

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 30 日現在

機関番号：32670

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350036

研究課題名(和文) 実験室用・高精度 X 線ラマン散乱分光器の開発

研究課題名(英文) Developments of laboratory-use high-accuracy X-ray spectrometer for measuring X-ray Raman scattering

研究代表者

林 久史 (Hayashi, Hisashi)

日本女子大学・理学部・教授

研究者番号：60250833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000 円、(間接経費) 4,620,000 円

研究成果の概要(和文)：X線ラマン散乱を、実験室で高精度測定できる分光器の開発を試みた。試作機を製作し、3年間にわたって調整・改良を続けた。調整過程において、試作機にエネルギー分散型分光ができる機能も付与した。また、分解能0.5 eV以下という、実験室分光器としては非常に高い分解能も実現できた。しかし、用いた分光結晶の反射率が想定以上に低く、X線ラマン散乱から内殻吸収微細構造を抽出するには至らなかった。そこで、試作機をX線ラマン散乱以外の微弱X線発光に活用したところ、SmやYbの蛍光X線スペクトルに新しいタイプの化学効果を見いだすことができた。

研究成果の概要(英文)：We tried to develop a high-performance X-ray spectrometer that enables us to measure X-ray Raman scattering spectra in laboratory. A prototype spectrometer was constructed, investigated, and updated over three years. In the tuning process, a solid state detector was introduced, making it possible to measure X-ray emission spectra both in wavelength-dispersion mode and energy-dispersion mode. The achieved energy resolution was markedly high, i.e., < 0.5 eV. In spite of these interesting properties of the spectrometer, it is still difficult to elucidate X-ray absorption fine structures from the measured X-ray Raman scattering spectra, mainly because of fairly low reflectivity of the analyzing crystals employed. Such difficulties forced us to apply the prototype spectrometer to the studies of other weak X-ray emission spectra. As a result, new chemical effects of L emissions of Sm and Yb were found.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：X線ラマン散乱 蛍光X線の化学効果 高分解能分光 XAFS X線分析 化学状態分析 コアロス

1. 研究開始当初の背景

(1) 背景 - EELS と X 線ラマン散乱 -

近年、多くの透過型電子顕微鏡(TEM)には電子分光器がとりつけられており、入射電子のエネルギー損失を測定する分光法: 電子線エネルギー損失分光法(EELS)は、かなり身近な試料評価法となっている。一般に EELS スペクトルでは、「ゼロロス」とよばれる弾性散乱ピークの低エネルギー側に、「プラズモンロス」とよばれる価電子励起によるピークが見られた後、内殻電子の励起エネルギーにあたる損失領域から「コアロス」とよばれる非対称なバンドが続く。コアロスは、内殻の吸収スペクトル(XAFS)と等価な情報を与え、試料の化学状態評価や元素マッピングに使われている。コアロスは、電子線の代わりに X 線を用いても観測でき、X 線分光分野では「X 線ラマン散乱」と呼ばれている(雑誌論文、図書)。

EELS によるコアロス測定に対し、X 線ラマン散乱法には、入射線も散乱線も X 線であるため、高真空が不要で窓材が使えるという長所がある。一方、最大の弱点は信号強度が弱いことである。このため、X 線ラマン散乱は放射光施設でしか測定されていない。しかしながら、放射光施設での実験は、試料の面でも時間の面でも様々な制約があるのは周知の通りである。このため、X 線ラマン散乱法は、「高圧などの特殊条件下にある試料用の、特殊な分析ツール」という位置づけが定着しつつあり、分析法としての存在感は、TEM-EELS に及ばないのが実情である。

研究史を振り返って見ると、X 線ラマン散乱を開拓した研究者の主な関心は、高圧などの極端条件よりも、「液体のように窓なしの真空中には置けないもの、薄膜にはならない多くの非晶体、反応ガス共存下の触媒」にあった(雑誌論文)。そして、これら「分析化学の主対象となりうる系」の X 線ラマン散乱を測定し、そこから軽元素の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を求め、構造情報を引き出すことが主な目的であった。上述の系が高真空中に設置しにくく、TEM-EELS の対象になりにくいという事情は今も変わらない。そこで原点回帰して、こうした系に対する実用的な分析法として X 線ラマン散乱を活用するには、どうしたらよいか。こう考えたのが、本研究のきっかけであった。

(2) 本研究の着想に至った経緯 - 実験室での X 線ラマン散乱測定の可能性 -

上の設問に対して我々がたどりついた解答は、「実験室で X 線ラマン散乱を測定できる装置を開発する」というものであった。基本的に同じ情報が得られ、かつ空間分解能では優れている TEM-EELS という技術がある以上、X 線ラマン散乱の魅力 - 存在価値は、試料の状態を選ばないという汎用性にある。その汎用性がもっとも活かされるのは、様々な形態の試料についてあれこれと試行錯誤

している現場(=実験室)であるのに、そこで直ちに測定できないことが X 線ラマン散乱の広い応用を妨げていると考えた。

そのような装置を開発するため、以下のことを考慮した。放射光が登場する前は否応なく、X 線ラマン散乱の測定は実験室で行わざるを得なかったわけであるが、少なくとも X 線源として封入管を使う限り、一般にはコアロスの立ち上がり測定するのが精一杯であった。ただし、X 線ラマン散乱の散乱断面積は、内殻の準位が浅い程、大きくなることもあり、封入管使用でも光学系を工夫することによって、Be1s のコアロスを、微細構造まで含めて分解能 6 eV で観測した例もあった(雑誌論文)。ここでは、円筒面湾曲させた非対称カットの結晶 2 枚をそれぞれモノクロメーターとアナライザーとして用い、位置敏感型比例計数管(PSPC)と組み合わせていた。

ところで、通常、実験室で使える最強の X 線源は回転対陰極型 X 線発生装置であるが、構造情報を得るためのプローブとして X 線ラマン散乱が再発見された時期が、ちょうど世界的な放射光の利用開始時期と重なったこともあって、回転対陰極型の装置を用いて X 線ラマン散乱を測定した試みはごく少ない(雑誌論文)。我々が調べた限り、田路と宇田川が LiF(400)の平板結晶と PSPC を組み合わせで行った、グラフィイト C1s のコアロスの予備的測定と、Papademitriou 等が Ge(220)の平板結晶とシンチレーションカウンターを組み合わせで行った、ホウ素 B1s のコアロスの試験測定の 2 例のみであった(雑誌論文)。

研究代表者は、放射光を用いて X 線ラマン散乱を測定した経験を有し(図書)。最近「共鳴 X 線非弾性散乱を用いた状態選別 XAFS 分光」(図書)等を通じて、放射光を利用した微弱 X 線測定を行ってきた。また並行して、実験室でも試験的な光学系を組み立て(雑誌論文)、ランタノイドの L 線の化学効果を探索してきた。そしてこれらの経験から、回転対陰極型 X 線発生装置が供給する特性 X 線の強度は、試料上では、第二世代(ベンディングマグネット)の放射光と同程度であり、これを現代の微弱 X 線検出技術と結びつければ、分解能 1~2 eV 程度で、実験室で X 線ラマン散乱を測定することは可能と考え、本研究の申請に至った。

(3) 国内外の関連する研究の中での研究の位置づけ

X 線ラマン散乱法は、現象自体の研究段階を終えて応用段階に入っており(雑誌論文)。第三世代とよばれる最新の放射光施設では、X 線ラマン散乱測定用のビームラインが整備されている(日本では、SPring-8 の台湾ビームライン BL12XU)。しかし(1)節に記した通り、その応用はあまり広がっていない。実験室で X 線ラマン散乱を測定し、分析に

用した例は、我々が知る限り、現在まで皆無である。その一方で、実験室における X 線ラマン散乱に対する関心自体は世界的に高まっており、申請時にはアメリカ・ワシントン大学で空港での荷物検査などへの応用について理論的検討がなされていた。このように、申請段階での本研究の分析化学的な独創性や社会的要請はかなり高いものであった。

2. 研究の目的

申請時における研究目的は、次の 2 点であった。

(1) 「研究の方法」で詳述する、実験室で X 線ラマン散乱が高精度で測定できる波長分散型 X 線分光器を開発すること。これを第一目標とした。

(2) 開発した分光器を用いて、ホウ素と炭素の単体について X 線ラマン散乱を測定し、分解能 1 ~ 2 eV で X 線吸収端近傍構造 (XANES) を得ること。これを第二目標とした。

3. 研究の方法

(1) 実験室用・高精度波長分散型分光器のデザイン

実験室における X 線ラマン散乱の高精度測定を目指した本研究では、微弱な発光 X 線スペクトルを高感度で低ノイズ、かつ高分解能で測定可能な、実験室仕様の高精度・波長分散型分光器を開発することが最大の眼目であった。この課題に対して、以下のように分光器をデザインした。

非対称カット Si(400)湾曲ヨハンソン結晶モノクロメーター

実験室で X 線ラマン散乱を計測するには、入射 X 線として特性 X 線を使うのは必須だが、それをなるべく大きな立体角でカバーしつつ、高分解能で単色化する必要があった。線集光している回転対陰極型の X 線源について、この条件は、非対称カットした湾曲ヨハンソン結晶による分光・集光により、最もよく満たされる。事前のレイトレースで検討した結果、非対称角 10°、曲率半径 450m の湾曲結晶をブラッグ角 30 ~ 50° で使うこととした。また、実験室の X 線ラマン散乱測定では、電源電圧を上げて入射光強度を確保することも不可欠なので、なるべく高次反射をしない結晶の使用が望ましかった。以上のことから、線源は CuK α_1 とし、これを非対称角 10°、曲率半径 450mm の湾曲ヨハンソン Si(400) 結晶 (200)、(600) 等による反射が禁制) を、ブラッグ角 34.5° で用いて単色化することとした。

2 系列の球面湾曲結晶分光システム

微弱な X 線発光を高分解能かつ高感度で測定するために、現在の放射光施設では、複数枚の球面湾曲結晶をアナライザーとして用いている (雑誌論文、図書)。さらに低ノイズ化したい場合は、それぞれの結晶に半

導体検出器を組み合わせ、電気的なノイズカットも併用する。本研究でもそうした手法を採用し、2 枚の球面湾曲結晶を 2 つの Si-PIN 検出器と組み合わせることとした。球面湾曲 Ge(444) 結晶をブラッグ角 71° から 81.5° まで用いることで、エネルギー損失 0eV (弾性散乱) ~ 350eV までカバーできるようにした。これはホウ素と炭素の XANES をカバーするのに十分なエネルギー範囲であった。発光源が線状なので、球面湾曲結晶を用いても点集光はできないが、円筒面湾曲結晶を用いて縦方向を完全に発散させるよりはよい。複数枚の球面湾曲結晶を使用することは、80 年代の実験室ラマン測定では行われなかったもので、これによる感度向上を期待した。

X 線ラマン散乱には、価電子励起に伴う散乱 (コンプトン散乱、EELS では「プラズモンロス」との重畳という問題もある。こうした重畳をさけるには、なるべく散乱角を小さくし、コンプトン散乱を低エネルギー損失領域に集めるのが有効である。その一方で、散乱角の減少は X 線ラマン散乱の強度減少も伴う (雑誌論文)。妥協点として、散乱角として 40° を選択し、角度をこれで固定することにした。

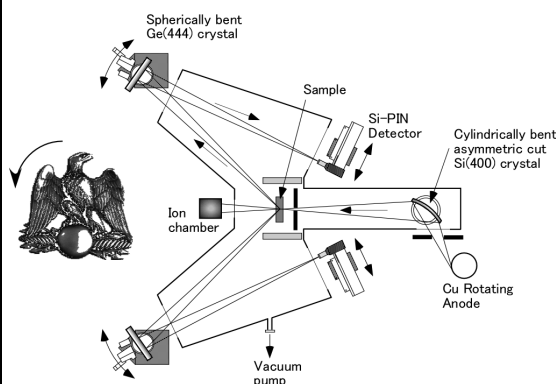


図 1 実験室用・高精度波長分散型分光器

こうしてデザインした分光器の概念図を図 1 に示す。分光器を 90° 回転すると、全体の形状が鷲を連想させたので、開発段階では「イーグル」とも仮称した。

(2) X 線散乱スペクトルの試験測定

(1) 節でデザインした分光器の製作をすめながら、分光器の主要 2 要素 - モノクロメーターとアナライザー - の性能を個別にチェックした。

モノクロメーターからの励起 X 線のチェック

図 1 に示した、銅回転対陰極型 X 線発生装置と Si(400)モノクロメーターの組み合わせによって生成される励起用 X 線 (CuK α) のスペックを検討するため、以下の実験を行った。モノクロメーター部分が一通り製作できた時点で、当時使用していた Pattison 型の分

光器と接続して、窒化ホウ素(BN)粉末のホウ素からのX線ラマン散乱スペクトルを試験的に測定した。この試験測定におけるエネルギー分解能は約 5 eV であった。

アナライザーの分解能チェック

2 系列のアナライザー部分ができた時点で、このシステムを SPring-8 のビームライン BL39XU に持ち込み、このビームラインが供給する入射ビームを SmS で弾性散乱させ、球面湾曲 Ge(444)結晶を約 80° のブラッグ角で用いたときのエネルギー分解能を見積もった。

X 線ラマン散乱スペクトルの試験測定

予備測定が完了した後、日本女子大学の林研究室で両者を統合し、強度と分解能の妥協点をはかりながら、いくつかの標準試料の X 線散乱スペクトル(X 線ラマン散乱を含む)を測定した。試料としては、BN、グラファイト(C)、フッ化リチウム(LiF)を用いた。

試料からの発光スペクトルのエネルギー分散型測定

後の「研究成果」で報告するように、この結果として得られた信号強度は、想定以上に弱かった。そこで、試料からの発光 X 線が、デザインされた方向に放出されていることを確認するため、試料まわりに半導体検出器を設置し、分解能 200 eV でエネルギー分散型測定を実施した。これによって、この分光器は波長分散型分光とエネルギー分散型分光の両方が同時に実行できるようになったので、この性質を生かした蛍光 X 線測定も試験的に試みた(学会発表、)。

(3) ランタノイドの L 線発光スペクトルの化学効果の検討

試験測定において X 線ラマン散乱の信号強度が弱かったことから、分光器の最適化のかたわら、開発した分光器の他方面への活用も模索した。具体的には、実験室(雑誌論文)と放射光利用(雑誌論文、)の両面から、X 線ラマン散乱と類似の微弱発光現象である、ランタノイドの L 発光を高分解能測定した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

X 線散乱スペクトルの試験測定

図 2 に、(2)の の実験結果 - モノクロメーターで単色化した CuK α による BN の X 線散乱スペクトル - を示す。参考のため、図 2 の挿入図には、この測定に用いたセットアップの模式図も示した。図 2 より、弾性散乱だけでなく、コンプトン散乱や、目的のラマン散乱の立ち上がりも(統計精度は悪いが)観測できているのがわかる。この結果は、今後の実験室ラマン散乱測定に希望をもたせるものであった。

図 3 上に、(2)の の実験結果 - SPring-8 で測定した SmS の弾性散乱スペクトル - を示

す。弾性散乱ピークのカウンtrateは 6000 cps を超え、線幅は 0.5 eV 以下であった。この実験より、開発した分光器は 0.5 eV 以下という、非常に高い分解能を実現していることがわかった。

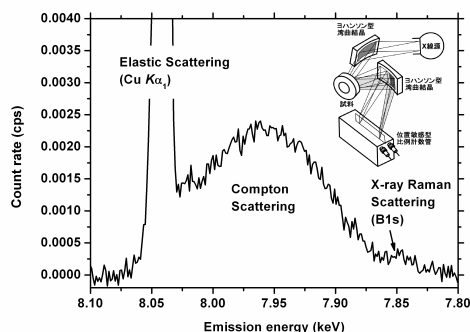


図 2 モノクロメーターの性能評価のため、挿入図に示した試験的セットアップで測定した BN 粉末の X 線散乱スペクトル。B のラマン散乱の立ち上がりが見られる。(雑誌論文)

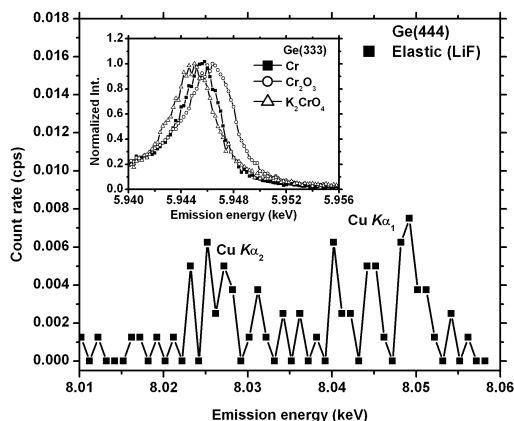
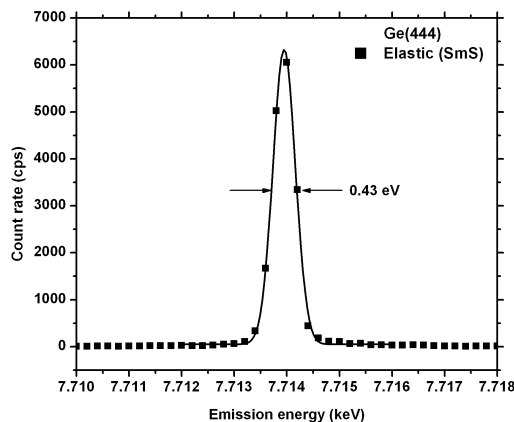


図 3 (上) SPring-8 のビームライン BL39XU で測定した SmS の弾性散乱スペクトル。(下) 実験室で測定した LiF 粉末の弾性散乱スペクトル。(雑誌論文) 挿入図は同じ条件で測定した CrK β スペクトル。(雑誌論文)

図 3 下に、(2)の の実験結果の一部 - 実験

室で測定したLiFの弾性散乱スペクトル - を示す。残念ながら、ここでは信号強度があまりに弱いので、CuK α_1 とCuK α_2 の弾性散乱線の片鱗しか見えていない。X線ラマン散乱は、これらの弾性散乱よりさらにおよそ2桁弱いので、観測はかなり厳しいことがわかる。ただし、同じ設置条件でGe(333)反射を利用すれば、Cr化合物からのCrK $\beta_{1,3}$ 線が有意な強度で測定できた。そして、図3下の挿入図に示したように、高分解能を活かした化学シフトも明瞭に観測されたので、この分光器を蛍光X線を用いた化学状態分析に応用できることもわかった。

図3下の結果は、今回用いた分光結晶、ひいては分光システムは、分解能が非常に高い反面、反射率が低い(=通常の蛍光X線測定には十分だが、X線ラマン散乱測定には不十分)ことを示唆している。3年にわたり、モノクロメーターやアナライザーについて様々な最適化を試みたが、大きな強度の改善は見られなかった。図1と類似デザインの分光器によるX線ラマン散乱の測定は、実験室や屋外、さらには空港での荷物検査への応用が期待されたが(雑誌論文)、残念ながら、実現は困難そうである。

ランタノイドのL線の化学効果

図4に、図1の分光器のプロトタイプを用いて測定した、BaF $_2$ のL γ 領域のスペクトルを電子遷移のダイヤグラムとともに示す。L γ_2 ~L γ_4 の主線と、ひとつのサテライトが見えている。この結果から、述べたように、本研究で開発した分光器は、蛍光X線のプロファイル解析(ひいては化学効果の解析)には十分有用なことがわかる。

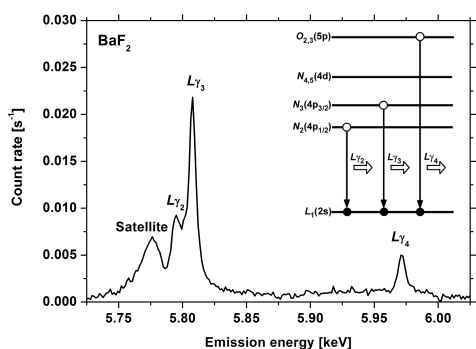


図4 BaF $_2$ のL γ スペクトル。挿入図は各主線の電子遷移のダイヤグラム(雑誌論文)

図5と図6に、開発した分光器の分光部分をSPring-8に持ち込んで高分解能測定したSmとYbの様々な化合物からのL γ_4 スペクトルをそれぞれ示す。両者のスペクトルは、ともにランタノイドの酸化数に応じて、ピーク構造がシフトしている。たとえば、図5ではSmの酸化数が2.65であるSmB $_6$ のピーク位置はSm2価のSmSと3価のSmF $_3$ 、Sm $_2$ O $_3$ の間にある。実際、SmB $_6$ のスペクトルは、

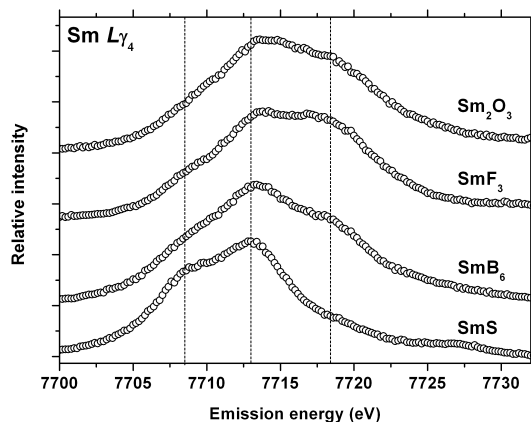


図5 様々なSm化合物のSmL γ_4 スペクトル(雑誌論文)

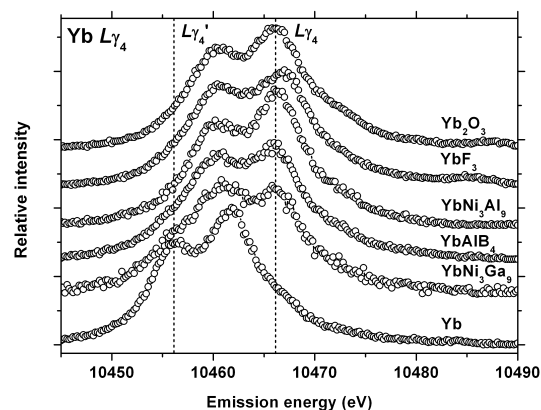


図6 様々なYb化合物のYbL γ_4 スペクトル(雑誌論文)

2価と3価のプロファイルのたしあわせで、よく再現できた(雑誌論文)。類似の傾向は図6のYbの結果にも見られた(雑誌論文)。本研究で見いだされた、これらの新しいタイプの化学効果は、ランタノイド材料の価数決定に有用であり、今後のさらなる展開が望まれる。

(2)成果のインパクト

上記の成果のうち、当初の目的だった実験室での高精度なX線ラマン散乱観測は果たせなかったものの、「現在の技術水準では、実験室での測定は困難」なことがはっきりしたのは、一定の成果と思う。X線ラマン散乱は、放射光での成功のため、やや過剰に期待され気味だったが、本研究により、行き過ぎた期待は沈静化すると思われる。一方、もうひとつの成果である「ランタノイドのL線における新しい化学効果の発見」は、分析化学に大きな波紋を広げつつある。実際、図書は、この発見が注目されて、海外の出版社から英語での執筆を依頼されたものである。

(3)今後の展望

実験室でのX線ラマン散乱観測という難題に3年間にわたってトライしつづけた結果、図1の分光器は、ハード・ソフト両面で、非

常に洗練されたものになっている。今後は主に、これまで成果があがった「新しい蛍光 X 線の化学効果の探索」に拡張利用していきたい。また、本研究で研究代表者が蓄積したノウハウは、アカデミックな世界よりむしろ産業界で注目され、現在、トヨタ中央研究所との共同研究の話が進展中である。こうした産学連携を通じて、本研究の成果をこれから社会に還元していきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

林久史、金井典子、竹原由貴、大平香奈、山下結里、ランタン近傍元素 (I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd) の $L\gamma$ スペクトル、X 線分析の進歩、査読有、43 巻、2012 年、249 - 266

H. Hayashi, N. Kanai, N. Kawamura, M. Mizumaki, K. Imura, N. K. Sato, H. S. Suzuki, F. Iga, New method for determining the valence of lanthanide compounds: $L\gamma_4$ emission spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 査読有、28 巻、2013 年、373 - 378

H. Hayashi, N. Kanai, N. Kawamura, Y. H. Matsuda, K. Kuga, S. Nakatsuji, T. Yamashita, S. Ohara, Chemical effects of high-resolution $YbL\gamma_4$ emission spectra: a possible probe for chemical analysis, *X-Ray Spectrom.*, 査読有、42 巻、2013 年、450 - 455

林久史、X 線ラマン散乱の 90 年 - その過去、現在、未来 -、X 線分析の進歩、45 巻、2014 年、11 - 25

H. Hayashi, Chemical effects of $L\gamma_4$ spectra, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 査読有、2014 年 印刷中

〔学会発表〕(計 8 件)

大平香奈、竹原由貴、金井典子、林久史、重元素 (I, Cs, Ba, Ce, Pr, Nd) の $L\gamma$ スペクトル、第 47 回 X 線分析討論会、2011 年 10 月 28 日、九州大学・創立 50 周年記念講堂

林久史、金井典子、河村直己、水牧仁一朗、井村敬一郎、佐藤憲昭、鈴木博之、伊賀文俊、 $L\gamma_4$ 発光 - 価数揺動物質の価数を決める新しいプローブ -、第 15 回 XAFS 討論会、2012 年 9 月 10 日 ~ 12 日、白兔会館・鳥取市

N. Kanai, H. Hayashi, N. Kawamura, M. Mizumaki, Y. H. Matsuda, K. Kuga, S. Nakatsuji, Lifetime-broadening-suppressed XANES of β - $YbAlB_4$ deduced from $Yb L\alpha_{1,2}$ resonant inelastic X-ray scattering spectra, 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, 2012 年 7 月 22 日 ~ 28 日、Beijing, China

金井典子、林久史、河村直己、水牧仁一朗、井村敬一郎、佐藤憲昭、鈴木博之、伊賀文俊、 $SmL\gamma_4$ 線による SmB_6 の価数決定、第 48 回 X 線分析討論会、2012 年 10 月 31 日 ~ 11 月 2 日、名古屋大学・野依記念学術交流館

北爪愛子、杉江麻理奈、久保沙綾、久保田慧、林久史、時間分解 X 線イメージングで追う、水生植物中に蓄積された金属元素の挙動、第 48 回 X 線分析討論会、2012 年 10 月 31 日 ~ 11 月 2 日、名古屋大学・野依記念学術交流館

山本みちな、中島千尋、林彩華、林久史、時間分解 X 線イメージングで追う、ゲル中の結晶成長のダイナミクス、第 48 回 X 線分析討論会、2012 年 10 月 31 日 ~ 11 月 2 日、名古屋大学・野依記念学術交流館

H. Hayashi, Chemical effects of $L\gamma_4$ emission spectra, 38th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2013), 2013 年 7 月 13 日 ~ 17 日、Hefei, China

山本みちな、林久史、金属イオンの拡散と反応の湿潤ゲルを用いた「スローモーション」XRF 分析、第 49 回 X 線分析討論会及び第 15 回全反射蛍光 X 線分析法国際会議、2013 年 9 月 23 日 ~ 27 日、大阪市立大学・杉本キャンパス

〔図書〕(計 1 件)

H. Hayashi, Chemical Effects in Hard X-ray Photon-In Photon-Out Spectra in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers 編、査読有、2014 年、John Wiley, Chichester. DOI: 10.1002/9780470027318.a9389

〔その他〕

ホームページ等

<http://mcm-www.jwu.ac.jp/~hayashih>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林久史 (HAYASHI HISASHI)

日本女子大学・理学部・教授

研究者番号：60250833

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし