

PF-AR NW2A における Dispersive XAFS

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

丹羽 尉博

はじめに

波長分散型 XAFS (Dispersive XAFS : DXAFS) は、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切の機械的動作なく一度に測定する方法であり、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である。本講演では現在我々が取り組んでいる DXAFS システムの高速化および二結晶型 DXAFS 装置について紹介する。

超高速時間分解DXAFS

DXAFS測定において我々がもっとも一般的に使用している一次元検出器はフォトダイオードアレイ (PDA) であり、最短の繰り返し可能時間は 2 ms である。XSTRIP検出器はDaresbury Laboratoryで Dispersive XAFS (DXAFS)実験用に開発された電荷蓄積型の一次元のシリコンマイクロストリップ検出器^{1,2)}であり、最短の繰り返し可能時間は 23 μ s、最小の検出ゲート時間は 500 ns である。PF-ARは常時シングルバンチの放射光源であり、そのパルスX線の時間間隔は 1.26 μ s であるため、XSTRIP検出器をDXAFS測定に用い、1.26 μ s未満の検出ゲートのタイミングをX線パルスと合わせることでまさに 1 パルスのみでのXAFSスペクトルを得ることができる。図 1 にXSTRIPを用いて 1 パルスのX線で測定したNi箔 (5 μ m) のスペクトルを示す。1 パルスのX線による測定は約 100 psの時間幅での世界を観測していることになり、世界で初めての実験例である。1 パルスのX線のみで測定したスペクトル (Fig. 1(a)) ではさすがにS/N比は好ましくないものの、Ni箔の特徴的なスペクトル構造をよく再現している。しかし 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仮定をサブな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。

二結晶型DXAFS装置

DXAFS 法の場合、空気散乱、分光器からの散乱、試料によって散乱された X 線などの本来の 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、すなわち DXAFS 装置としてのエネルギー分解能が劣化する。このような余分な X 線を除去し、かつ 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。第一結晶で波長分散した X 線を作り、その集光点に試料を設置するとこ

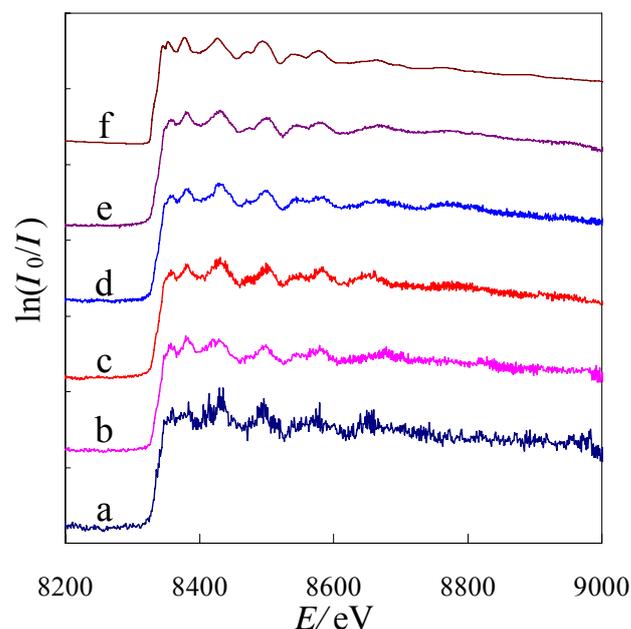


Fig. 1 XAFS spectra of Ni foil (5 μ m thickness). The exposure time is 900 ns, and the accumulation number is 1 (a), 4 (b), 9 (c), 25 (d) and 100 (e). The spectrum f is obtained by conventional step scan measurement.

るまでは従来の装置と同様であるが、二結晶型では試料を透過して発散する波長分散した X 線を第二の湾曲結晶によってもう一度分光する。図 2 に二結晶型 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での位置であり、様々な粉体試料を透過した X 線の結果を示した。金属担持触媒の単体材料として用いられる多くの物質は小角散乱を発するが、従来の 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. 2(A)に示すようにスリットエッジが大きく裾を引く強度プロフィールを示す。一方で、二結晶型 DXAFS 装置では、試料の後方でもう一度分光をする。試料からの散乱 X 線のほとんどが二枚目の結晶上での回折条件を満たさないため一次元検出器に到達しない。このためすべての試料について大きく裾を引くことのない同一の強度プロフィールを示す。二結晶型 DXAFS 装置を使用することにより目的成分以外の X 線を除いて測定した XAFS スペクトルは通常の方法で測定したスペクトルと完全に一致する。一方従来の DXAFS 装置で測定した XAFS スペクトルでは一次元検出器は余分な X 線強度も検出しているため吸光度は明らかに低く現れており、正しい吸光度を与えていない。

まとめ

XSTRIP とパルスレーザー装置を組み合わせたポンプ-プローブ法を適用すればサブナノ秒の時間分解能での XAFS 測定が可能となる。これにより、光触媒の反応機構やピコ秒～ナノ秒の寿命で存在する光励起金属化学種の研究、ナノ粒子の生成機構の解明などの分野への展開が期待される。また二結晶 DXAFS 装置での原理実証の結果より、従来の単一結晶の光学系での問題点を明らかにすることができた。

参考文献

- 1) J. Headspith et al., Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A, 512, 239 (2003).
- 2) G. Salvini et al., Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A, 551, 27 (2005).

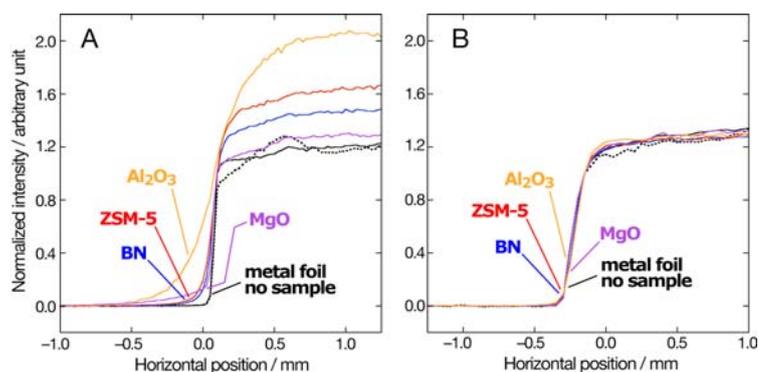


Fig. 2 Normalized intensity profile of a slit blade measured with the normal single-crystal DXAFS instrument (A) and with the newly developed double-crystal DXAFS instrument (B).

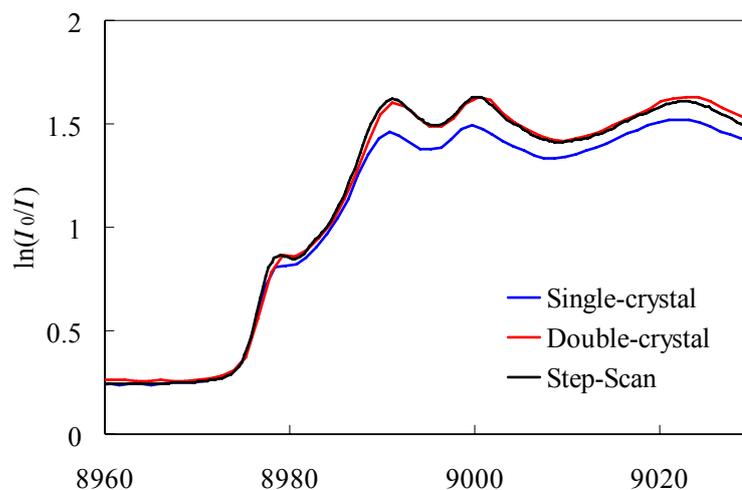


Fig. 3 XANES spectra of Cu foil measured with the double-crystal DXAFS instrument (red), single-crystal DXAFS instrument (blue) and the conventional step-scanning system (black).