

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 12 日現在

機関番号：84502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655023

研究課題名（和文）軟 X 線分光法を大気圧環境下で利用するための、新しい検出システムの開発

研究課題名（英文）Development of a novel soft X-ray absorption spectroscopy setup under the normal atmospheric pressure condition.

研究代表者

為則雄祐 (TAMENORI YUSUKE)

財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：10360819

研究成果の概要（和文）：X 線を利用した従来の分析手法は、主に 4 keV を超える高い X 線を利用してきた。一方で、軽元素の K 殻励起エネルギーに対応する軟 X 線は、大気中をもほとんど透過できないことから、その利用は高真空下に制限されてきた。本研究では、2keV 以下の軟 X 線を大気圧環境下での吸収分光分析に応用することを目指して、大気圧環境下での軟 X 線吸収強度検出法の開発を行った。結果、転換電子収量法が非常に有用であることを確認するとともに、水和物の電子状態を軟 X 線分光法によって直接観察することに成功した。

研究成果の概要（英文）：So far, the application of soft X-ray analysis is highly restricted. Since soft X-rays below 2.0 keV are fairly absorbed in atmospheric air, the standard procedure in a soft X-ray analysis is to install all equipment necessary for experiments inside the high-vacuum chamber. In the present research, we have developed “the ambient pressure soft X-ray photoabsorption spectroscopy” for the observation of electronic and structural properties of matters under the normal atmospheric pressure condition. We have successfully indicated the capabilities of the XAS analysis under the more real environment, and the unique power of this technique to probe significant aspect of chemical reactions.

交付決定額

(金額単位：円)

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2010 年度 | 1,700,000 | 0       | 1,700,000 |
| 2011 年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 2,400,000 | 210,000 | 2,610,000 |

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：軟 X 線、大気圧、XAFS、蛍光収量法、転換電子収量法

## 1. 研究開始当初の背景

分析化学の分野では、X 線を利用した多彩な分析手法が活用されている。ところが、それらは主に 4 keV を超える硬 X 線を利用する。

C,N,O,Si,P,S といった軽元素の K 殻励起エネルギーに対応する軟 X 線は物質に対する透過力が弱く、大気中をも透過できないことから、その利用は超高真空下に限定されてきた。

その結果、測定対象は大幅に制限され、軟X線の利用は一部の基礎科学的な研究に留まっている。

しかしながら、透過率の低さは物質との強い相互作用の裏返しでもある。軟X線領域には軽元素のK殻や、金属元素のL・M殻吸収端が密集して存在する。さらに、X線励起は元素選択性を有するため、これらの元素を共鳴励起できる軟X線は、軽元素を含む物質の化学・電子状態観測手段として大きな可能性を秘めている。

## 2. 研究の目的

申請者はこれまでに、超音速分子線を開発した経験を活かして、小型差動排気装置の開発を行ってきた[1]。真空窓を使用せず、差動排気を用いることで、軟X線透過率が高い大気圧ヘリウム環境下に0.3keV以下の軟X線まで導き出すことに成功している。本研究では、この技術をさらに発展させ、軟X線吸収分光法を“大気圧環境下にある実材料”の分析手法として展開することを目的として、以下の研究開発を実施した。

(1) 電子収量法・蛍光収量法利用した、大気圧条件下で利用可能な軟X線吸収測定装置を開発する。

(2) 大気圧環境下で、水和したシリカゲル中の塩化コバルトの軟X線吸収分光測定を行い、水和試料の電子状態を軟X線分光によって直接観察する。

多孔質構造を持つシリカゲルは高い吸水性を有する。吸水した試料を真空中に導入すると乾燥・脱水が起こるため、従来、軟X線を用いた分光測定によって、このような試料の電子状態を分析することは極めて困難であった。本研究では、これまで軟X線測定対象として制限されてきた吸水状態にある試料の電子状態を、軟X線によって初めて観察することに挑戦した。

## 3. 研究の方法

研究は大型放射光施設Spring-8/BL27SUで実施した。アンジュレータ光源で発生した軟X線は、回折格子型分光器によって単色化された後、トロイダル鏡によって試料位置に集光した。本研究課題で開発される軟X線吸収測定装置は、ビームラインの最下流に設置した。また、その直前には差動排気装置を配備し、

大気圧ヘリウム充填された測定槽とビームラインは真空窓を用いることなく直接接続した(図1)。

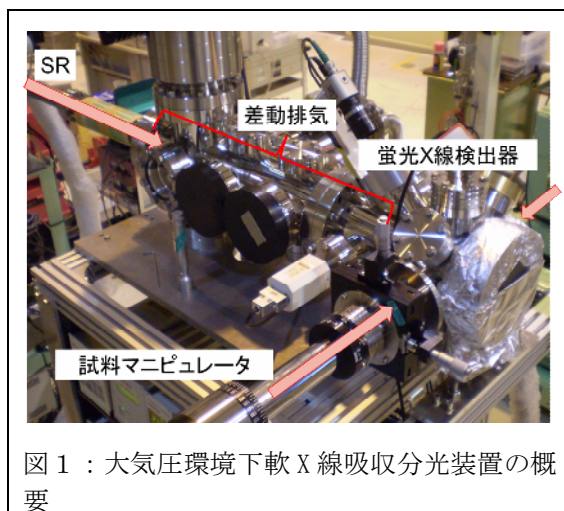


図1：大気圧環境下軟X線吸収分光装置の概要

本研究では、転換電子収量法・全電子収量法・蛍光収量法を用いることで、大気圧環境下軟X線吸収分光測定を行うことを試みた。全電子・転換電子収量測定においては、試料全面に配置した金属アノード(0~±500V)によって、試料から放出されるオージェ電子あるいは光電子を検出した。光路中で生じる電子やイオン信号によるバックグラウンドを低減するために、検出器にはシールドを付加した。また、試料ホルダに0~±100Vの電圧を印可することで、試料ホルダをアノードとして利用した試料電流法による電子流量測定法についても測定を行った。

蛍光収量法では、大気圧ヘリウム環境下でも動作可能なSi PINフォトダイオード(IRD社製:AXUV-100)を用いて蛍光X線を検出した。その際、可視光の混入を除去するために検出器全面には150nmのアルミニウムを蒸着したものを使用した。

測定では、絶縁物の電子収量測定評価ではデマルケスト(Al2O3・Cr2O3)板を使用した。また、水和物の測定においては、インジケータとしてCaCl<sub>2</sub>が混入されたシリカゲル(博洋社製)を使用した。試料はいずれもアルミニウム製の試料ホルダ上に導電性両面テープで固定することで測定容器に導入した。

## 4. 研究成果

### (1) 大気圧環境下での電子収量測定法評価

真空環境下で電子収量法を用いた場合、絶

緑物試料はチャージアップの影響により吸収スペクトルを得ることができない。しかしながら、大気圧環境下では雰囲気ガスのイオン化によって生じる電子やイオンが、試料表面上に蓄積した電荷を中和するため、絶縁物でも電子収量法が適応できる。このことは、硬X線領域での測定において知られている[2]。同様の測定手法を大気圧環境下における軟X線吸収分光測定においても適応可能かどうか、まずは試験測定を行った。

最初に、バイアス電圧を印可した金属アノード製の検出器を試料前面に配置し、外部に放出された電子・イオンを検出することで吸収スペクトルを測定することを試みた。しかしながら、この方法では優位な吸収信号を得ることができなかつた。軟X線領域の光で放出される光電子はエネルギーが数100eV程度であるため、ヘリウム雰囲気との相互作用が強い。したがって、大気圧ヘリウム層を通過して、検出器まで到達する信号数が少なかったものと考えられる。

一方で、試料ホルダをアノードとした試料電流法では、導電性・絶縁性の両試料に対して軟X線吸収スペクトルを得ることができた。その際、バイアス電圧は数十ボルト程度で十分であり、アノードのバイアス電圧の極性はプラス/マイナスどちらでもほぼ類似のスペクトルを得ることができた。プラスバイアスの場合は電子を、マイナスバイアスの場合は放出された光電子やオージェ電子と雰囲気ヘリウムの衝突による二次イオン化によって生成されたヘリウムイオンを、それぞれ検知していると予想される(転換電子収量法)。

図2に試料電流法ならびに蛍光収量法を用いて測定したデマルケストのAl-K殻励起領域における軟X線吸収スペクトルを示す。高真空中では帯電によって絶縁物試料の電子流量測定はできないが、大気圧環境下で測定を行う事によって帯電が中和され、電子収量測定を用いた吸収測定が可能となっている。また、蛍光収量測定に見られるような自己吸収の影響も見られない。この本研究により、フォトダイオードを用いた蛍光収量法と試料電流法を組み合わせることにより、絶縁物を含む広範な試料に対して表面とバルクの電子状態を、大気圧ならびに低真空環境下で同時に観察可能であることが確認された。

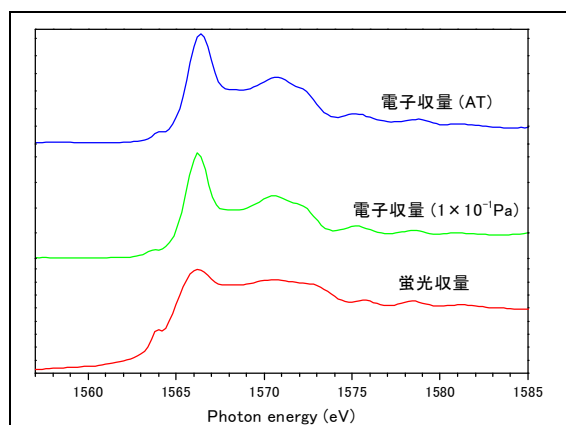


図2：大気圧(青)、スクロールポンプ真空中(緑)で測定した転換電子収量スペクトルと蛍光収量法(赤)で測定したデータの比較。蛍光収量法では、自己吸収の影響で1566eV付近のメインピーク強度が低下しているが、電子収量法では帯電の影響が緩和されるとともに自己吸収の影響も無くなり、メインピークが明瞭に観測されている。

また、試料環境を大気圧まで圧力を高くせずとも、スクロールポンプで到達可能な中真空程度(～1Pa)まで試料環境の圧力を高くすることで、絶縁物試料に対しても、帯電の影響が無いスペクトルを得ることができた(図2：緑)。この結果は、軟X線領域では電子緩和確率が高いために多くのオージェ電子が放出されること、ならびに試料周辺を取り巻くヘリウムや残留気体のイオン化確率が高くなるために、僅かなバイアスを試料ホルダに印加するだけで二次イオンを効率よく生成・補修できるためであると考えられる。ただし、大気圧ヘリウム環境下で測定した電子収量法は、中真空条件で測定したスペクトルと比較して、若干のピーク強度減少が確認された。この結果は、高い圧力条件下では電子収量法も自己吸収の影響を受けることを示している。放出された蛍光X線の吸収による二次イオン生成効率が高い圧力条件下で増加しているなどの原因が考えられるが、詳細についてはさらに検討が必要である。

これら一連の研究により、清浄表面の分析を行う場合や、酸素・窒素といった残留気体の影響を受けやすい試料や測定など、超高真空下での実験を必須とする場合を除いて、スクロールポンプで到達可能な中真空程度で実験を行うことにより、絶縁物試料も含めた幅広い試料に対して、簡便に軟X線吸収分光測定が可能であることが確認された。

## (2) 水和試料の電子状態観察

次に、色標示薬として塩化コバルト( $\text{CoCl}_2$ )を含有したシリカゲルを対象とし、コバルトの  $L_{23}$  吸収端において吸収分光測定を行った。塩化コバルト結晶は、無水状態では鮮やかな青色、水和状態ではピンク色を示す。したがって、試料の乾燥・給水状態は、試料の色で識別することができる。

図3に、無水物ならびに水和錯体の吸収スペクトルを示す。上段は、真空中で試料を1日放置した後に測定した、塩化コバルトの NEXAFS スペクトルである(青)。試料は、鮮やかな青色を呈しており、無水状態( $\text{CoCl}_2$ )であることが確認できる。無水状態では、塩化コバルトは2価の価数を持ち、八面体構造( $O_h$ 対称性)をとることが知られている。本測定でも同様の原子価・結晶構造を持つ酸化コバルト(II)などと良く類似した吸収スペクトルが得られており、過去の報告と整合した結果が得られた[3]。

下段は、大気圧環境下で測定した、吸水した状態の塩化コバルト( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )の吸収スペクトルである(赤)。測定においては、水試料の乾燥を防ぐために水を混ぜたヘリウムガスを測定槽に導入することで吸収スペクトルを得た。水和状態にある試料の測定では、無水状態にある試料と比較して、XANES スペクトルに大きな変化が見られる。過去のX線回折実験により、水和した塩化コバルト結晶は、 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の構造をとり、 $D_{4h}$ の対称性を持つ事が報告されている[4]。残りの2つの水分子は、 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の外側で水素結合により配置していると言われている。そこで、CTM4XASコード[5]を用いて、水和した塩化コバルトが  $D_{4h}$  対称性を持つと仮定したスペクトル解析を行った。計算の結果を図4に示す。図には、無水状態の試料について得られたスペクトルの解析結果についても合わせて示している。計算の結果、 $10Dp/dt/ds$ のパラメータを、それぞれ 1.25eV, 0.7eV, 0.9eV と過程することで、実験結果を良く再現できた。これらの解析の結果、水和した試料ではコバルトに4つの水分子が配位し、 $D_{4h}$ 対称性へと変化していることが確認された。

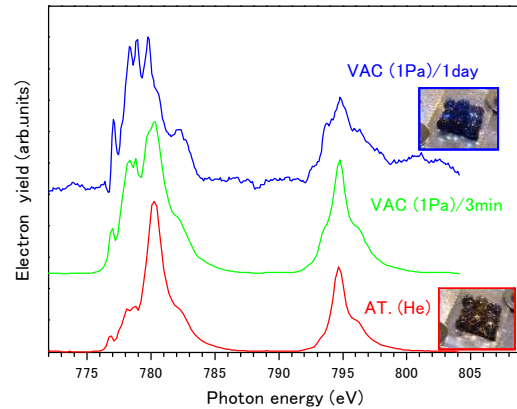


図3：(赤) 大気圧環境で吸水した状態、(緑) 低真空下で3分間乾燥した状態、(青) 真空中で1日放置した後に測定した、シリカゲル中の塩化コバルト(II)の NEXAFS スペクトル。乾燥に伴ってスペクトルが変化している。吸着した水が脱水することで、塩化コバルトが無水物へと変化していると考えられる。

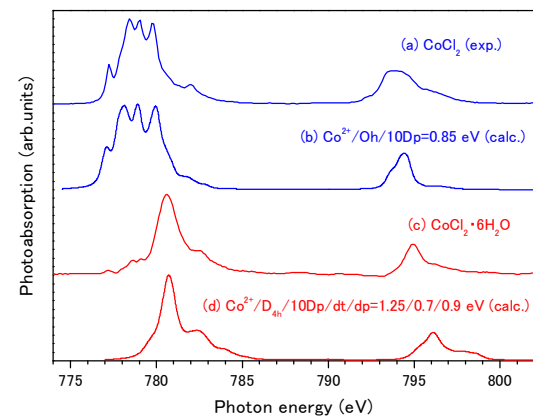


図4：実験および CTM4XAS コードを用いたスペクトル計算によって得られた、 $\text{CoCl}_2$  (青)ならびに  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の  $L_{23}$  吸収端における軟 X 線吸収スペクトル。

また、水和試料の測定終了後、ヘリウムの導入を停止した後3分間が経過した際に測定したスペクトルを中段に示す(図3:緑)。得られたスペクトルは、水和状態と乾燥状態のスペクトルの和となっており、ヘリウム導入を停止したことによって試料が次第に乾燥し、コバルトの化学状態が変化していることが分かる。この測定により、水環境下にある試料において反応が進行している途中段階を、軟 X 線吸収分光法により捉えることに成功した。本課題によって実施した一連の研究により、軟 X 線吸収分光法を大気圧環境下でも利用可能であることが実証され、今後は触媒化学・生体試料などへと広く応用利用を展開してゆく道筋をつけることができた。

## 文献

- [1] Y. Tamenori, J. Synchrotron Rad., 17, 243-249 (2010),
- [2] 柳瀬悦也、他、応用物理、65 巻 1267-1270 (1996 年)
- [3] F M F de Groot et al., J. Phys. Condens. Matter 5, 2277-2288 (1993)
- [4] K. Waizumi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn, 63, 3426-3466 (1990)
- [5] E. Stavitski, Micron, 41, 687-694 (2010)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

なし

[学会発表] (計 4 件)

- ① 為則雄祐、2keV 以下の軟X線領域における、大気圧環境下軟X線吸収分光測定法の開発、第5回分子科学討論会、2011年9月22日、札幌
- ② 為則雄祐、2keV以下の軟X線領域における、転換電子収量法を用いた大気圧軟X線吸収分光測定、第23回放射光学会年会・合同シンポジウム、2011年1月9日、つくば
- ③ 為則雄祐、軟X線吸収分光法の最前線 - 実環境における高分解能・高感度・局所分析を目指して -、2010年度日本地球化学会年会、2010年9月7日、熊谷
- ④ 為則雄祐、SPring-8-BL27SU での軟X線吸収分光測定の現状、第13回 XAFS 討論会、2010年9月4日、草津

[その他]

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

為則 雄祐 (TAMENORI YUSUKE)  
財団法人高輝度光科学研究センター・  
利用研究促進部門・副主幹研究員  
研究者番号：10360819

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：