

BL-9A XAFS beam line—新たな可能性と問題点

朝倉清高

北海道大学触媒化学研究センター

BL-9A XAFS beam line – its new possibility and problem

Kiyotaka ASAKURA

Catalysis Research Center, Hokkaido University

1. はじめに

1A-50kV の回転対陰極を線源とする実験室 EXAFS 装置で、1 週間かかってきちんとしたデータが得られなかったサンプルが、1982 年 7 月完成したばかりの PF の BL-10B でわずか 30 分という短時間で測定できてしまったから、早くも 20 年、その BL-10B も Si(311)チャンネルカットの性格を生かして、高エネルギー分解能、高エネルギー吸収端専用ビームラインとして今なお活躍している。一方で、大強度、低エネルギー X 線ビームへの要望は根強く、大強度、低エネルギー領域の XAFS ステーションとして、1985 年に BL-7C が建設された。ここでは、強度を増すため、Si(111)₂ 結晶の Sagittal focus が採用され、BL-10B でなかなか測定できない希薄な Pt サンプルが高い S/N 比で測定できるようになった[1]。Sagittal focus は、結晶を曲げて横方向の X 線ビームを取り込んで、数ミリのサンプル領域に光を絞る方法である。Log book の過去のデータと比較しながら、ビームが絞られていくところを蛍光板でみながら、結晶を曲げていくのは、一種のスリルがあったが、結晶の回転にともない集光条件が変化するため、エネルギーによりビームサイズが異なり、どのエネルギーで最適化するか頭を悩ませたものだった。このように湾曲条件を一定にした Sagittal focus 式の集光は、広いエネルギー領域をスキャンする XAFS 測定には、必ずしもふさわしくない。このため、1994 年 BL-12C が登場してくるのだが、これは 2 結晶モノクロメータのあとの湾曲円筒鏡で、ビームを集光する構成である。マニュアルによると [2]、強度は BL-7C の最適値に比べ、一桁弱いと言

うことであるが、セッティングの容易さ、集光条件が変わらない点、スポット位置が固定している点を考えると、BL-7C よりも使い勝手は、かなり向上している。

さらに BL-7C 並の高強度でかつ簡単でしかも高次光カットミラーも備えた BL-9A が 2000 年に立ち上がることになる。ここでは、浅学非才の身であるが、そのビームラインを使わせていただき、BL-12C との比較を少し試みるとともに、今後の問題点について述べさせていただきたいと思う。

われわれのグループがこのビームラインで行った実験は、透過法 XAFS による in-situ 触媒反応の追跡と蛍光 XAFS 法であります。ここでは、蛍光 XAFS 法の実験の結果について述べて、その具体例の中から従来のビームラインとの定性的な比較を試みたい。

2. BL-9A

BL-9A に関しての記述の詳細は、他に譲るとして [3]、ここでは、ホームページ上の紹介を元にその構成を簡単に述べる [4]。すなわち、擬似回転放物面鏡で平行ビームを作り、モノクロメータで分光した後、再び擬似回転放物面鏡でサンプル上に集光する。これにより、高い分解能 ($E/\Delta E=5000$)、高強度 (光量 4×10^{11} photons/sec/300mA)、小さいスポットサイズという性能を実現し、その強度は BL-12C の約 8 倍ということである。さらに低エネルギー領域の測定では、サンプルと 2 枚目の擬似回転放物面鏡の間に高調波除去ミラーを入れ、低エネルギー領域を 2.2keV(S K 吸収端)まで拡張している。 10^{-6} A

程度の信号強度が得られることを利用し、高圧ガス共存下での *in-situ* の XAFS 測定などある程度の窓の厚みを必要とする測定においても、その窓による吸収分をあまり気にすることなく、測定をすることができる。さらに、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 以下のスポットサイズは、窓の有効径を小さくすることができる。高圧ガス用セルの場合、窓を小さくすることで、窓材の応力を小さくし、窓の厚みが薄くても耐圧性を増すことができる。さて、強度が強いことは、サンプルが厚く、吸収が大きくなっても、かなりきれいなスペクトルが得られることになる。これは、強度が強いだけでなく、高調波の混入率が小さいお陰であろう。逆に、スペクトルがきれいだからと言って、厚みのことに無頓着になることも危険であると思う。XAFS における厚み効果は、多くの人が指摘しているとおり、振幅情報に変化を与えるわけで[5]、理想的には、全吸収係数が 3 以下、どうしても edge jump が取れないときでも 6 以下に抑え、測定できるからと言っても、全吸収係数を 9 程度になるようなサンプル厚みを調整することは避けるべきであると考え。このような edge jump が小さく Total の吸収が大きいものでは、蛍光法を用いるのが良い。

3. 蛍光 XAFS 法

通常の透過法以外に強度の強いことを利用して、蛍光 XAFS を測定することができる。私たちがやっている蛍光 XAFS は、一つは全反射蛍光[6,7]を使っただけのものであり、もう一つは溶液中の錯体のものである。溶液中の蛍光の仕事は次の章に述べる。全反射 XAFS は、サンプル表面にすれすれに光を入射するので、サンプルの照射面積が広がる。このため、ビームが絞られている方が、サンプルを小さくできるので有利である。最初は精密 4 軸 X 線回折計のある BL-14A で測定を行ったが、清浄表面をつくるため、超高真空のチャンバーをハッチ内に導入する必要性から、BL-14A から、BL-7C、BL-12C と移動し、現在では、BL-9A を使っている。

さて、BL-9A と BL-12C で測定したサンプルの S/N 比を直接比較してみよう。Fig. 1 は、Ni 酸化物を表面につけ、シンチレーションカウンターで偏光全反射蛍光 XAFS を測定した一例である。ほとんど S/N が変化していないかのように見える。しかし、これは、シンチレーションカウンターの数え落ちが起きないように、計数率をほぼ同じにして測定しているためであり、シンチレーションカウンターを離して使わなければいけないためである。パルス

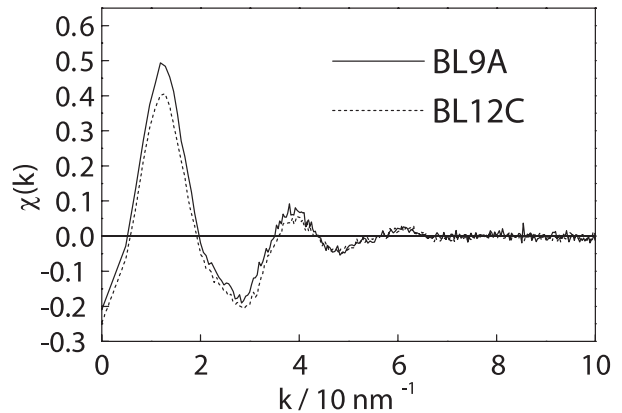


Fig. 1 Comparison of the beam lines between BL12C and BL9A. Ni K-edge total reflection fluorescence XAFS data for nickel oxides on a Al_2O_3 (0001) surface. The fluorescence signal was accumulated by a scintillation counter.

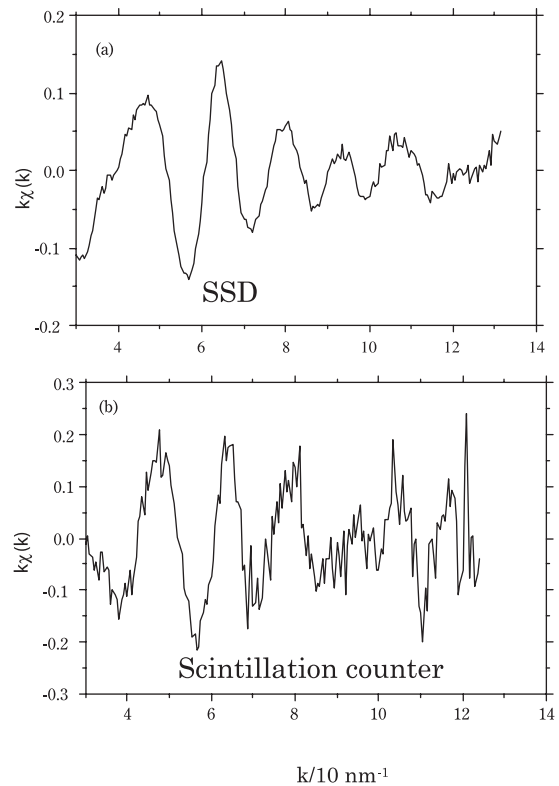


Fig. 2 Ni K-edge total reflection fluorescence XAFS oscillations for Ni metal particles on a $\text{TiO}_2(110)$ measured at BL9A. (a): accumulated by scintillation counter. (b): accumulated by 19 element Ge SSD.

カウンティングにおいては、数え落ちや飽和により取り込める信号量が決まる。すなわち、検出器の性能により S/N が決まっていることになる。そこで、現在はさらに高計数率にするように多素子の半導体検出器(SSD)を使用して測定を試みている。確かに Lytle detector という選択もあろうかと思う。しかし

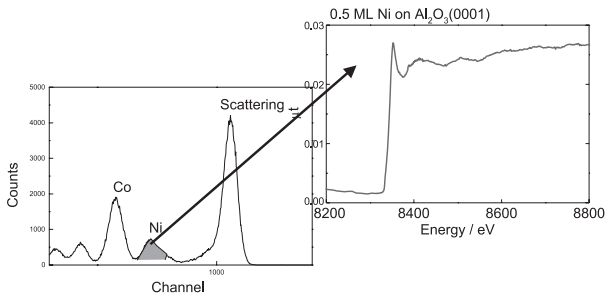


Fig. 3 Total reflection fluorescence XAFS spectra for 0.04ML Ni on Al₂O₃(0001). Lower panel is a result of pulse height analysis and upper panel shows XAFS spectra using the fluorescence signal.

し、後述する散乱X線の除去と言うことを考え、SSDを選択した[8,9]。Fig. 2に示すものは、ほぼ同じ濃度のNi金属を表面に担持して、異なる検出器で測定した全反射蛍光XAFSの結果である。すなわち、19素子の純Ge SSDとシンチレーションカウンターの結果を比較している。計数率が高くなるため、圧倒的に19素子の純Ge SSDの方のS/Nが大きくなっている。さらに、純GeSSDでは、Fig. 3に示すように、蛍光X線の成分を散乱X線から分離することができる。これにより、散乱X線の強度を下げることで、高いS/Bも実現し、高感度化を達成している。現在0.04 MLしか表面にないNiのXAFSを問題なく測定できるまでになっている。(定義としてはNiを蒸着し、XPSでNiのピークが折れ曲がるところを1 MLとした。)9Aで使用される19素子SSD検出器はキャンベラ製であり、12Cのそれとは、エレクトロニクスの部分で大きな違いを持つ。Preamp出力はXIA社のDXP-4Cに入る。このDXPは、DSPによるデジタル信号処理装置で、CAMACを通じて、コンピューターによりコントロールされる。特にFig. 4に示すとおり、X線を波高分析し、目的の蛍光X線を取り出すためのパラメータ設定がコンピューターの画面を見ながら半自動的にできるため、エレクトロニクス系の調整が非常に簡単になっている。細部の調整を必要とせず、散乱光と蛍光を分けるだけであれば、初心者でもすぐに設定することができる。Fig. 5に全計数率とNiの蛍光X線の計数率をプロットした。Niの蛍光X線に対するDead timeは各チャンネルに対して、だいたい $\tau_1=1 \times 10^{-6}$ s、 $\tau_2=3 \times 10^{-7}$ s程度である[10]。これにより全計数率が数十万程度でも数え落ち補正をすれば、きれいなスペクトルを測定する事ができる。BL-12Cにある19素子SSDシステムに比べると、分解能や

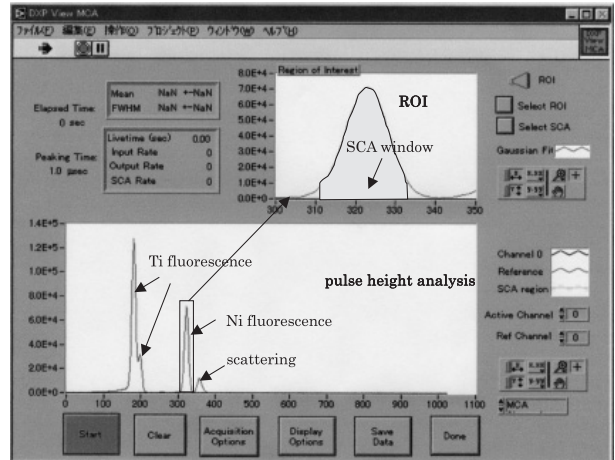


Fig. 4 An example of a computer display of the SSD control software. The display shows the result of pulse height analysis and the way to set gain semiautomatically. Lower panel is a result of pulse height analysis and upper panel is a magnified image in the region of interest(ROI). The SCA window is shown by filled area in the upper panel.

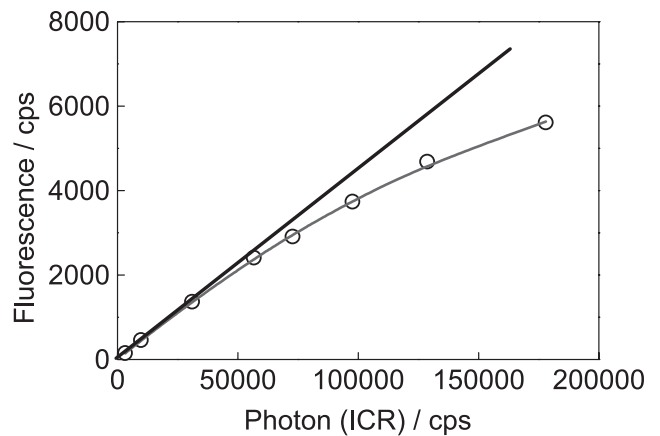


Fig. 5 Total counting rate and signal counting rate.

計数率は劣るということであるが、さらに手が加われれば、十分に使い勝手はよいシステムになると考えられる。

4. サンプルダメージ

Fig. 6を見ていただきたい[11]。これは、Pt錯体(重合触媒)と反応物を50ppm含む溶液のPt L₃ edgeの蛍光XAFSである。Lytle detectorでは、バックグラウンドが大きくなり、edgeジャンプを観測できるものの、XAFS振動はあまりはっきり観測されず、S/Nもかなり低い。一方、SSDを用いて、蛍光X線のみを選択すると、バックグラウンドを著しく軽減することができ、XAFS信号をはっきりと観測することができる。これは、S/Nが絶対的なカウ

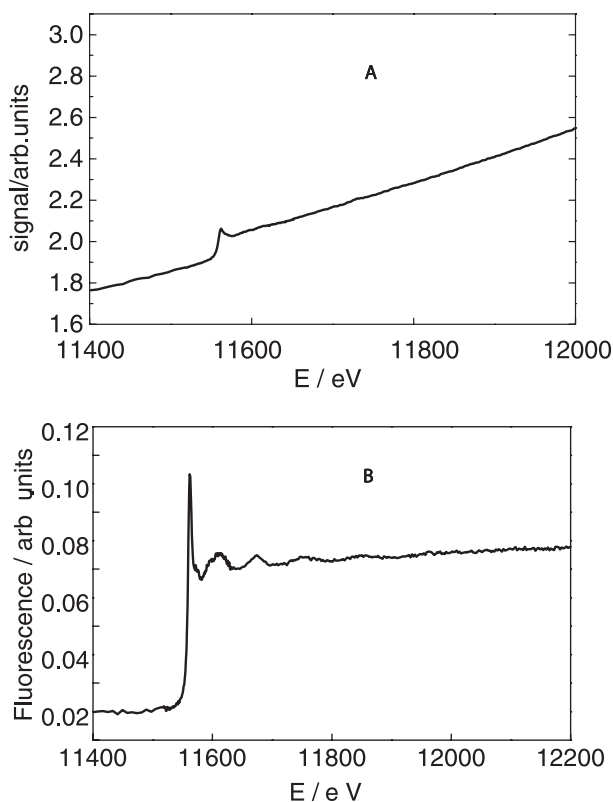


Fig. 6 Fluorescence XAFS from the Pt complex. (A) by Lytle detector (B) by SSD.

ント数よりも S/B により、決定されていることを示す例である。蛍光 X 線を高い S/N で測定するには、絶対的なカウント数を増すだけではなく、バックグラウンドを減じて、ノイズを減らすことも大切である[9]。さて、BL-9A のビームラインで、SSD を使い、高い S/N を得るため、同じスペクトルを何度も測定した。すると、サンプルによっては、取るたびにスペクトルが異なってくる。測定後の溶液サンプルをさわってみると、X 線が当たった部分が硬くなっている。重合反応が起こったのである。通常は、室温では、反応は進行しないことが知られているから、X 線により何らかの反応が誘起され、重合反応がおこり、Pt の構造が変化したのである。これを解析し、フーリエ変換してみると Pt-Pt のピークが観測され、Pt は、還元されていたことがわかる。では、Pt の L 吸収端の吸収が引き金になって、重合反応が開始され、それとともに Pt が還元されたのであろうか？そこで、素早く Pt の XANES を測定し、(1 分間の測定時間で、この間には還元反応はおこらないことを確認してある。) 次に、L 吸収端前にエネルギーをセットして 2 時間放置した。さらに、L 吸収端を測定すると、Fig. 7 に示すとおり、Pt は還元

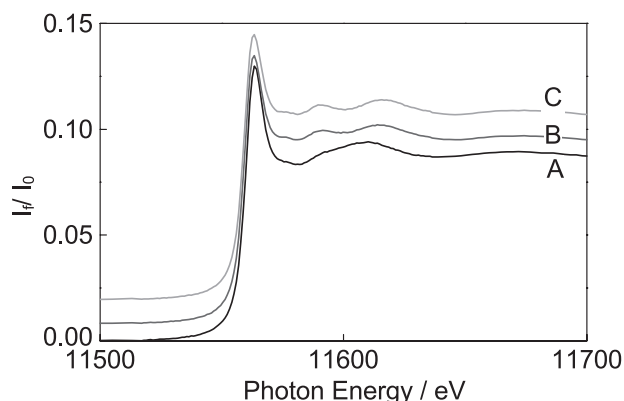


Fig. 7 Radiation damage of Pt complex just after the irradiation (A), 2 hours after the continuous measurements(B), and 2 hours after the X-ray irradiation with 11 KeV less than Pt L_3 edge(C).

されていた。すなわち、L 吸収端とは関係なく、反応が起こっていることになる。では、次に、Pt なしで光をあててみるとどうなるだろうか？やはり硬くなり、重合反応が起こっていることがわかる。すなわち、Pt の周りにある有機物が X 線により反応し、ラジカルが生成し、重合反応を起こすとともに、Pt を還元したと考えられる。生物のほうでは、こうした Radiation damage はよく起こる事が知られている。このため、Cryocrystallography として知られるように低温にひやすことで、Radiation damage を抑えるということがよく行われている。サンプルを低温にして測定してみたが、50 K に冷やしてやってみても、固化をおこし、還元が容易に起こる。ところが、BL-12C では、こういった反応は起こらない。(全くスペクトルの変化がなかった。) 強度は 10 倍の違いであるが、単位面積あたりの強度に関しては、さらに大きい違いがあることが推定される。X 線により低分子の破壊が引き金になって、金属の周辺構造が変化するのであれば、さらに極低温で測定し、サンプルの damage を軽減することが必要になるであろう。また、試料によっては、現在の放射光の流れである小面積に大量の X 線を集中すると言うのとは逆に大面積に大量の X 線を当てる。—すなわち flux density ではなく、total flux を重視した光源というのが必要なのだと思う。そして、短時間(数秒)で全スペクトルを測定できるようなシステムの構築も有効であろう。

以上まとめると、従来 XAFS が対象としていたサンプルを測定するには、BL-9A の強度は、十分以上に強い。そして、サンプルのダメージの問題や検出器の飽和、数え落としをよく考える必要がある。も

もちろん、flux density が高くないと測定不可能なサンプルに BL-9A の用途を限ることも一つの考え方であろうが、このように高度化する放射光に十分対応していくため、測定方法や光学系を含んだ光源の性質をよく知り、自分のサンプルに適した測定法を考えていくことも必要だと思ふ。あまりに強すぎるため減光板をいれて、10-100 分の 1 に強度を落として、1 時間かけて測定することのないようにしたいものである。

謝辞

本稿を執筆するにあたり、谷沢靖洋氏（東京大学大学院理学系研究科博士課程）および居島薫博士（山梨大学）と共同して測定したデータを紹介した。ここに改めて感謝の意を表す。又、9A に設置された偏光全反射蛍光 XAFS 装置および 19 素子 SSD は、科学技術振興事業団 戦略的基礎研究 単一原子分子と反応制御（代表 岩澤康裕東京大学大学院理学系研究科教授）により購入し、田旺帝助教授（北海道大学）、紫藤貴文助教授（東京大学）、野村昌治教授（物質構造研究所）との共同研究で整備したものである。現在、これらの設備は、一般に公開されているので、野村昌治教授に問い合わせさせていただきたい。

引用文献

- [1] K. Asakura, Y. Yamazaki, H. Kuroda, M. Harada, and N. Toshima, *Jpn.J.Appl.Phys.* **32-2**, 448-450 (1993).
- [2] 野村昌治 XAFS 実験ステーション利用の手引き, KEK(2001). (<http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/news/handbook.html>)
- [3] M. Nomura and A. Koyama, *J.Synchrotron Rad.*, **6**, 182 (1999).
- [4] <http://pfwww.kek.jp/nomura/hx/bl9a.html>
- [5] E. A. Stern and K. Kim, *Phys.Rev.B*, **23**, 3781(1981); さらに詳細は、PFXAFS のホームページの http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/exp/exp_notes/notes.html の厚み効果の章を参照されるとよい。
- [6] K. Asakura, W.-J. Chun and Y. Iwasawa, *Topics in Catal.*, **10**, 209-219(2000).
- [7] 朝倉清高、表面科学, **21**, 294-299(2000).
- [8] H. Oyanagi, K. Sakamoto, R. Shioda and T. Sakamoto, *Physica B*, **208 & 209**, 443(1995); H. Oyanagi, M. Martini and M. Saito, *Nuclear*

Instrum. Methods A, **403**, 58-64(1998).

- [9] M. Nomura, *KEK Report*, **98-4**, 1(1998); M. Nomura, *PF news*, **17**, 29(1999).
- [10] τ_1, τ_2 の定義は以下の通りである [9]。

$$n = \alpha I_0 (1 - \alpha I_0 \tau_1)$$

$$m = \beta n (1 - n \tau_2)$$

ここで、 I_0, n, m はそれぞれ、入射 X 線量、SSD の全カウント数(ICR)、蛍光シグナルの量であり、 α, β は、比例定数である。この τ_1, τ_2 をつかって、真の蛍光収量 m_0 を求める。

$$m_0 = m \frac{1 + n \tau_1}{1 - n \tau_2}$$

- [11] 朝倉清高, *触媒*, **42**, 328-332(2000).

著者紹介

朝倉清高 Kiyotaka Asakura

北海道大学触媒化学研究センター 教授

060-0811 北海道札幌市北区北 11 条西 10 丁目

Tel 011-706-3671

Fax 011-706-3671

Email: askr@cat.hokudai.ac.jp

略歴：1984 年東京大学大学院理学系研究科博士課程中退 同年東京大学理学部化学科助手、1992 年東京大学理学部化学科講師、1993 年よりドイツ Max-Planck 協会 Fritz-Haber 研究所の博士研究員、1994 年 東京大学理学部スペクトル化学研究センター助教授、1999 年北海道大学触媒化学研究センター 教授、現在に至る。理学博士。

最近の研究：偏光全反射蛍光 XAFS による酸化物—金属界面相互作用の研究。EXPEEM による表面化学プロセスの動的解析法の開発。

趣味：氷上歩行、雪かき