高分解能 XAFS の基礎とその応用

（公益財団法人 高輝度光科学研究センター[1]）○河村 直己[1]

Fundamental Guidance of High-Energy Resolution XAFS and their Applications

([1]*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*) ○Naomi Kawamura[1]

X-ray absorption spectroscopy (XAFS) is one of useful tools to provide information of chemical states for the specific element. However, the spectrum has a limitation of energy resolution due to the lifetime effect of core hole. To suppress the limitation, high-energy resolution fluorescence detection (HERFD)-XAFS method using X-ray emission spectroscopy has attracted much attention and has been actively used at synchrotron radiation facilities around the world in recent years. In this presentation, the basic principle of HERFD-XAFS and its applications will be briefly introduced.

Keywords : X-ray Emission Spectroscopy (XES); X-ray Absorption Fine Structure (XAFS); High-Energy Resolution Fluorescence Detected XAFS;

X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法は、対象とする元素の吸収端を利用することによって (1) 元素選択的、(2) 電子軌道選択的な電子状態に関する情報を抽出でき、さらに電子間相互作用による化学効果によって (3) 価数、結合、配位といった化学状態の決定できる有用な手法の一つである。XAFS 分光が盛んに行われるようになったのは、放射光による X 線エネルギーの可変な分光法の実現と上述の化学状態の決定に加え、気体・液体・固体・非晶質といった状態を問わずに特定元素の局所構造の決定ができる広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の手法が確立されたことに由来する。

XAFS 分光法は、吸収端近傍で観測される微細構造 (XANES) に電子状態に関する詳細な情報が含まれている。従来の XAFS 分光法では、そのスペクトル構造は電子の励起過程で生じる内殻正孔の寿命幅の効果よってぼやけを生じるため、そのエネルギー分解能は制限を受けている。これは実験分解能 (特に X 線光学系) をいくら向上させても原理的に抑制することはできない。一方で、その寿命幅の効果を抑制する手法として、最近、X 線発光分光 (XES) を用いた高エネルギー分解能 (HERFD)-XAFS 分光法[1]が注目されており、世界の放射光施設で盛んに利用されている[2-5]。HERFD-XAFS 分光法は、X 線吸収過程で生じる内殻正孔を埋めるように、それよりもエネルギー的に高い準位の電子が遷移 (脱励起) した際に発生する X 線 (蛍光 X 線) を分光結晶などにより比較的高いエネルギー分解能で検出することで、XAFS スペクトルを取得する方法である。この方法では、終状態となる内殻正孔が吸収過程で生じる内殻正孔よりもエネルギー的に浅い準位になるため、寿命幅の効果によるエネルギーのぼやけが抑制されることで、エネルギー分解能の高い XAFS スペクトルが得られる。本手法は、原理的には重元素の内殻電子による励起ほど、また浅い内殻からの蛍光 X 線を利用するほど、その効果は大きくなる。

HERFD-XAFS 分光法は、従来の XAFS 分光法と比較してエネルギー分解能の高いスペクトルが得られるだけでなく、分光結晶による蛍光 X 線の高エネルギー分解能

© The Chemical Society of Japan

化の恩恵を受けることによって、例えば、吸収端を跨ぐような XAFS 測定、半導体検出器 (SSD や SDD) では分離できない蛍光 X 線を利用した XAFS 測定にも適用可能となる[6]。一方で、XES 法そのものが二次光学過程である上、その高エネルギー分解能化による感度の低さが弱点となっている。その弱点を克服するため、近年、HERFD-XAFS 分光法は複数の分光結晶を利用する高感度化が進められており、日本国内では SPring-8 BL39XU において高感度型 X 線発光分光器の開発が行われた[7]。本講演では、HERFD-XAFS 分光法の原理と高感度型 X 線発光分光器の紹介、およびそれを利用した応用研究について紹介する。

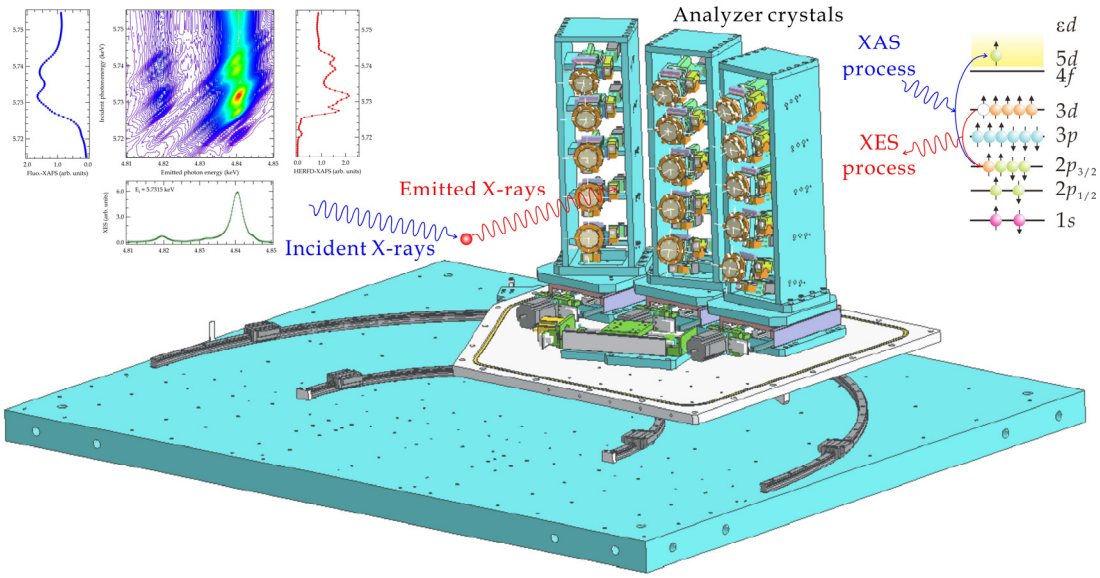

Fig. Illustration of X-ray emission spectrometer installed at BL39XU of SPring-8. Right top and left top show a simple diagram of XAS and XES process and a 2D map of XES spectra for Ce $L\alpha_{1,2}$ emission in CeO_2, respectively.

1) K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, and L. E. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2850.
2) P. Glatzel and U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 65-95.
3) P. Glatzel, A. Haris, P. Maion, M. Sikora, T.-Ch. Weng, C. Guilloud, S. Lafuerza, M. Rovezzi, B. Detlefs, and L. Ducotté, *J. Synchrotron Rad.* **2021**, *28*, 362-371.
4) Y. M. Xiao, P. Chow, G. Boman, L. G. Bai, E. Rod, A. Bommannavar, C. Kenney-Benson, S. Sinogeikin, and G. Y. Shen, *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, *86*, 072206.
5) S. Hayama, R. Boada, J. Chaboy, A. Birt, G. Duller, L. Cahill, A. Freeman, M. Amboage, L. Keenan, and S. Diaz-Moreno, *J. Phys.: Condens. Matter* **2021**, *33*, 284003.
6) R. Konagaya, N. Kawamura, A. Yamaguchi, and Y. Takahashi, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1570-1572.
7) N. Kawamura, EBS Workshop on X-ray Emission Spectroscopy, **2019**, ESRF, France, P11.

© The Chemical Society of Japan