源のひとつに、レーザープラズマ誘起 X 線がある。これは、フェムト秒レーザーパルスが金属表面に集光照射することで形成したレーザープラズマから放出される超短パルス X 線であり、サブピコ秒の時間幅を有することが知られている。レーザープラズマ誘起 X 線を用いた時間分解測定は励起パルスとの同期が容易で、実験室規模で利用可能なことも大きな利点である。しかし、その輝度は放射光施設や X 線自由電子レーザーに比べ格段に低く、“photon hungry”であることの多い X 線の実験において致命的な問題である。そこで本研究では、X 線フォトン数の限られた状況において効率的に X 線回折像を取得するために、角度-エネルギー分散型 X 線回折法(AED-XRD)を開発した。AED-XRD では入射 X 線として単色 X 線だけでなく従来利用されてこなかった白色成分も利用できるため、測定効率の向上が期待される。本研究では特に非晶質試料を対象に AED-XRD 測定と解析手順について報告する。

【原理】XRD では回折現象を通じて散乱ベクトルの大きさ Q に対する回折強度を測定することで、逆空間における構造情報を得る。 Q は $4\pi\sin\theta/\lambda$ と表されるので、角度 2θ または入射 X 線の波長 λ を掃引することになる。 2θ を掃引すれば通常は角度分散型 XRD となり、白色 X 線を用い λ を掃引すればエネルギー分散型 XRD となる。ところが、各々の方式で使用される検出器の性質上、角度分散型では単色 X 線しか利用できず、エネルギー分散型では特定の角度に回折・散乱される X 線しか検出できない。このため、一部の X 線フォトンしか回折像には寄与していない。言い換えれば、角度分解能とエネルギー分解能の両方をもって回折像を取得できれば、すべての X 線フォトンが利用できる。本研究では多素子からなる X 線 CCD を用い光子計数法で回折像を取得することにより、散乱されたフォトンひとつひとつの散乱角度とエネルギーを記録した。

【実験】図 1 に AED-XRD の実験配置を示す。水膜にフェムト秒レーザー光(800 nm, 150 fs, 0.7

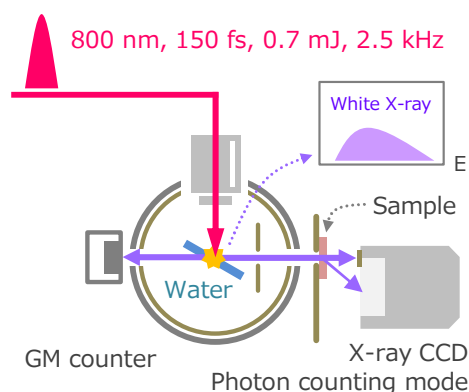


図 1. レーザープラズマ誘起 X 線源を用いた
角度-エネルギー分散型 X 線回折測定

mJ, 2.5 kHz)を集光照射して発生させた白色 X 線を入射 X 線とし、2つの鉛製ピンホールでコリメートし試料に照射した。散乱された X 線光子は X 線 CCD(Andor, DY420-BN-26)を用い検出した。CCD の素子には入射した光子のエネルギーに応じた量の電荷が生じるため、生成した電荷量から各々の光子のエネルギーが分かる。これらのエネルギーと散乱角度の情報から各光子の Q 値を算出し、 Q 値に対するヒストグラムを導出した。このヒストグラムは回折像そのものにほかならず、このような方法で白色 X 線を光源として回折像を取得することができる。

【結果と考察】図2に X 線 CCD を用い光子計数法で測定された定常 X 線管のスペクトルを示す。何の処理も行わなかった場合、このスペクトルは低エネルギー側に尾を引く形をしている。これは1つの光子が複数の素子に渡って電荷を与える場合に起こり、光子計数法によるスペクトル測定の際たびたび問題となる。AED 方式で回折像を取得するためにはスペクトルを測定することが必要条件であるが、この現象が起こると、正しいスペクトルを取得することができない。この影響を軽減するため、CCD 上で電荷を有する素子が隣り合った場合、一方の素子の電荷をもう一方の素子の電荷に移し替える処理を行った。処理後のスペクトルでは、始め存在していた低エネルギー領域のアーティファクトは大幅に減少し、半導体検出器を用い測定したスペクトルと同等のスペクトルが得られた。この処理により CCD を用い光子計数法でスペクトル測定が可能であることが確認された。

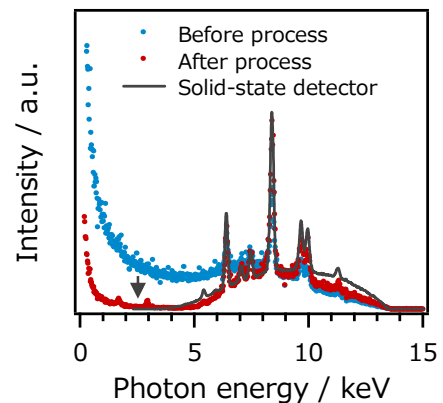


図2. X 線 CCD で測定されたスペクトル (青：処理前、赤：処理後)と半導体検出器で測定されたスペクトル

次に AED-XRD を用い実際に回折像の測定を行った。図3にポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの測定の際の、角度-エネルギー 2次元ヒストグラムとそれより抽出した AED-XRD 像を示す。2次元ヒストグラムには PET の散乱ピークがエネルギーに応じて円弧上にシフトしていく様子が見て取れる。これは X 線のエネルギーに依存した回折像が取得できていることを意味する。この2次元ヒストグラムを Q に対するヒストグラムの形に再構築することにより、AED-XRD 像が得られる。PET の(011)面に由来する散乱ピークが角度分散方式と同様に $Q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ に確認でき、AED 方式で回折像が得られることが示された。

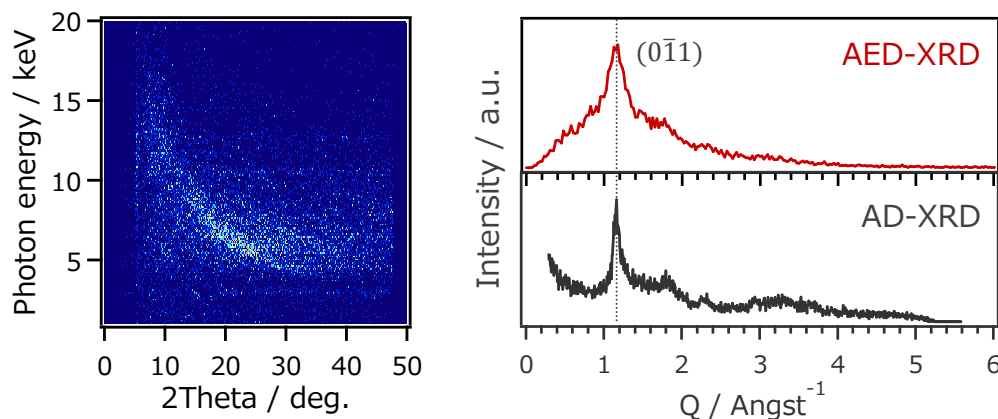


図3. 角度-エネルギー 2次元ヒストグラム(左). ヒストグラムより抽出した AED-XRD 像と通常の角度分散型で測定された XRD 像(右)