

XAFSビームライン

◇広エネルギー領域XAFS-SG

大阪大学 産業科学研究所

江村 修一

ビームラインの概要

本ビームラインは、以下に示すような特性を持ち X 線分光測定 (XAFS) に共するビームラインである。測定可能なエネルギー範囲: 3.5~90keV、試料位置での Photon flux: 10^{10} ~ 10^{12} photons/sec、分解能: 10^{-3} ~ 10^{-4} 、集光時のビームサイズ: $0.13 \times 0.13 \text{mm}^2$ 、高次除去率: 10^{-5} 以下等である。そして、次のような標準的な光源特性を持ったところに設置される。偏向電磁石 BL-01B1 (臨界エネルギー: 28.9keV)、光源サイズ (@ 2%カップリング): $\sigma_x = 0.182 \text{mm}$ 、 $\sigma_y = 0.058 \text{mm}$ 、 $\sigma_{\theta} = 0.065 \text{mrad}$ (@10keV)、水平方向取り込み角: 1.5mrad。

光学系としては、光源より約33m地点に高次光除去及び垂直方向のコリメートを行う第一ミラー、その3m後に二枚のシリコン結晶による出射位置一定の二結晶分光器、約42m位置に同じく高次光の除去を兼ねて垂直方向の集光を行う第二ミラーの構成になっている。

実験ハッチの中には、初期段階として標準的なXAFS測定ができるように、各測定装置が配置される予定である。6Kからの温度依存性測定、千数百度(予定)までの高温測定、並びに簡便な励起スペクトル(蛍光モード)測定は常時可能である。検出系は、3チャンネルまで用意される。光学定盤、スリット、試料台は、パソコンにより制御され、かなり小さい試料でもさほど苦勞しなくても最良コンデションに持っていけるようになっている。次の速い段階で、本ビームライン建設の主目的の一つである光(レーザー)励起による緩和励起状態、光励起反応での励起中間状態の局所構造を、観察するためのアルゴン励起色素及びチタンサファイヤーレーザー、温度因子を精密に測定するためにパルスYAGレーザーの導入を予定している。

研究計画の概要

一般的なXAFSを手段とした研究のほかに、主とした研究としてXAFS全般の精密化(精密XAFS)、及び新しいXAFS領域の開拓と斬新なXAFS手段の開発により新たな学問領域の開拓を目指し、以下の研究を計画している。

- 1) XAFS in High Energy Region
- 2) Advanced XAFS
 - Development of modulation XAFS
 - Development of X-ray Raman XAFS
- 3) Fundamental Research of XAFS
- 4) XAFS in Dilute Systems and Other Applications

XAFSは、回折による方法に比べてさまざまな利点があり、現在各方面で幅広く構造回折の手段として用いられているが、その精度においては回折の方法に遥かに及ばなく、まだ細部に渡ってはいくつかの未解決の問題も抱えている。例えば、格子（分子）振動による結合距離の見掛け上の伸縮、内殻寿命（特に高エネルギー域で重要）、光電子の平均自由行程等の懸案事項が有る。上記1）と3）の内殻寿命の問題を系統的に調べていく計画である。2）の変調EXAFSでは、下記に述べる緩和励起状態や光励起反応での励起中間状態の局所構造の観察の他に、赤外パルスレーザーを用いてヒートパルスを作り、それにより局所的に試料温度の上昇によるXAFSスペクトルの変化より2～3桁精度の良い温度因子の測定を計画している。

2）の変調XAFSは、広い意味での光化学反応における緩和励起状態の構造を解き明かすことを、目的としている。光誘起化学反応等では、光励起後の緩和励起状態から反応が進むとされているが、緩和励起状態では、その電子配置が基底状態と異なる故に電子-核相互作用の結果、安定構造も異なる。そして、その安定構造の差異が反応素過程の鍵を握ると言われている。それ故、その緩和励起状態の構造を解き明かすことは、光化学反応等においては最重要な課題の一である。

変調法というのは、外部摂動（光、電場、磁場、圧力等）を交流的に加えることによって、系に生じる物理量の変化分だけを抽出する方法で、 10^{-4} 程度までの変化分を取出せる。ここでは、上に述べた基底状態と緩和励起状態の構造差異を、光（レーザー光）を断続的に照射してその変化分を抽出する。実験方法としては、励起状態（反応中間状態）に滞留している分子（原子）の数を稼ぎ、さらに、出来得る限り多くの物質に対応できるようにするために、励起光源には波長可変レーザーを採用し、そのレーザーの波長を対象となる物質の吸収帯の裾の辺りに合わせ、光チョッパーでそのレーザー光をチョップして、試料に照射する。これは、光励起による配位環境の変化分だけを交流信号として取りだし、ロックインアンプのよって高いS/N比で検出するためである。

2）のもう一つのテーマであるX線ラマンXAFSは、世界に先駆けて最初に日本で開発された手段であり、本年度のXAFS国際会議においてもトピックスとして取り上げられ現在世界的に注目されているものである。物理的にも興味ある対象である。

残念ながら、2）の変調XAFSとX線ラマンXAFSは、上述のように非常に重要な研究課題であるにもかかわらず当初計画（平成9年5月ごろまで）には入っていない。次の速い段階での整備を関係各方面と交渉中である。