

## 軟 X 線領域における大気圧条件下 XAFS 測定室の開発 Development of XAFS Measurement System under Atmospheric Pressure in the Soft X-ray Region

八木 伸也<sup>a</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>, 太田俊明<sup>b</sup>  
Shinya Yagi<sup>a</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>School of Engineering, Nagoya University, <sup>b</sup>The SR center, Ritsumeikan University

我々は軟 X 線領域の XAFS 測定で利用可能なコンパクトな大気圧条件下測定のためのセットアップを開発し、評価として潮解性の非常に高い  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の Mg K 吸収端 XANES を測定した。その結果、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のスペクトルは真空中と大気圧中では明らかに異なった。これは軟 X 線領域においても水和物のような試料に対して信頼性の高いスペクトルを得るには大気圧測定が重要であることを示した。

We have developed a compact experimental set-up for X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements under atmospheric pressure (AP) in the soft X-ray region and used it for Mg K-edge XAFS measurements of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . The spectra of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  measured under AP were significantly different from those measured in vacuum. This suggests the importance of performing soft X-ray XAFS experiments under AP to obtain reliable spectra from hydrated compounds.

**背景と研究目的:** 軟 X 線領域における XAFS 測定は、その X 線の透過率の低さから、たいてい真空中で行われるが、真空中に導入すると構造変化や気化などで状態が変わってしまう試料や液状の試料の測定など、軟 X 線領域においても大気圧条件下での XAFS 測定の需要は高い。しかし、XAFS ビームライン全体における軟 X 線用のビームラインの数は少なく、また、大気圧条件下での測定が可能なビームラインはさらに少ない。

本実験において、上記を含めた様々な試料に対応すべく、軟 X 線領域において大気圧条件下で XAFS 測定が可能なシステムの開発を行った。国内にも大気圧条件 XAFS 測定が可能なビームラインは存在するが<sup>1), 2)</sup>、窓材として用いている Be の透過率から 1800 eV 以下のエネルギー領域において十分な強度が得られていない。

そこで我々は 1800 eV 以下の軟 X 線領域において、大気圧条件 XAFS 測定が可能なシステムの開発を目指した。開発した大気圧条件 XAFS 測定システムと、この装置を用いた評価測定の結果を報告する。

**実験:** 大気圧条件下 XAFS 測定システムは立命館大学 SR センター-BL-10 軟 X 線 XAFS ビームラインに開発した (Fig.1 参照)。大気圧測定

室は現行の高真空測定室の下流に設置し、窓材には 15  $\mu\text{m}$  厚 Be 箔が用いた。測定時、マスフローコントローラーによって流量が 20 sccm に制御された大気圧の He ガスで満たされており、シリコンドリフト検出器による部分蛍光 X 線収量 (PFY) が可能である。試料上の光サイズ(横×縦)は約 8×2.5 mm である。

評価測定として、IRD 社製 Si PIN フォトダイオード (AXUVSP2) による試料上の全エネルギー領域のフラックス測定と、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いた Mg K 吸収端 XANES 測定を行った。

**結果、および、考察:** Fig. 2 に BL-10 の全エネルギー領域におけるフラックス測定の結果を示す。1 keV 程度では透過率の低さから真空中に比べて 1 桁程度の光強度減少がみられるが、高エネルギー側ではそれほど減少は見られず、高精度な測定が期待できることがわかった。

Fig. 3 に大気圧条件下と真空条件下の  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の Mg K 吸収端 XANES スペクトルの測定結果を示す。いずれのスペクトルも同じ試料でありながら、そのスペクトル形状は大きく異なった。これらのスペクトル形状の違いを議論するため、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、 $\text{MgCl}_2$  の FEFF による XANES シミュレーションを行った。このシミュレーションにおいては原子核の原子番号

号に+1する'Z+1アプローチ'を適用<sup>3)</sup>し、内殻空孔によるポテンシャルを補正した。

大気圧条件下で測定された PFY スペクトルは、自己吸収による影響が確認できるものの、ピーク位置やスペクトル形状など、定性的には  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  の FEFF によるシミュレーション結果と一致し、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  の構造を反映したスペクトルであると考えられた。一方、真空条件下の全電子収量 (TEY) 測定は  $MgCl_2$  の FEFF シミュレーション結果と定性的に一致し、 $MgCl_2$  であることが示唆された。また、真空条件下の PFY スペクトルは特徴的な 1310 eV 付近と 1314 eV 付近のピーク位置がそれぞれ  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  と  $MgCl_2$  に特徴的なピーク位置と一致することから、両方の構造が混ざったものであると考えられる。

これらの結果から  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  は大気圧条件下では Mg 原子の周りに結晶水である  $H_2O$  分子が 6 配位の局所構造であるが、真空条件下ではこの水が抜け、Mg の周りに Cl 原子が 6 配位の  $MgCl_2$  に変化したと考えられる。ただし、試料に 1~2 mm 程度の大きな粒塊を用いたため、表面近傍では水が抜けたが、試料内部では完全には抜けきっていないため、真空条件下の TEY スペクトルでは  $MgCl_2$  のスペクトル形状を示し、一方、PFY スペクトルには表面近傍の  $MgCl_2$  と内部の  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  の両方のスペクトルが混ざったスペクトル形状を示したと考えられる。

本測定結果が示す通り、水和物のように真空条件下で構造が変わってしまう試料についても測定可能であるため、大気圧条件下での測定システムの意義は高い。しかし、窓材を用いる以上、低エネルギー側で光強度損失は避けられないため、真空条件下で構造の変化等がない試料の場合は高真空測定室で測定することができるなどの使い分けが可能な本システムの利便性は高いと考えられる[1]-[3]。

**今後の課題：** 気体に対する触媒活性試料や溶液状の試料など、大気圧条件下の優位性を生かした測定を行う。

### 論文発表状況・特許状況

[1]中西康次、八木伸也、太田俊明、第 12 回 XAFS 討論会 (口頭発表)

[2]Koji Nakanishi, Shinya Yagi, Toshiaki Ohta, The 10th International conference on Synchrotron radiation instrumentation (SRI09) (ポスター発表). Koji Nakanishi, Shinya Yagi, Toshiaki Ohta, "AIP. Conf. Proc.", in Press.

[3] Koji Nakanishi, Shinya Yagi, Toshiaki Ohta, IEEJ Trans. EIS **130** (in Japanese), in Press.

### 参考文献

- 1) K Handa et al., Phys. Scr. **T115** (2005) 992.
- 2) Yagi, Shinya et al., AIP Conf. Proc., **879** (2007) 1638.
- 3) K Nakanishi and T Ohta, J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 104214.

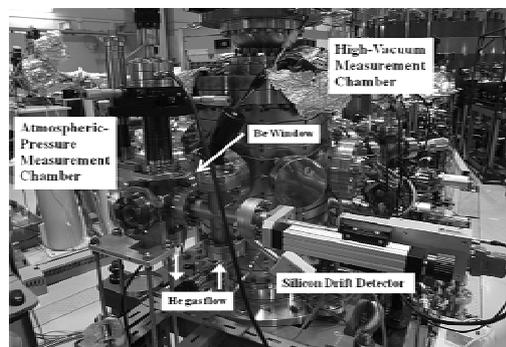


Fig. 1. Photograph of compact XAFS measurement system under atmospheric pressure at BL-10 of the SR center, Ritsumeikan University.

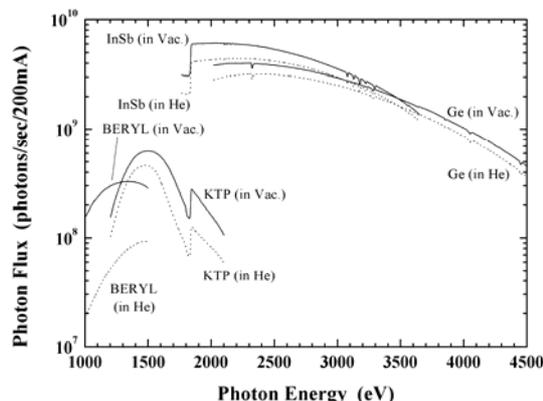


Fig. 2 Observed photon fluxes on the sample position in HV (solid line) and under AP (dashed line).

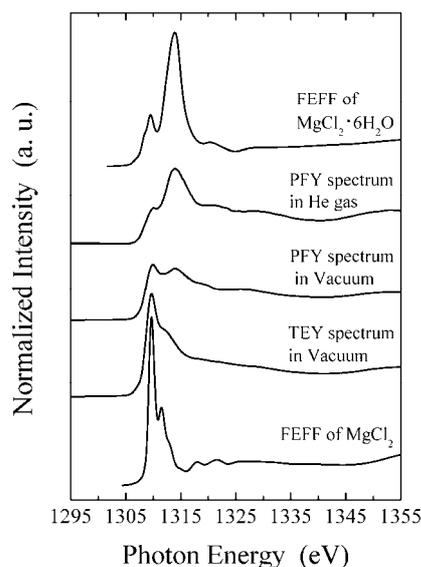


Fig. 3. Observed XANES spectra of  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  in vacuum and He gas under atmospheric pressure, and simulated spectra using FEFF.