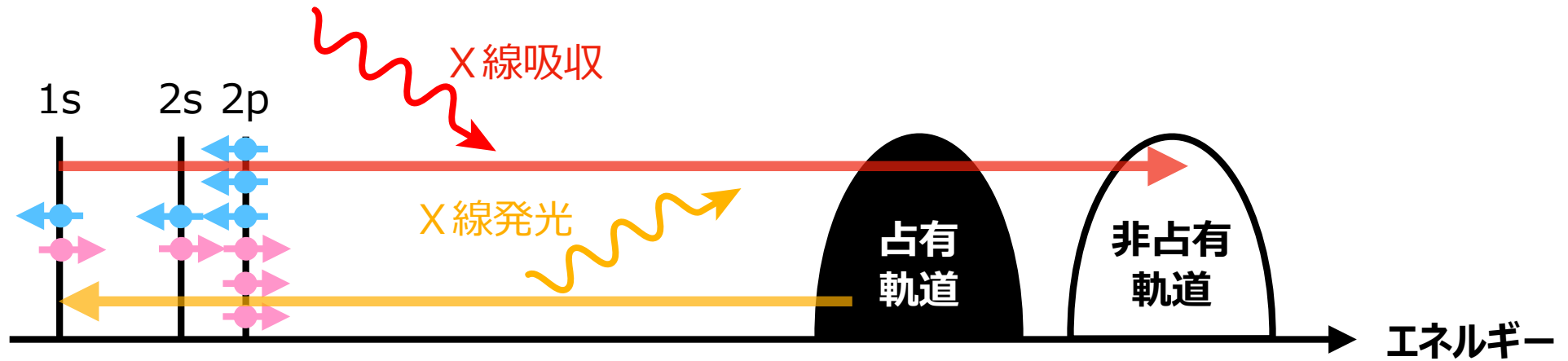


X線発光・非弾性散乱の 手法と装置について

量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター
石井賢司

X線発光・非弾性X線散乱スペクトロスコピー研究会 代表



内殻電子

- 元素ごとにエネルギーが異なる
- 元素の化学状態には鈍感

価電子 ← 知りたいこと

- 化学状態・物性を反映
- 隣接元素と相互作用

X線分光

内殻・価電子軌道間の遷移

- 元素を選択して観測
- 占有・非占有軌道を別々に観測

入射X線のエネルギー (E_i)

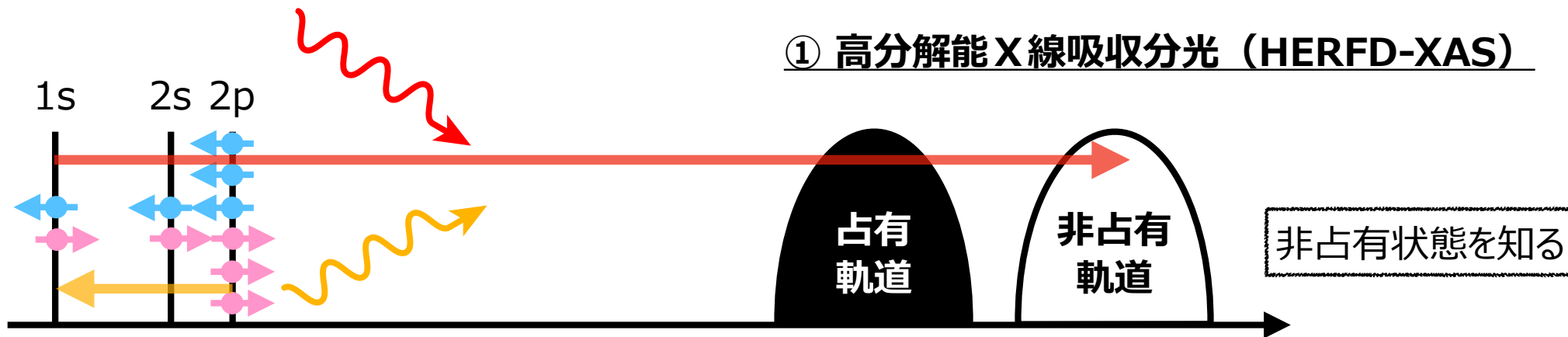
発光・散乱X線のエネルギー (E_f)

放射光を使うと

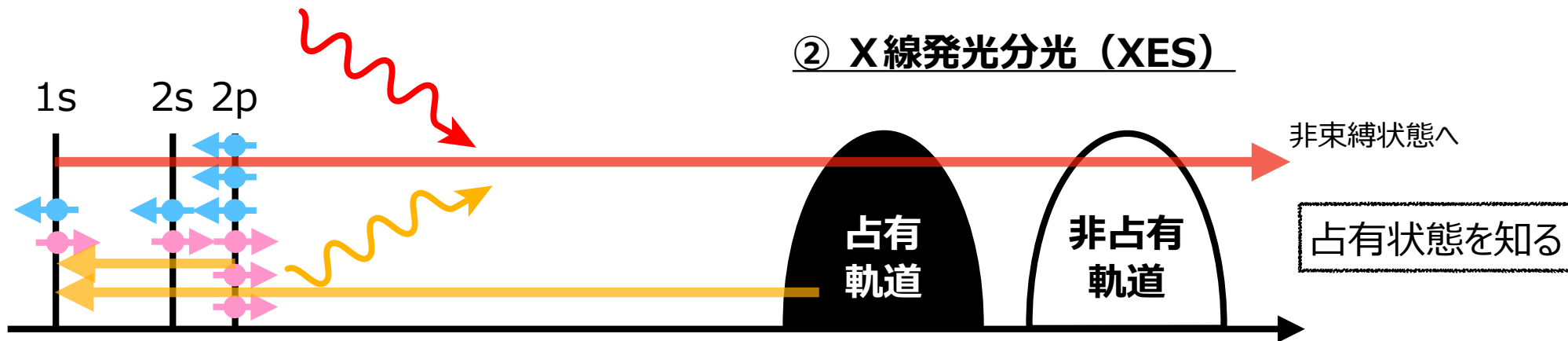
- 高強度
→ 希薄試料、高温・低温、セル中、オペランド、...
- 高指向性
→ 小さい試料、...

E_i と E_f をパラメータとした分光 ⇨ X線発光・非弾性X線散乱分光

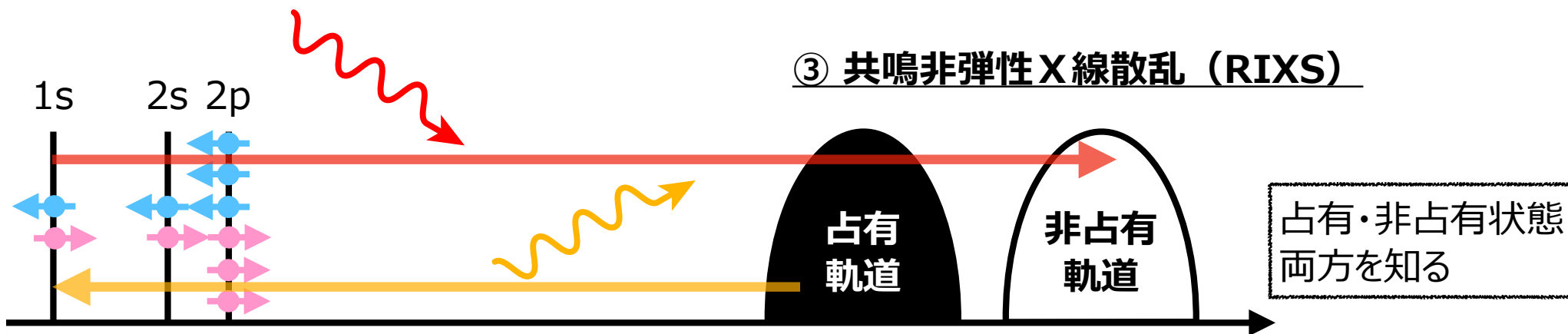
① 高分解能X線吸収分光 (HERFD-XAS)

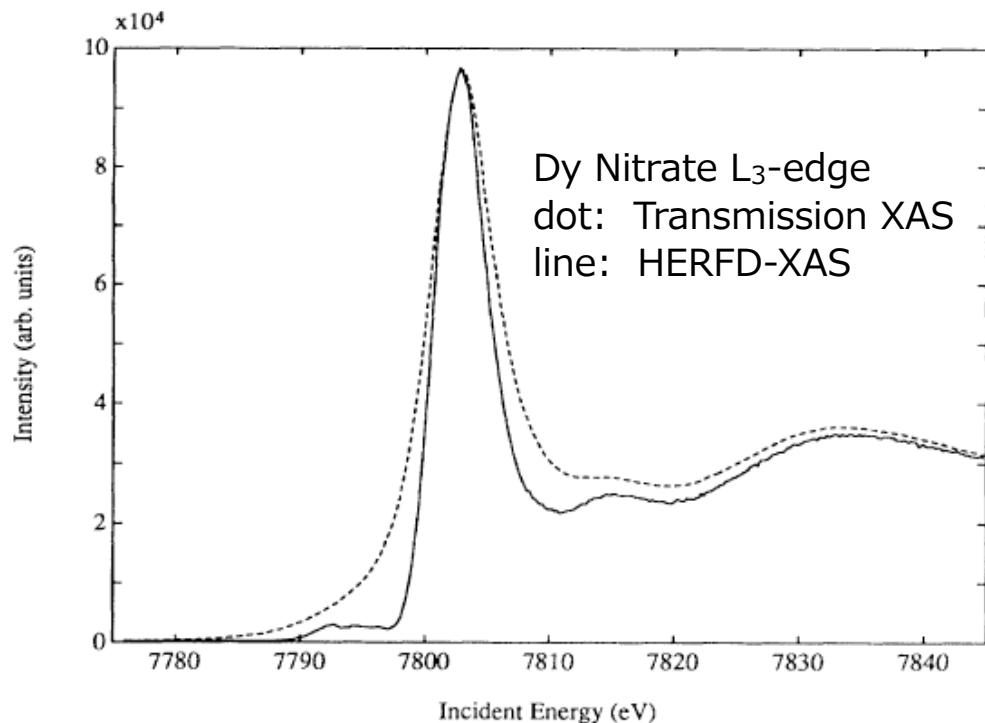


② X線発光分光 (XES)



③ 共鳴非弾性X線散乱 (RIXS)





K. Hämmäläinen et al., Phys. Rev. Lett. 67, 2850 (1991)

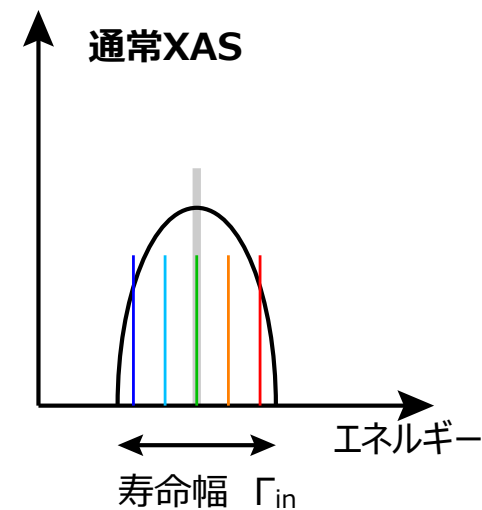
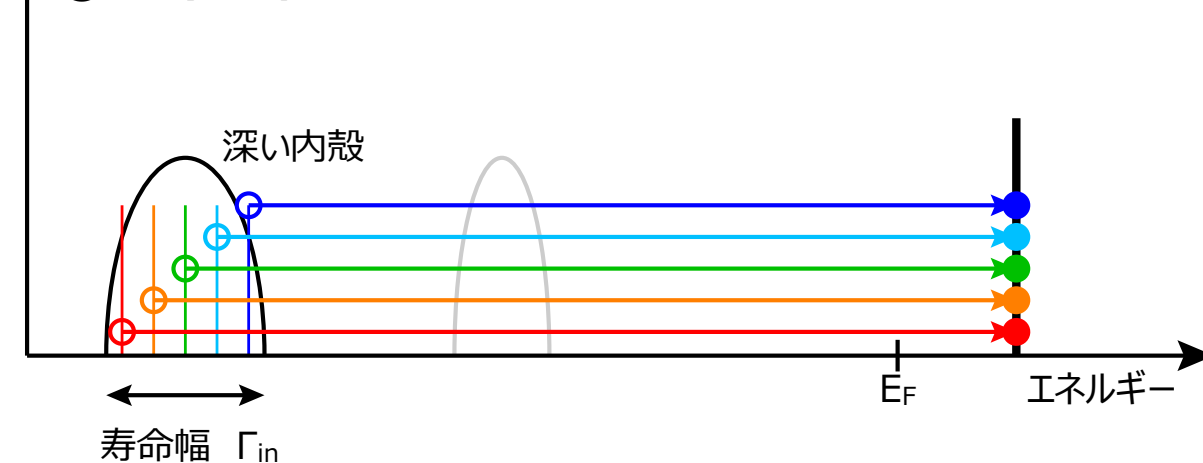
High Energy Resolution Fluorescence Detected- X-ray Absorption Spectroscopy (HERFD-XAS)

浅い内殻から深い内殻 (3d → 2p)の蛍光を
高エネルギー分解能で検出しつつ、入射エネルギーをスキャン

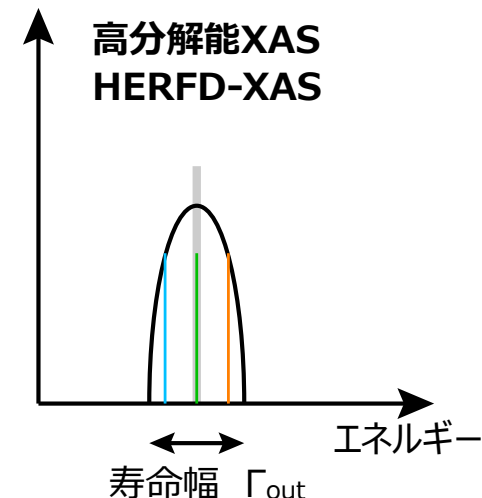
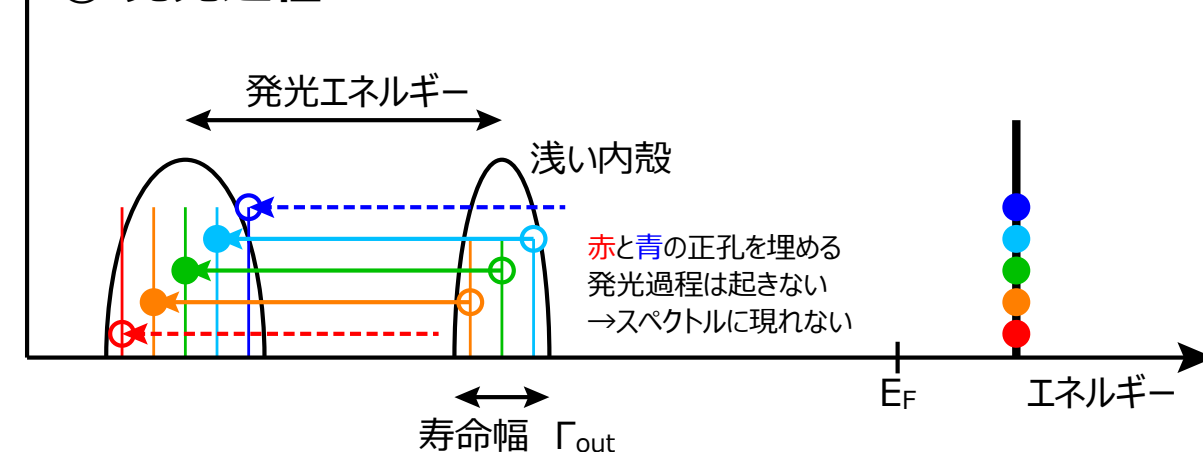
HERFD-XAS

- 高エネルギー分解能のXASスペクトルが得られる。
 - ✓ pre-edge, post-edgeなどの細かなスペクトル構造の議論が可能に。
- 低バックグラウンドのXASスペクトルが得られる
 - ✓ 隣接吸収端の影響の除去、低濃度試料での活用が可能に。

① 吸収過程



② 発光過程



- 通常XASは、深い内殻の寿命幅 Γ_{in} だけスペクトルが広がる。
- 高分解能XASでは、浅い内殻の寿命幅 Γ_{out} の広がり抑制される。
Pt L3吸収端でLa1線を検出 $\Gamma_{in} = 5.2 \text{ eV} \rightarrow \Gamma_{out} = 2.4 \text{ eV}$

	11XU (QST)	12XU (台湾NSRRC)		39XU (共用)
主な手法	高エネルギー分解能X線吸収 (HERFD-XAS)			
	RIXS, XES	RIXS, XES	XRS, NIXS	XES, RIXS, XRS
ビームサイズ	40 (H) x 1000 (V) μm^2 (来年度更新予定)	30 (H) x 10 (V) μm^2		9 (H) x 2 (V) μm^2
検出立体角	6 msr	5.8 msr	21 msr	33.5-100.5 msr
試料環境	冷凍機 (10-800 K) [電気炉 (1200 K)] [マグネット (8 T)]	冷凍機 (4-300 K) DAC (<100 GPa)		冷凍機 (3-300K) マグネット (1.15 T) DAC (~ 40 GPa)
その他の特徴	<input type="checkbox"/> 高エネルギー分解能 < 0.1 eVでのRIXS <input type="checkbox"/> 波数分解 (4軸回折計配置) <input type="checkbox"/> 広い試料空間 <input type="checkbox"/> 大型XYZステージ 持ち込み装置でのオペランド測定	<input type="checkbox"/> 最大15結晶のXRS、NIXS <input type="checkbox"/> 分光結晶の自動交換 (4個) <input type="checkbox"/> 高エネルギー-NIXS/RIXS ラウエ結晶による分光		<input type="checkbox"/> 最大15結晶 0.1sec/pointsの計測 Eu (~5 ppm)の希薄試料 <input type="checkbox"/> 多種の分光結晶 <input type="checkbox"/> 低入射エネルギー <input type="checkbox"/> Ti K-edgeが可能 (> 4.92 keV)
ユーザー利用	<input type="checkbox"/> BT全体の1/3が発光・非弾性 その1/2が外部ユーザー <input type="checkbox"/> QSTが課題募集 成果占有、共同研究も可	<input type="checkbox"/> BT全体の約1/4が日本を含む 海外ユーザー <input type="checkbox"/> 台湾NSRRCが課題募集		<input type="checkbox"/> JASRIが課題募集 <input type="checkbox"/> 2023年7月からアップグレード (約1年間)

(*) 36XU (理研BL) にも装置があり、BTの一部がユーザーに開放

- ① 光学ハッチへ高次光除去ミラーの増設: 低エネルギー領域での EH3 での需要増
- ② 実験ハッチ EH2 の増設 → 需要の多い「X線発光分光器」の移設
- ③ 長焦点集光ミラーの設置 @ EH1 & EH2: 各EHで必要なサイズの集光を実現
- ④ 二枚移相子の設置: 偏光の自由度を提供

EH1: 複合極限環境X線分光

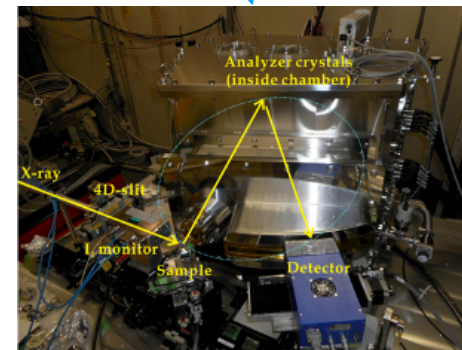
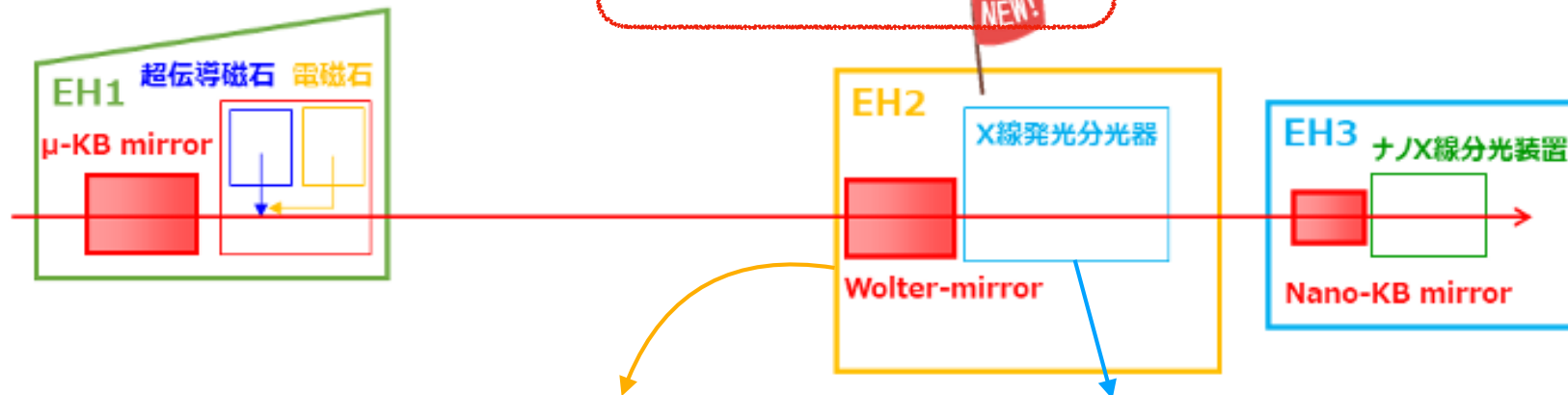
- 0.4 (V) × 15 (H) μm (< 30 keV)
- ✓ 強磁場X線磁気分光
- ✓ 高圧下X線(磁気)分光

EH2:X線発光分光イメージング

- 0.5 (V) × 19 (H) μm (< 20 keV)
- ✓ (共鳴) X線発光分光
- ✓ 高エネルギー分解能 XAFS
- ✓ X線ラマン散乱分光

EH3:ナノ分光イメージング

- □100 ~ 300 nm (< 15 keV)
- ✓ ナノX線(磁気)分光
- ✓ 投影型・結像型イメージング XAFS



- 「HERFD-XANESおよびXESによる燃料電池カソード用14員環Fe錯体触媒の構造効果の解析」
大山 順也（熊本大学）
- 「希土類複合酸化物 HERFD-XANES の測定と解析」
朝倉 博行（近畿大学）
- 「X線磁気円偏光発光を利用した方向性電磁鋼板の磁区観察」
稲見 俊哉（量子科学技術研究開発機構）
- 「高エネルギー分解能蛍光検出(HERFD)-XANESによるウランなどの微量元素の化学種解析と環境地球化学的意義」
高橋 嘉夫（東京大学）
- 「Yb系準結晶・近似結晶における価数揺らぎと量子臨界現象」
井村 敬一郎（名古屋大学）