

## K $\beta$ 線を用いた蛍光 XAFS 測定の検討

○岡島敏浩<sup>1</sup>, 瀬戸山寛之<sup>1</sup>, M. Brancewicz<sup>2</sup>, 河本正秀<sup>1</sup>, 櫻井吉晴<sup>3</sup>

<sup>1</sup>九州シンクロトロン光研究センター, <sup>2</sup>ビヤウストク大, <sup>3</sup>JASRI/SPring-8

物質に X 線を照射すると物質表面から蛍光 X 線が放出される。この蛍光 X 線の強度が X 線の吸収強度に比例することを利用して XAFS スペクトルの測定を行うことができる。この手法が蛍光 XAFS 法である。蛍光 XAFS 法は、試料中に含まれる測定対象とする元素の濃度が極端に低い場合や薄膜試料の場合など、透過法での測定が困難な場合に威力を発揮する。蛍光 XAFS 法に使用される検出器として X 線のエネルギーを分別することが可能な SDD (シリコンドリフト検出器) が、取扱いが容易でエネルギー分解能が高いなどの理由から、最近良く用いられている。物質表面から放出される蛍光 X 線には K $\alpha$ 線や K $\beta$ 線、さらには弾性散乱や非弾性散乱が含まれている。SDD ではこれらの蛍光 X 線を区別して測定することが可能である。K $\alpha$ 線は 2p 軌道にある電子が 1s 軌道に遷移する時に放出される X 線であり、K $\beta$ 線は 3p 軌道にある電子の遷移である。通常、3p 軌道は 2p 軌道に比べて化学結合状態の変化に敏感であり、K $\beta$ 線を検出することができれば物質中のより詳しい化学結合状態の解明が期待できる。しかし、吸収端近傍のエネルギーにおいて、この K $\beta$ 線と弾性散乱等の余分な散乱が重なってしまうため、K $\beta$ 線を蛍光 XAFS 法に使うことはほとんどない。また、環境触媒などに期待されている V を添加した酸化チタン触媒においては、触媒反応に重要な V の化学結合状態を明らかにしようとしても、Ti の K $\beta$ 線と V の K $\alpha$ 線のエネルギーが重なることから、V の化学結合状態等を明らかにすることは困難である。

そこで、今回 K $\beta$ 線を利用した XAFS スペクトルの取得を試みた。K $\beta$ 線に重なる余分な散乱を予め理論計算で予想し、その計算で得られた数値をデータから引き去ることで正味の K $\beta$ 線の強度変化を求めた。その結果、得られた K $\beta$ 線の強度変化は、XAFS スペクトルと同じ振る舞いをしていることが示された。

---

# Kβ線を用いた蛍光XAFS測定の見直し

○ 岡島敏浩<sup>1,2)</sup> (okaiima@saga-ls.jp), 瀬戸山寛之<sup>1)</sup>, Marek Brancewicz<sup>3)</sup>, 河本正秀<sup>1)</sup>, 櫻井吉晴<sup>4)</sup>

- 1) Kyushu Synchrotron Light Research Center, 8-7 Yayoigaoka, Tosu, Saga 841-0005, Japan
- 2) Research Center for Synchrotron Light Applications, Kyushu University, 6-1 Kasugakohen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan.
- 3) Faculty of Physics, University of Białystok, ul. Konstantego Ciolkowskiego 1L, 15-245 Białystok, Poland.
- 4) Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan.

## はじめに

- 物質にX線を照射すると物質表面から蛍光X線が放出される。この蛍光X線の強度がX線の吸収強度に比例することを利用してXAFSスペクトルの測定を行う(蛍光XAFS法)ことができる。蛍光XAFS法は試料に含まれる測定対象とする元素の濃度が極端に低い場合や薄膜試料の場合など、透過法での測定が困難な場合に威力を発揮する。蛍光XAFS法に使用される検出器にはX線のエネルギーを分別することが可能なSDD(シリコンドリフト検出器)が、取扱いが容易でエネルギー分解能が高いなどの理由から、最近の実験では良く用いられている。
- 物質表面から放出される蛍光X線にはK $\alpha$ 線とK $\beta$ 線、さらには弾性散乱や非弾性散乱が含まれている。SDDではこれらの蛍光X線を区別して測定することが可能である。K $\alpha$ 線は2p軌道にある電子が1s軌道に遷移する時に放出されるX線であり、K $\beta$ 線は3p軌道にある電子の遷移である。3p軌道は2p軌道に比べて化学結合状態の変化に敏感であり、K $\beta$ 線を検出することができれば物質中のより詳しい化学結合状態の解明が期待できる。しかし、吸収端近傍のエネルギーにおいて、このK $\beta$ 線と弾性散乱等の余分な散乱が重なってしまうためK $\beta$ 線を蛍光XAFS法に使うことはほとんどない。
- 今回K $\beta$ 線を利用したXAFSスペクトルの取得を試みた。K $\beta$ 線に重なる余分な散乱を予め理論計算<sup>[1]</sup>で予想し、その計算で得られた数値をデータから引き去ることでK $\beta$ 線の強度変化を求めた。この強度変化からXAFSスペクトルが得られるか検討した。

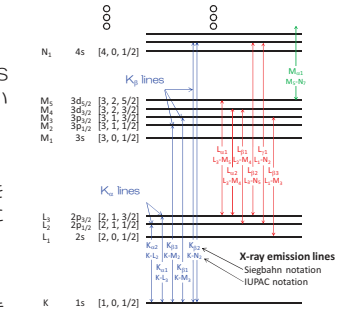
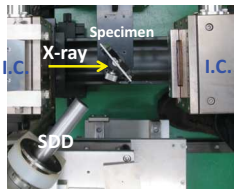


Fig. 1 Transitions that give rise to the emission lines

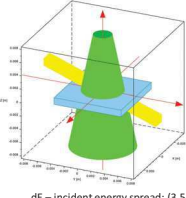
## 実験

### XAFS測定



Cu K-edge XAFS spectra of Cu foil and CuO powder diluted with BN powder were measured at BL11 in SAGA-LS with simple fluorescent yield (FY) mode.

### MUSCAT入力パラメータ



$b_w$  – beam width: (0.9mm)  
 $b_h$  – beam height: (0.25mm)  
 $S_x, S_y$  – sample X-Y size: (10mm φ)  
 $S_z$  – sample Z size: (1mm)  
 $C_c$  – collimator length: (no collimator)  
 $C_d$  – detector diameter: (7mm x 7mm)  
 $d$  – detector – sample distance: (101mm)  
 $\alpha$  – incident angle: (46°)  
 $E$  – incident photon energy  
 $dE$  – incident energy spread: (3.5eV)  
 $res$  – detector energetic resolution: (125eV)  
 $P_1, P_2, P_3$  – Stokes parameters for incident beam polarization: (1,0,0) horizontally linear polarization

### MUSCATによる分解能の評価

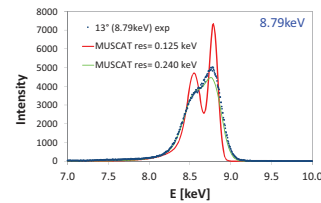


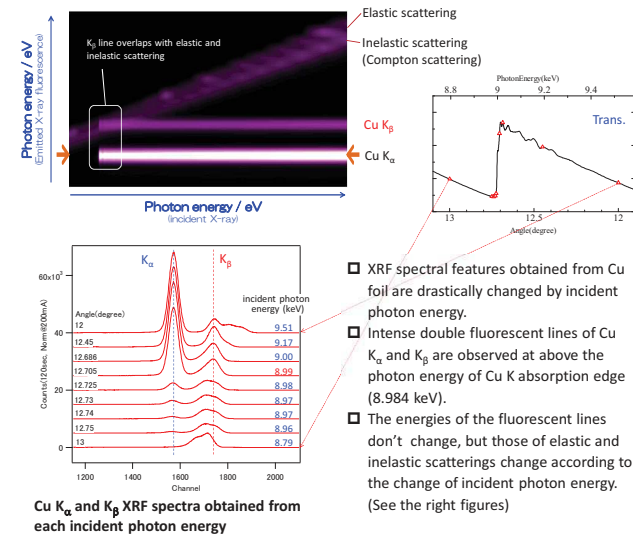
Fig. 3 Result of peak fitting using MUSCAT

- Spectra measured for the incident energy 8.79 keV shows only elastic and inelastic scattering peaks.
- In this case MUSCAT is able to simulate whole spectra and it is easy to observe the influence of experimental resolution.
- Based on this experimental data we can say that the total experimental resolution is about 0.240 keV.

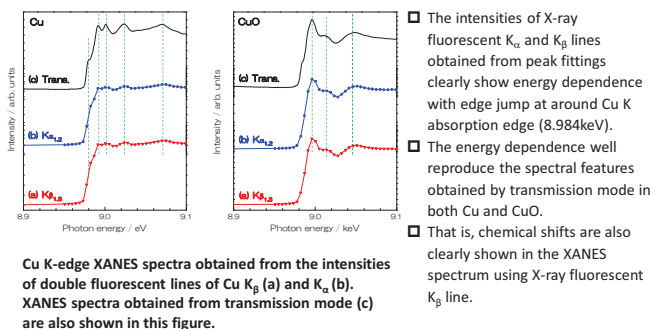
Fig. 2 Experimental set up around Specimen

## 結果と考察

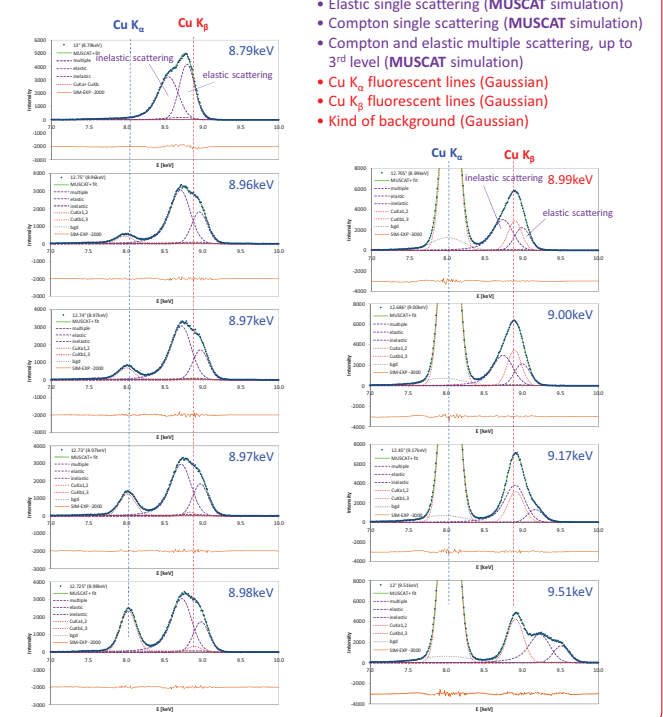
### 2次元XAFSスペクトルと蛍光X線スペクトル



### 蛍光X線強度から求めたXAFSスペクトル



### フィッティングの手順とフィッティング結果



## まとめ

- SDDを利用した2次元XAFSを測定するための計測システムの構築を行った。また、任意のエネルギー範囲で蛍光X線強度を取り出すためのソフトウェアの開発を行った。
- 弾性散乱、非弾性散乱のスペクトル形状をMUSCATプログラムで数値計算し、それぞれの入射エネルギーで得られたXRFスペクトルから減じた。
- K $\alpha$ 線、K $\beta$ 線の強度変化は、透過法で得られたXANESスペクトルとほぼ同じであり、K $\alpha$ 線と同様K $\beta$ 線においても、明確な化学シフトを観察することができた。