

軟 X 線利用分析ビームライン(BL12)を用いた XAFS 測定

栗崎 敏、脇田久伸
福岡大学理学部化学科

近年、リチウムなどの軽元素を含んだ新規機能性物質が多数創製されている。これら機能性物質の機能解明や高性能化を行うには含まれている軽元素の電子構造解析を行う必要がある。我々は、佐賀県立九州シンクロトン光研究センターに設置された県有ビームライン BL12 において XAFS システムの立ち上げおよび各種機能性物質の XAFS 測定を行った。このビームラインでは試料電流法と光電子増倍管を用いた XAFS 測定が可能である。そこで今回、この二種類の測定方法で TPPS (5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphinetetrasulfonic acid) の N-K edge XANES 測定を行った。得られたスペクトルを比較すると、ピーク位置およびピーク形状はほぼ一致している。この結果は、どちらの測定法を用いてもほぼ同様のスペクトルが得られることが示された。次に、ハロゲン化リチウムの Li-K edge および各種ポルフィリンの N-K edge XANES 測定を行い、他の放射光施設で測定したスペクトルと比較した結果、同レベルのスペクトルを得ることができた。このように軟 X 線利用分析ビームラインの XAFS システムを用いて各種機能性物質の構造解析評価に耐え得る良好な XANES スペクトルを得ることができた。

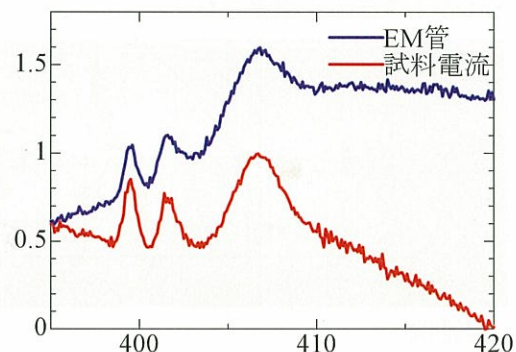


Fig.1 N-K XANES spectra for TPPS

軟X線利用分析ビームライン(BL12)を用いたXAFS測定

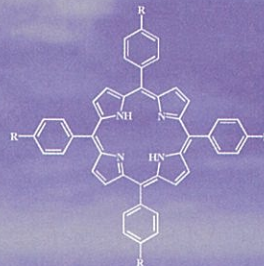
栗崎 敏、脇田久伸
福岡大学理学部化学科

研究の背景:

物質化学のめざましい進展で新規機能性物質が次々と創成されている。新規機能性物質の機能解明には、より早く、より新しい電子構造情報が得られる機器分析法の開発が求められている。最近、数KeV以下の軟X線(SX)や150eV以下の超軟X線(USX)XANESスペクトルが注目されている。XANES法は試料内で注目する相互作用をもたらしっている原子の吸収端スペクトルを与える。その分子軌道解析から電子構造解析が可能な特異な分光法である。特にSX-USX-XANES法では軽元素のK吸収端XANESスペクトルのみならず中・重元素の高次吸収端スペクトルを与える。そこで本研究では佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの異種ビームラインBL12に設置されたXAFS装置の立ち上げおよび性能評価を行った。



シンクロトロン光を利用して、軟X線領域に重点をおいたXAFS分析、蛍光X線分析、XPS等の分析法並びにこれらの解析法の開発を行う。あるエネルギー領域に重点をおくことにより、そのエネルギー領域においてできるだけ多様な種類多岐の材料の構造及び状態解析を行い、多岐の分野にわたる最先端研究開発を目指している。



R=SO₃H: tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS)
R=H: tetrphenylporphyrin (TPP)

BL-12のXAFS装置の仕様

測定エネルギー領域: 40eV~1000eV

測定可能領域: Li~Mg (K-edge) Al~Zn (L-edge)

測定方法: 全電子収量法

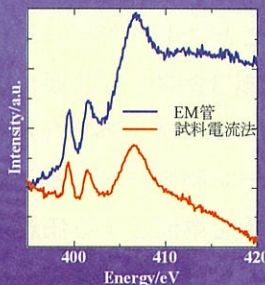
試料電流法および光電子増倍管を用いた測定も可能

試料形状: 薄板および粉末

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H	He															
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne									
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Fr	Ra	A	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt								
L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

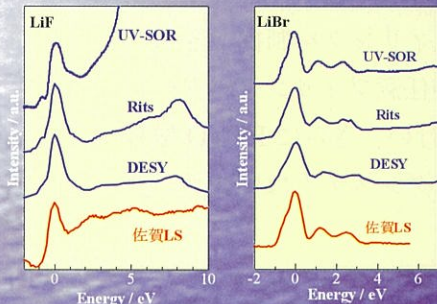
測定可能 K-edge (Green) 測定可能 L-edge (Yellow)

異なる測定法で測定したTPPSのN-K XANESスペクトルの比較



二種類の測定法で測定したN-K XANESスペクトルを比較
↓
同様のスペクトルが測定できる

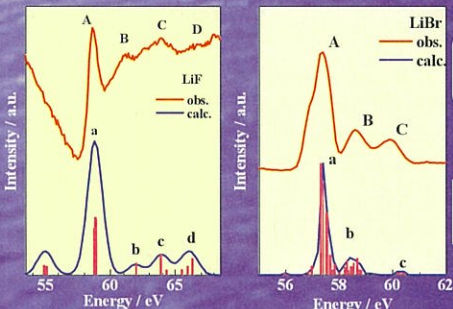
他の放射光施設で測定したLi-K XANESスペクトルとの比較



他の放射光施設で測定したスペクトルと比較
↓
同等のスペクトルが測定可能である

Ref (Rits) <http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/kan kobutsu/vol7p3.pdf>
Ref (DESY) *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 137-140 (2004) 579

測定したLi-K XANESスペクトルの解析



実測スペクトルをDV-Xα分子軌道法を用いて解析
↓
各ピークの帰属を行うことができた

Table 1 The atomic orbitals constituting the molecular orbital of prominent peaks and their proportions

Atomic orbital and its proportion^a (%)

LiF	Peak	Li 2s	Li 2p	Li 2s ^b	Li 2p ^b	F 3s
a	10	40	20	25	0	
b	0	60	15	20	0	
c	0	20	15	20	40	
d	15	10	20	15	40	

LiBr	Peak	Li 2s	Li 2p	Li 2s ^b	Li 2p ^b	Br 4d
a	20	40	0	20	20	
b	0	0	30	60	0	
c	0	0	0	90	10	

^a Proportion per one atom for atomic species.
^b The neighboring Li ion.

まとめ

各種元素のKおよびL edge XANESスペクトルの測定が可能である

他の放射光施設と比較して同程度のXANESスペクトルを得ることができた

測定したXANESスペクトルを解析することで電子構造を明らかにすることができた

種々の元素のXANESスペクトル測定結果

