

分子科学への応用段階に入った寿命幅フリー-XAFS 分光

(東北大・多元研、さきがけ) 林 久史

【序】吸収端近傍のエネルギーで励起した時に観測される発光X線(共鳴 X 線非弾性散乱)は、空準位の状態密度を反映した複雑なスペクトル形状を示す。これを二次光学過程の基本式を用いて解析すれば、寿命幅の影響を受けない高分解能 X 線吸収微細構造(寿命幅フリー-XAFS)を導出できる。^{1,2)} この分光法の弱点は、他の散乱分光同様、信号強度の弱さである。しかし現在では、高感度・高分解能のX線発光分光器を第三世代放射光と組み合わせることでこの問題が克服されつつあり、寿命幅フリー分光の分子科学への応用がみえてきた。

【孔雀型・X 線発光分光器】ごく最近完成した高感度・高分解能分光器の概念図を図1に、全体写真を図2に示す。この分光器は、球面湾曲結晶(半径 7.5cm の Si(444))と検出器(シンチレーションカウンター)のペアを、共通の散乱角(135°)上に多数配置したことが特徴である。現在は、分光結晶1枚と検出器1個のペアを5組用いているが、将来は、分光結晶2枚と検出器1個のペア7組に増設の予定である。この配置の利点は、分光結晶個々(増やしても2枚まで)からの寄与を独立に得るため、分解能の劣化を抑制しやすいこと、また個々の結晶前にガードスリットを置けるので、迷光をあまり拾わずに高感度測定ができることにある。この分光器は講演者が独自にデザインしたもので、全体の形状が孔雀を連想させたので、「孔雀型分光器」と名付けた。到達可能な分解能は、8keV の X 線に対して 0.5eV である。寿命幅フリー-XAFS スペクトルの分解能は主に実験分解能で決まるが、この値は、遷移金属の1s 寿命幅(Fe---1.25eV、Ni---1.44eV、Cu---1.55eV)の 1/3~1/2 であり、高分解能化の効果をも十分に期待させるものである。

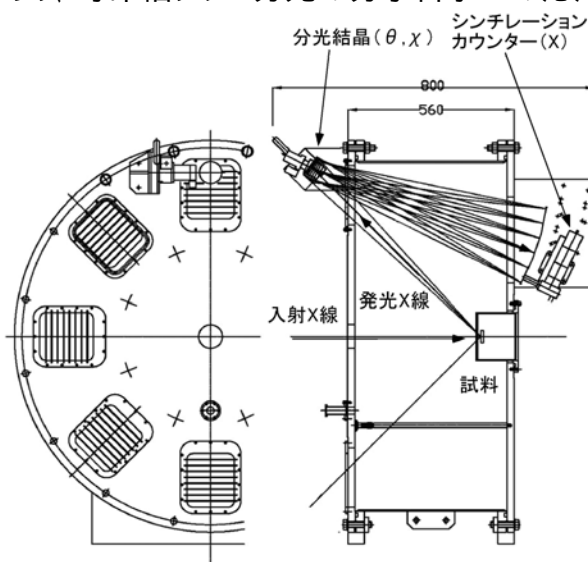


図1 孔雀型分光器 概念図

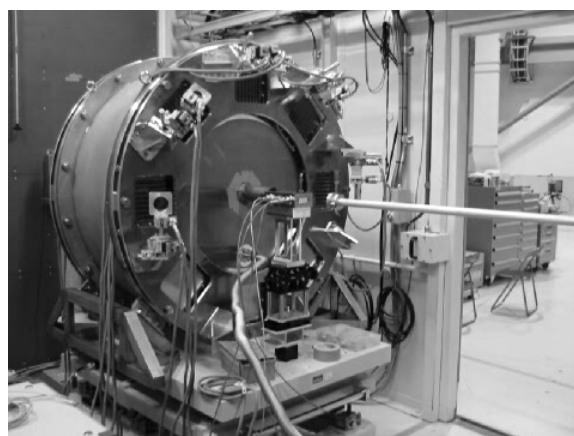


図2 孔雀型分光器 写真

【銅錯体の寿命幅フリー-XAFS の試験測定】

金属錯体の XAFS は、中心金属の酸化数、配位数、スピン状態を反映するため、錯体のキャラクタリゼーションや、水和等による状態変化のプローブとしてよく用いられている。³⁾ ところが銅錯体の場合、銅 1s の寿命幅がかなり広いので、定量的に状態を決定できる程、はっきりした XAFS が観測されないことが多い。この分解能制限を除けば、少なくとも従来より詳細な解析ができることは疑いない。

今回、図 3 に模式的に示した銅サイクラム錯体について、寿命幅フリー-XAFS の試験測定を行った。図 4 にサイクラム錯体の通常の XAFS を示す。配位種の違い(Br か O か)に応じたスペクトル変化はみられるが、全体にブロードな形状をしていて、ここから構造や電子状態に関する情報を引き出すのは簡単ではない。図 5 に孔雀型分光器を用いて求めた、高分解能蛍光励起スペクトルを示す。これは、近似的な寿命幅フリー-XAFS とみなせるものである。²⁾ スペクトル構造は通常法よりはるかに明瞭になっており、錯体研究における寿命幅フリー-XAFS の有効性を明示している。図 5 のスペクトル 1 つをとるのに要した実質測定時間は、入射光強度を 1/10 に落とした条件下で(放射線損傷を避けるため)、わずか ~ **100 秒** であった。これは、放射線に強い系では、図 5 のような高分解能スペクトルが 10 秒程度で得られることを意味する。将来、分光器の感度がさらに数倍上がることも考慮すると、ほぼすべての有機金属錯体とその溶液系は本分光法の射程に入ったといって良い。

講演では、錯体系以外に考えられる、この分光法の分子科学への応用、発展の方向、現状における課題についても議論したい。

【文献】

- 1) 林 久史, 分光研究 **53**, 283 (2004).
- 2) 林 久史, X 線分析の進歩 **35**, 1 (2004).

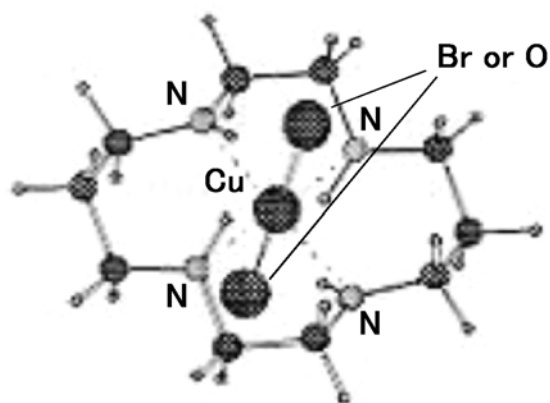


図 3 銅サイクラム錯体の模式図

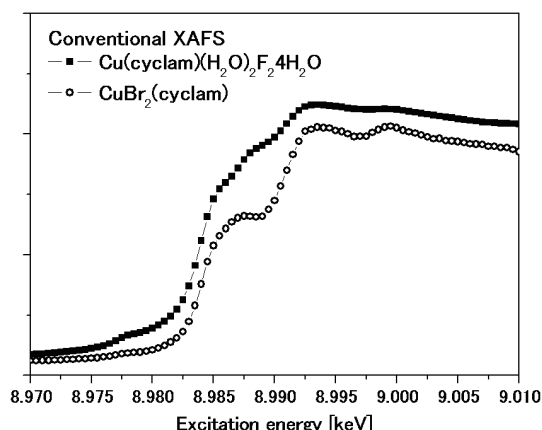


図 4 銅サイクラム錯体の通常 XAFS

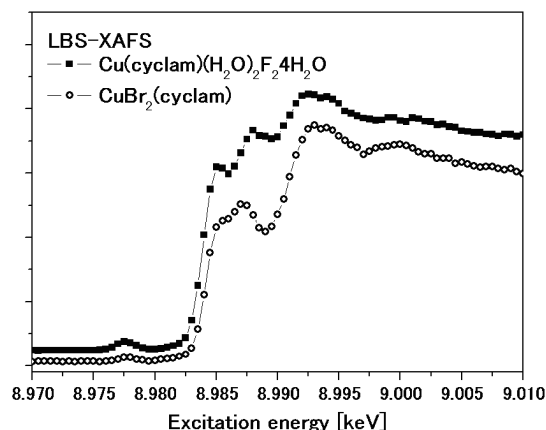


図 5 銅サイクラム錯体の(近似的)寿命幅フリー-XAFS

3) 太田俊明 編, X 線吸収分光法, ipc, (2002)