現場の諸問題 2

X線ラマン分光法の現状*

“X線ラマン散乱”という言葉聞かれてどのような散乱なのかと疑問をもたれる読者もあろうかと思う。そこでまず、X線ラマン散乱についての研究の歴史を簡単に述べ、X線ラマン散乱から得られる情報、さらに実験面での問題点や今後の課題について紹介したいと思う。

“ラマン”という言葉からわかるように、X線ラマン散乱も可視光のラマン散乱と同様“入射波から特定の振動数シフトした光の散乱”すなわち、X線の非弾性散乱の一つである。X線によるラマン効果の研究は古く、1920年代にすでに“The Raman Effect...”という題名で報文が発表されている^{1,2)}。しかし散乱のメカニズムなど不明な点も多く、散乱が大変弱いことから、その散乱帯の形や強度に関する報告はなかった。1960年前後に Das Gupta³⁾や鈴木皇ら⁴⁻⁷⁾により実験的に Be, B, C などの試料についてX線ラマン散乱の存在が確認された。特に後者は、水野らの理論⁸⁾との対応、コンプトン散乱との関連等の先駆的な研究を行い、その結果X線ラマン散乱は、電磁波と物質の相互作用のハミルトニアンのうち、 $\frac{e^2}{2mc^2}A^2$ の項により生じ、K電子のX線ラマン散乱は1sから連続状態への遷移であり、従ってK吸収スペクトルと同一のスペクトルを与えることを示した^{**9)}。また散乱強度の角度依存性を有効に利用すれば、コンプトン散乱と分離可能であることを実証した。類似の研究は後に Cohen ら¹⁰⁾や Kavogli ら¹¹⁾によっても行なわれたが、いずれの場合にもラマンスペクトルの解析から電子状態や結晶構造に関する情報を取り出すには至っていない。その理由は、散乱強度が極端に弱いために、必要な分解能で充分な S/N 比をとれないことにある。その弱い散乱を苦勞して測定する利点はどこにあるのか？ それは EXAFS という名前の未だなかった20年近く前に既に鈴木によって指摘されている通り^{4,5)}、ラマン散乱とK吸収(EXAFS)との相補性にある。

EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) は元素の特性吸収端から高エネルギー側、数十～数百 eV に現われる微細構造を意味し、それを解析することにより着目する原子の周囲の局所構造を知ることができる。これは、液体や非晶質のような通常X線構造解

析の及ばない物質に適用できるという長所をもつことから、ここ十年程の間に急速に応用が広がり、本誌でも度々とりあげられている^{12,13)}。しかし K, Ca 以下の軽元素に対しては、その特性吸収端が軟X線領域に入る為、空气中での実験は不可能となり、適当な窓材もないことから対象は、真空中に耐える薄膜もしくは、固体表面等に限定されてしまう。それが通常領域の単色X線を使った非弾性散乱を使えば真空や窓材からの制限もなく、化学的に重要な C, N, O 等の軽元素の周囲の局所構造を求めることができるはずである。これは赤外線吸収と可視光でのラマン散乱との関係に対比できる。こうした観点から我々はX線ラマン散乱測定装置を製作し、観測を試みた。

X線ラマン散乱が現在の EXAFS と同程度に構造解析の手段として使用できるためには、少なくとも分解能 10 eV 以下、S/N 約1000必要である。この目的のためには、強力なX線源と効率よい光学系を採用する必要がある。Fig. 1 に湾曲結晶集光器と一次元ディテクターを用いたX線ラマン分光器の模式図を示した。回転対称型X線発生装置 (60 kV 200 mA で運転) から発生したX線は LiF (220) 湾曲結晶 (ヨハンソン型) により CuK_{α1} 線のみを取り出し、かつ集光励起光として使われる。湾曲結晶はステンレス製のチャンパーの中に置かれており、できるだけ迷光を減少させるとともに、空気による吸収をさけるため、真空パスも兼ねている。励起光の光子数は約 10⁹ photon/sec が得られている。試料からの散乱光は、任意の散乱角で取り出し、真空パスを通り、平板結晶 LiF (400) を利用して分光し、一次元ディテクター (理学電機(株)製 PSPC) で計測し、マルチチャンネルアナライザーにためこみ、散乱スペクトルが得られる。Fig. 2-a はグラファイトのX線散乱スペクトルで、散乱角 $\theta=90^\circ$ で3日間積算したものである。励起光のエネルギー (CuK_{α1}=8048 eV) にオーバースケールしている

Fig. 1 X線ラマン散乱測定装置

* Present Aspects of X-Ray Raman Scattering Measurement.

** P・A 項による共鳴散乱の報告もある。

Fig. 2 グラファイトのX線散乱スペクトル

a) X線散乱スペクトル全体

スリットを使用していないため、CuK_{α2}が除去しきれず観測されているが、CuK_{α1}と強度比が1/10以下であり、ほぼ無視し得る。

b) コンプトン散乱及びラマン散乱部分の拡大図。

散乱がみられる。その幅は約 5 eV (FWHM) で、これが本測定での分解能である。ほぼ 120 eV 長波長側にピークをもつ散乱がみられるが、これを波長に直すと 1.564 Å となり、 $\Delta\lambda = 0.024 \text{ Å}$ である。よく知られたコンプトン散乱の式 $\Delta\lambda = h/mc(1 - \cos\theta) = 0.024 \times (1 - \cos\theta)$ で $\theta = 90^\circ$ とすると $\Delta\lambda = 0.024 \text{ Å}$ となり、コンプトン散乱に帰属される。励起光より約 300 eV シフトした位置にさらに弱い散乱が見られる。この散乱の立ち上がりのエネルギーシフトは約 280 eV であり、この数字は炭素の K 吸収端のエネルギー (43.65 Å = 284 eV) および Das Gupta³⁾、鈴木皇⁴⁾により報告されている 285 eV、282 eV と一致する。この散乱は非常に弱いものであるが、常に現れ、また励起波長を CoK_α 線にしても、散乱角 θ を変えても同一のエネルギーシフトを持って散乱光が観測される。すなわち、この散乱が炭素の K 吸収に対応するラマン散乱であることに疑問はない。

Fig. 2-b)にはコンプトン、ラマン散乱の部分の拡大図を示す。コンプトン散乱の裾を差し引いてみるとラマンスペクトルは吸収スペクトルと鏡像の関係をもち、やや急激な立ち上りとなだらかな減衰をもつことがわかる。残念ながら 3 日間の積算によってもラマンピークで数千カウントであり、まだ構造情報を引き出すに十分な精度を持ってはいない。

EXAFS と同程度の情報を引き出すためには、さらに S/N の改善をはからなければならない。シンクロトロン軌道放射光の利用がまず思い浮かぶが、平板結晶で分光した後では、特性 X 線からの光子数とさほど差がないようである¹⁴⁾。より大きな回転対陰極型 X 線発生装置の使用

も輝度を考えるとそれほどのメリットはない。すると分光器、検出器の効率を上げるのが残された道である。まず検出器であるが、PSPC の効率は、公称 33% (CuK_α)。実測でもほぼ同じ値が得られている。PR ガス (Ar + CH₄) を Kr または Xe に変えることも考えられるが、高々数割のアップにとどまるであろう。最も感度向上の可能性のあるのは分光結晶の改善であろう。現在使用中の湾曲結晶は反射像が一様な分布をしていない。それは表面がかなりモザイク状になっているかあるいは曲率の一様性が悪いためと思われる。これが X 線強度の減少とサンプル上の集光像を大きくする原因になっている。このことがまた、散乱 X 線を分光する際に、LiF (400) という高次の反射を使用しなければ必要な分解能が得られない原因でもある。従ってより良い湾曲結晶の開発が、十分な散乱強度を得るためには必要不可欠であろう。また空気の吸収の影響を極小にするための真空パス等、改良すべき点もいくつか残されている。これらわずかずつではあるが、装置を手直ししながら S/N の改善をはかることにより、X 線ラマン散乱法による局所構造解析が可能になるものと確信している。

本実験に使用した装置は、分子科学研究所装置開発室 水谷伸雄、堀米利夫、両氏の設計、製作によるものである。また、本研究の一部は、昭和 59-60 年度文部省科学研究費補助金により行なわれた。ここに感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) B. Davis and D. P. Mitchell; Phys. Rev., **32**, 331 (1928).
- 2) K. S. Krishnan; Nature, **122**, 961 (1928).
- 3) K. D. Gupta; Phys. Rev., **128**, 2181 (1962).
- 4) T. Suzuki; J. Phys. Soc. Jpn., **22**, 1139 (1967).
- 5) 鈴木 皇; 日本物理学会誌, **23**, 12 (1968).
- 6) T. Suzuki, T. Kishimoto, T. Kaji and T. Suzuki; J. Phys. Soc. Jpn., **29**, 730 (1970).
- 7) T. Suzuki and H. Nagasawa; J. Phys. Soc. Jpn., **39**, 1579 (1975).
- 8) Y. Mizuno and Y. Ohmura; J. Phys. Soc. Jpn., **22**, 445 (1967).
- 9) P. Eisenberger, P. M. Platzman and H. Winick; Phys. Rev., **B13**, 2377 (1976).
- 10) G. G. Cohen, N. G. Alexandropoulos and M. Kuriyama; Phys. Rev., **B8**, 5427 (1973).
- 11) Z. I. Kavogli, D. K. Leventovi and C. N. Koumelis; Can. J. Phys., **61**, 629 (1983).
- 12) 田路和幸, 宇田川康夫; 分光研究, **32**, 255 (1983).
- 13) 大柳宏之; 分光研究, **34**, 271 (1985).
- 14) F. Marumo, K. Tohji et al.; Photon Factory Activity Report, VI-7 (1982/83).

(分子研 田路和幸*, 宇田川康夫)

* Kazuyuki TOHJI and Yasuo UDAGAWA
Institute for Molecular Science, Okazaki, 444