

提出 2011 年 10 月 25 日

SPRING-8 利用者懇談会研究会(第 III 期)
「物質における高エネルギー X 線分光研究会」第 2 回会合 議事録

日時： 2011 年 10 月 21 日 (金), 13:30 ~ 17:00

場所： SPRING-8 普及棟会議室

- 議題： 1) 経過報告 寺澤倫孝 (兵庫県大)
2) 活動報告、寺澤倫孝 (兵庫県大)
3) 研究報告 (紹介) : 池田直 (岡山大)、林 直顕 (京都大)、西木直巳 (パナソニック)
4) 今後の研究会活動討論

出席者 (敬称略) : 寺澤(兵庫県大)、二宮(JASRI)、藤井(岡山大)、山下(兵庫県工技センター)、池田直(岡山大)、林 直顕(京都大)、西木直巳(パナソニック)、非会員 5 名

議事録

- 1) 経過報告 (寺澤) : 添付資料①に基き報告。
2) 活動報告 (寺澤) : BL14B1 における実施研究課題 2 件 (2010B、2011A) の実施結果について概要報告。添付資料①参照
3) 下記プログラム通りの研究報告 (紹介) が行われた :

研究報告 :

- 3-1. 林直顕 (京都大学学際融合教育研究推進センター)
「異常高原子価 Fe⁴⁺ を含むペロブスカイトに関する研究」
3-2. 池田直 (岡山大学大学院理学研究科)
「極性な電荷秩序をもつ鉄酸化物系の物性」
3-3. 西木直巳 (パナソニック(株)生産技術研究所)
「結晶性グラファイトの形状制御と開發現状」

講演された研究報告については資料原稿をまとめて公開することを予定している。

- 4) 今後の研究会活動について討論。

原研JAEA の好意によりビームラインBL14B1に蛍光 X 線分析用 2 結晶分光器を設置でき、研究基盤が整備できたため、Spring-8 利用研究を進めることができるようになった。原研ビームラインの利用申請はSpring-8 利用研究課題申請に先立って実施され、その審査を通った後、Spring-8 利用委員会に提出するという 2 段階の審査プロセスを受けることになる。そのため原研側との事前の打合せが重要であり、今後の利用研究推進の注意点である。研究会および学会活動として、(1) 第 2 回Spring-8 合同コンファレンス(平成 22 年度)

報告、(2) 日本物理学会秋季大会発表(2011/9/23)、(3) 第47回X線分析化学討論会発表2件(2011/10/28予定)、(4) 平成23年度日本放射光学会3件(2012/1/予定)、またSpring-8利用課題2011A-3615(JAEA/E05)実施報告書(添付資料②)を紹介した。

以上

「物質における高エネルギーX線分光研究会」

代表 寺澤 倫孝、副代表 伊藤 嘉昭

添付資料①

2011/10/21

2010/09/14

SPring-8 利用者懇談会第 III 期研究会

「物質における高エネルギー X 線分光研究会」 第 2 回会合

活動状況報告

[2010年]

- 02月08日: SPring-8 利用者懇談会利用幹事より第 III 期研究会募集のアナウンス。設置申請書の提出期限3月12日。
- 02月23日: 第 II 期研究会第 5 回会合開催。SPring-8 利用者懇談会第 III 期研究会募集への応募を決定。
- 03月05日: 研究会「物質における高エネルギーX線分光研究会」設置(継続)申請書を SPring-8 利用者懇談会本部へ提出。
- 04月08日: JAEA 米田安宏氏の好意により2結晶X線分光器の JAEA ビームライン BL14B1 への設置が了承される。8日~12日(5日間)分光器の移動および設置、位置調整、X線検出器機能検査。
- 04月22日: X線分光測定回路系調整。
- 05月10日: X線分光器動作総合試験。
- 06月06日: SPring-8 利用者懇談会会長(会長 佐々木聡、利用促進委員長 高原 淳、利用幹事 久保田佳基)より第 III 期研究会における本研究会「物質における高エネルギーX線分光研究会」の設置が SPring-8 評議委員会において承認された旨の通知があった。合計27研究会が承認された。
- 07月22日: JAEA/BL14B1(偏向電磁石ビームライン)にて2結晶波長分光器による FeK α 1, K α 2 分光測定に成功。K 吸収端近傍での同スペクトル変化のデータ取得(22日~25日; 5日間実験)
- 08月xx日: JAEA/2010B 研究課題1件採択。(研究代表者: 酒井千尋会員、課題: 二結晶蛍光X線分析装置によるソーダ石灰ガラスの Fe と S の価数分析、利用ビームライン: BL14B1)

(寺澤倫孝 記)

11月04日: 第2回 Spring-8 合同コンファレンス(4~5日)にて、活動報告: 伊藤嘉昭会員(講

演)「化学結合効果を見る高分解能2結晶分光器による研究」、(ポスター; 重点産業利用課題)「波長分散蛍光法による茶葉中の微量金属元素(Mn)の状態分析」、(ポスター; 活動報告)「物質における高エネルギーX線分光研究会」

[2011年]

02月07日: SPring-8 JAEA/BL14B1にて実験(7日~10日:4日間):申請課題実験 JAEA/2010B
研究代表者 酒井千尋会員、課題:「二結晶蛍光X線分析装置によるソーダ石灰ガラスの
FeとSの価数分析」

05月15日: JAEA/BL14B1 ビームラインビーム調整、及び二結晶蛍光X線分析装置(15日~18
日:4日間) JAEA 米田、理研二澤両氏の協力あり、多謝。
申請課題実験 JAEA/2011A—E05: 研究代表者 伊藤嘉昭会員、課題:「X線発光分光法
によるCo(コバルト)の吸収端評価」

07月21日: 二結晶蛍光X線分析装置および測定系調整(伊藤)

08月26日: 二結晶蛍光X線分析装置および測定系調整(伊藤、庄司)

10月12日: 二結晶蛍光X線分析装置および測定系調整(伊藤)

[補足] 学会活動報告等

- ・日本物理学会秋季大会(9月23日):「X線発光分光法を用いた吸収端評価」伊藤嘉昭
- ・X線分析化学討論会(予定:10月28日):「植物におけるFeのとりうる価数について」伊藤嘉昭、福島整 他
- ・X線分析化学討論会(予定:10月28日):「高分解能2結晶分光器を用いたFe K α 1,2 スペクトル」伊藤嘉昭、福島整 他
- ・日本放射光学会年回(予定:2012年1月):「Feにおける吸収端近傍での価数分析の試み Part I 植物におけるFe」伊藤嘉昭、福島整 他
- ・日本放射光学会年回(予定:2012年1月):「Feにおける吸収端近傍での価数分析の試み Part II Fe₃O₄におけるFe」福島整、藤井達生 他
- ・日本放射光学会年回(予定:2012年1月):「吸収端近傍におけるKレベル幅について--- Co K吸収端」伊藤嘉昭、栃尾達紀 他

(寺澤倫孝 記)

添付資料②

Spring-8 利用課題 2011A-3615(JAEA/E05)実施報告書

X線発光分光法によるCo(コバルト)の吸収端評価

Absorption edge evaluation of the Co (cobalt) using the X-ray emission spectroscopy

伊藤 嘉昭¹⁾、福島 整²⁾、栃尾 達紀³⁾、吉井 賢資⁴⁾、米田安宏⁴⁾、
蔭山 博之⁵⁾、藤井達生⁶⁾、寺澤 倫孝⁷⁾

Yoshiaki ITO Sei FUKUSHIMA Tatsunori TOCHIO Kenji YOSHII Yasuhiro YONEDA
Hiroyuki KAGEYAMA Tatsuo FUJII Mititaka TERASAWA

¹⁾京都大学 ²⁾物質材料研究機構 ³⁾神戸大学 ⁴⁾原子力開発機構 ⁵⁾産総研 ⁶⁾
岡山大学 ⁷⁾兵庫県立大学

(概要)

吸収端近傍のエネルギーで励起された蛍光 X 線スペクトルはそのプロファイルに変化が現われる。これは励起された内殻電子が得る運動エネルギーが小さいために、この電子がその後の内殻間に影響を与えるためである。特に価電子帯付近に空軌道がある場合、励起された内殻電子はこの空軌道へと励起され、その後の発光は共鳴発光として現われる。この共鳴発光は、第3世代の放射光施設の発展とともに共鳴非弾性 X 線分光 (RIXS) として利用され、バルクの電子状態を調べる有力な手段として研究が進められている。

一方で共鳴の起こらない蛍光成分に関してもやはり変化が現われる。これは内殻電子のフェルミ準位付近への励起に伴うものと解釈され、蛍光成分が高エネルギー側から欠けて行く形で現われる。これを非共鳴散乱と呼ぶ。吸収端近傍での閾値励起を行った場合、励起エネルギーを低くすると共に蛍光成分の形状が変化していき、やがて蛍光のピークがシフトし始める。蛍光のピークがシフトし始めるエネルギーは、フェルミ端から内殻準位までのエネルギーに相当するので、吸収端評価法の一つとして考えられる。

キーワード : X 線発光スペクトル、ラマン散乱 (非共鳴散乱)、RIXS、閾値励起、吸収端評価

1. 目的

X 線の原子による吸収において入射光子のエネルギーが軌道電子の一つに与えられて、この電子が放出されるいわゆる光電効果が生じ、吸収端より高エネルギー側に現われる XAFS が構造解析の1手法として多くの分野で用いられている。しかし小さな確率ではあるが、一つの光子を吸収することによって、2個またはそれ以上の電子が遷移する1光子・多電子遷移過程があり、希ガスでは Ar や Kr の K 吸収端の X 線吸収スペクトル上で小さな吸収端として見出されている。これに対して、発光スペクトルでは、 $[1s2p-2p^2]$ が関与する過程では、そのスペクトルは、 $K\alpha_{3,4}$ と命名されており、いわゆるサテライト線である。これらのスペクトルは、X 線吸収スペクトルでは、識別が困難である。近年、これらのサテライトの成因を調べるために第3世代の軌道放射光を用いて、閾値励起の実験が世界的に行われてきている。そこで、非常に重要なのが、これらの吸収端のエネルギー値である。現時点では、エネルギーの絶対測定は難しいので、規準となる吸収端のエネルギーからこれらのサテライトのエネルギーの立ち上がりを正確に見積もる必要がある。

そのため、我々は、原子における K 吸収端のエネルギー値を相対的であるにしても正確に求めることを行った。

2. 実験方法

今回の測定は、SPring-8BL14B1 に設置されている高分解能2結晶 X 線分光装置 (株式会社 日立製作所製) を用いて行われた。分光結晶は、Ge(111)を2枚用いた。検出器は Xe ガス封入型比例計数管を使用した。この検出器は TiK α スペクトルのエネルギーを境にして高エネルギー側では、従来の比例計数管よりも検出効率が良い。

Co $K\alpha_{1,2}$ スペクトルの 2θ 測定角度範囲は、 $33.53^\circ \sim 33.88^\circ$ である。ステップ角度は、 $0.001^\circ \sim 0.002^\circ$ である。ピーク強度が弱い時は、ステップ角度を粗くして測定時間を長くすることにした。

励起エネルギーは、次の通りである：7680, 7695, 7699, 7701, 7703, 7704, 7705, 7706, 7707, 7708, 7709, 7710, 7712, 7716, 7720, 7730, 7750, 7800eV である。これらのエネルギー値は、厚さ $4\mu\text{m}$ の Co フォイルを用いて透過法による X 線吸収スペクトルの測定から求めたものである。測定されたスペクトルは、吸収補正やスムージング等の補正は一切行っていない、観測データそのものである。なお、解析は 2 本の非対称 Lorentzian とバックグラウンドを用いて行った (図 1)。

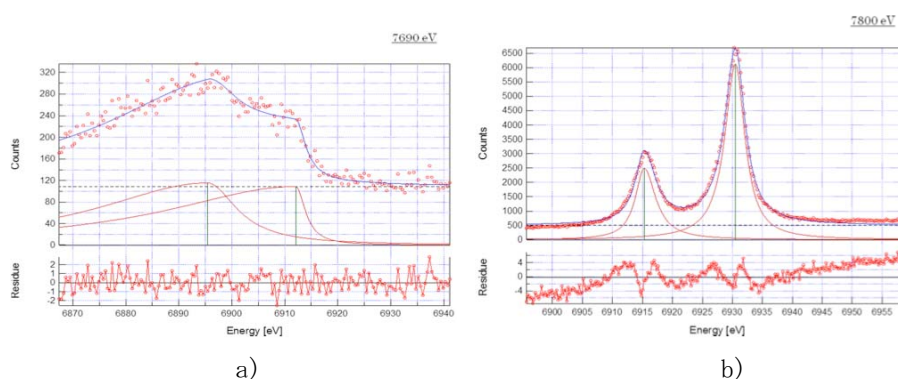


図 1. a) 励起エネルギーが、7690eV における Co $K\alpha_{1,2}$ スペクトル。明瞭にラマン領域になっている。フィッティングは、非対称 Lorentzian 2 本+バックグラウンドで行った。b) 励起エネルギーが 7800eV における Co $K\alpha_{1,2}$ スペクトル。明らかに蛍光領域のスペクトルであることが解る。フィッティングは、非対称 Lorentzian 2 本+バックグラウンドで行った。

3. 測定結果

各励起エネルギーの測定スペクトルを非対称 Lorentzian 2 本とバックグラウンドで解析を行い、 $K\alpha_{1,2}$ スペクトルのピーク位置をもとめた。励起エネルギーを横軸に、ピークエネルギー ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$) を縦軸にとったものを図 2 に示す。7703 eV の励起エネルギーの低いところではフィットした結果の非対称 Lorentzian のピーク位置がずれているように見える。逆にこの励起エネルギーよりも高いところで吸収端値までの間の非線形的なふくらみのある領域では、何か共鳴的な電子相関が起こっているのかもしれないが、今の所、その現象は明らかになっていない。そのため、それぞれ十分に蛍光領域とラマン領域における所を初期値として、最小自乗法で直線をもとめ、それらの交点を吸収端値と考えると、得られたエネルギー値は、7707.2 eV である。他の文献値との比較を表 1 に示す。

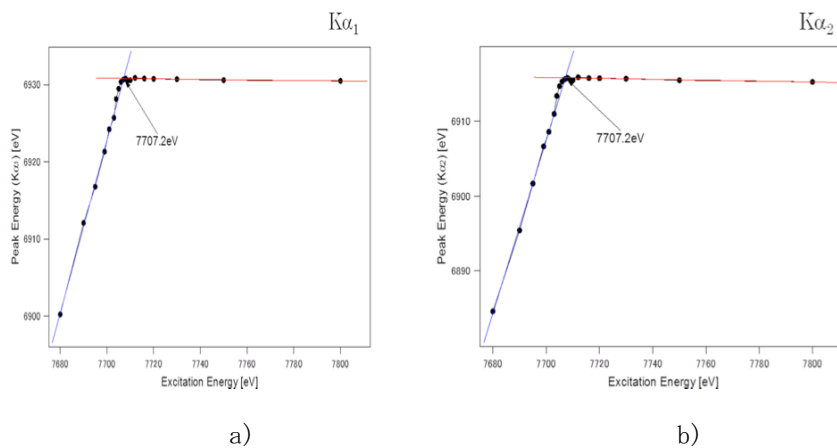


図2. 励起エネルギーに対する $\text{Co } K\alpha_{1,2}$ スペクトルのピーク位置の変化。十分に蛍光領域である所とラマン領域である所を初期値として最小自乗法で直線（図中の実線）をもとめ、その交点を求めた。a) $\text{Co } K\alpha_1$ スペクトル。b) $\text{Co } K\alpha_2$ スペクトル。

吸収端近傍のエネルギーで励起された蛍光 X 線スペクトルはそのプロファイルに変化が現われる。これは励起された内殻電子が得る運動エネルギーが小さいために、この電子がその後の内殻間に影響を与えるためである。特に価電子帯付近に空軌道がある場合、励起された内殻電子はこの空軌道へと励起され、その後の発光は共鳴発光として現われる。この共鳴発光は、第3世代の放射光施設の発展とともに共鳴非弾性 X 線分光 (RIXS) として利用され、バルクの電子状態を調べる有力な手段として研究が進められている。

表1. Co の K 吸収

$K\alpha_1$ (eV)	7707.2
$K\alpha_2$	7707.2
K edge ¹⁾	7708.9
Theory ²⁾	7724.26
Experiment ²⁾	7708.776

4. 結果と考察

励起エネルギーとスペクトルのピーク位置の関係をプロットしたものから通常の $K\alpha$ 輻射領域と Raman 領域が極めて明確に分かる。図 2 のラマン領域と蛍光領域の交点が閾値であるが、これは K 吸収端の位置でもあるはずである。通常、吸収端の位置は吸収スペクトルそのものから決定されるが、決め方に物理的な意味のある明確な定義が存在しないことを考えると、このアイデアは吸収端位置の明確かつ簡便な決定法を与えると共に吸収端位置に対する新たな物理的な定義を与えるものと考えられる。

5. 引用（参照）文献等

- [1] J. A. Bearden and A. F. Burr, Reevaluation of X-ray Atomic Energy Levels, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967).
- [2] R. D. Deslattes et al., X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 35 (2003).