

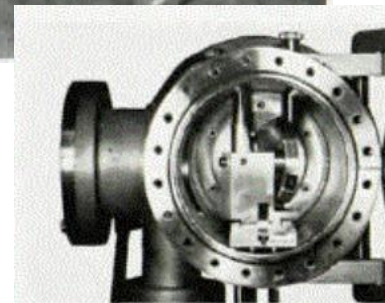
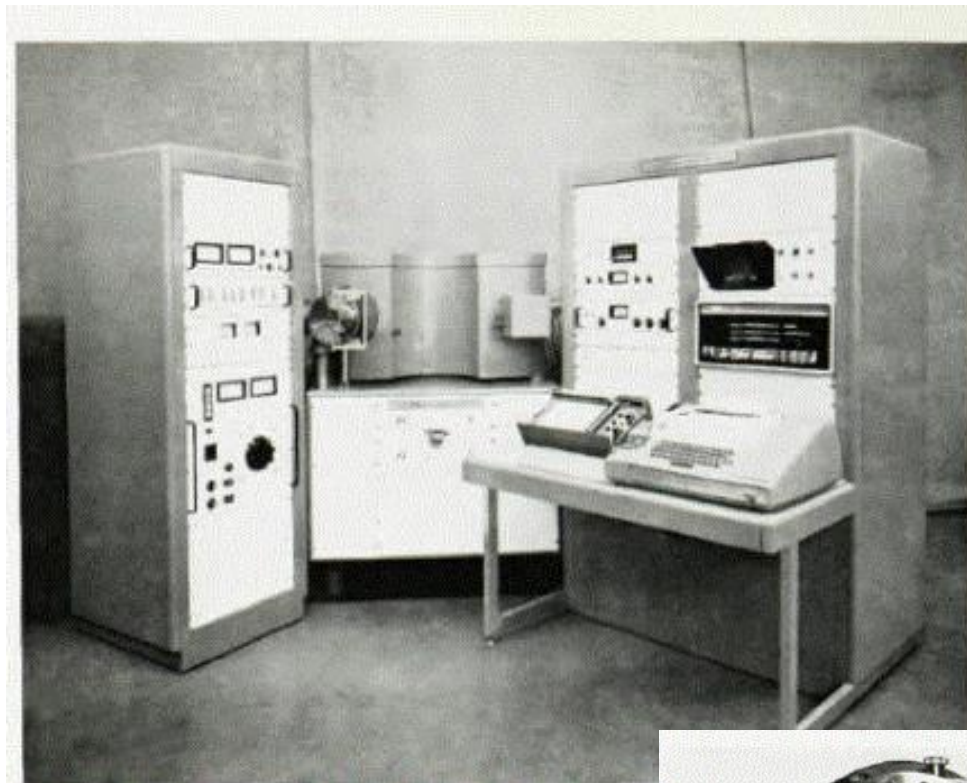
XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)

朝倉 清高
立命館大学総合科学技術研究機構
SR センター センター長



私とXPS 1981

- McPherson ESCA 36
– DEC DPD 11



XPSとは

XPSとはX-ray Photoelectron Spectroscopy の略です。

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Application)とも呼ぶことがある。

Prof. Kai Siegbahn is an inventor of XPS, who won the Nobel prize 1981,

X線により内殻電子が光電子として放出され、その光電子の運動エネルギー-に対する放出強度から物質表面の化学分析ができる手法である。

$$E(\text{光電子の運動}) = \\ h\nu(\text{光子}) - E(\text{内殻電子の束縛})$$

X線とは

- 波長 1nm以下の電磁波である。



電磁波=電場と磁場の波

荷電粒子
電子、イオン

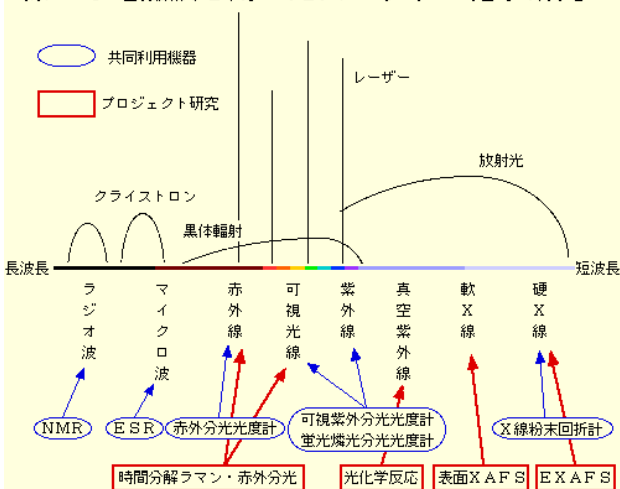
磁石 スピン

$$E(\text{eV}) = 1239.852 / \lambda(\text{nm})$$



様々な電磁波を用いたスペクトル化学研究

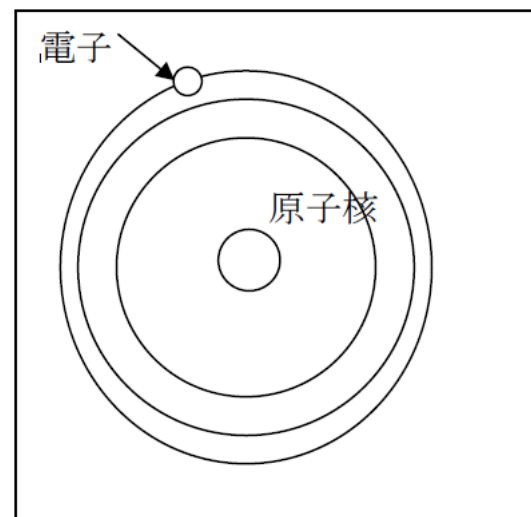
○ 共同利用機器
□ プロジェクト研究



電子が揺さぶられる 電子には固有エネルギーで振動している——>特定の振動数の周波数の電磁場を入れると、共鳴して、電子が励起する。

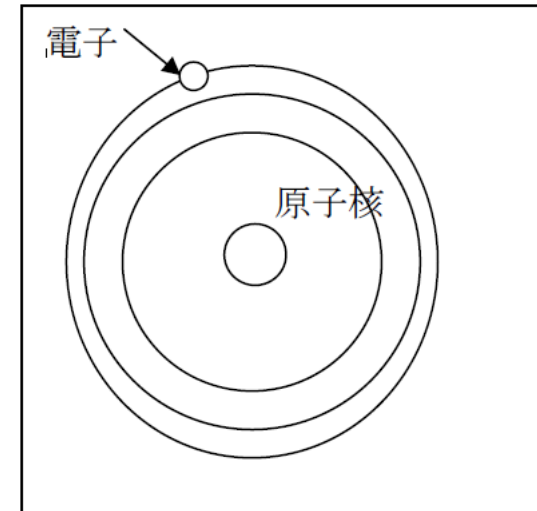
この電子の固有エネルギーを E_i とする。

固有エネルギーの起源は、原子核から受ける束縛エネルギーである。



原子の構造と光電子

- 原子の中の電子は固有のエネルギーで束縛されている。(固有のエネルギーをもつ軌道上を運動している。)
- X線のエネルギーがこの固有のエネルギーより大きいと電子は外に飛び出すことができる。
- 外に飛び出した電子を**光電子**とよび、自由に動けるので**自由電子である**。(束縛されていない。)



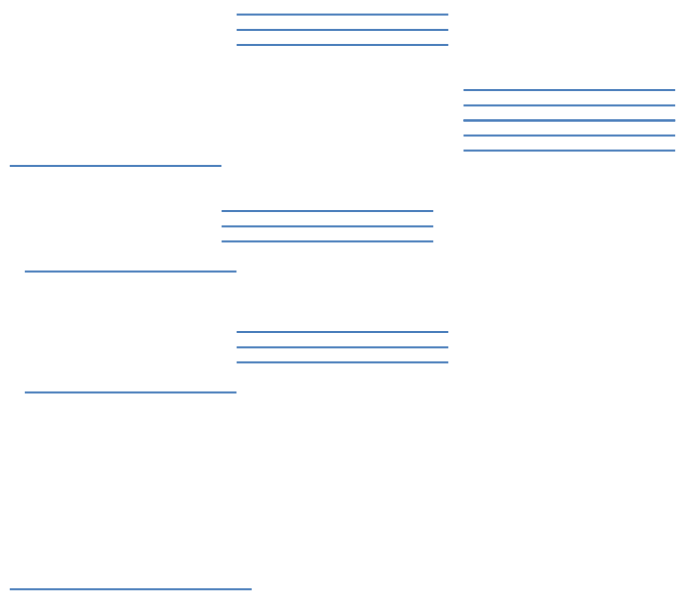
電子 { 内殻電子
価電子
外側をまわる。
結合に関与



SR Center

エネルギーダイアグラム

- 軌道のエネルギーをエネルギーごとに書いてみると
- 軌道のエネルギーは固有のエネルギーであるから、飛び飛びの値(離散的な値)をとる。



4p

3d

4s

3p

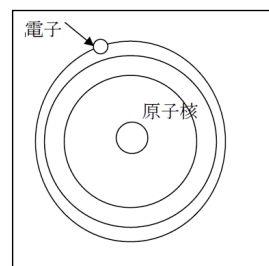
3s

2p

2s

1s

- 軌道には名前がついていて、内側から
- 1s、2s、2p、3s、3p、3d、4s、4p
と言う。



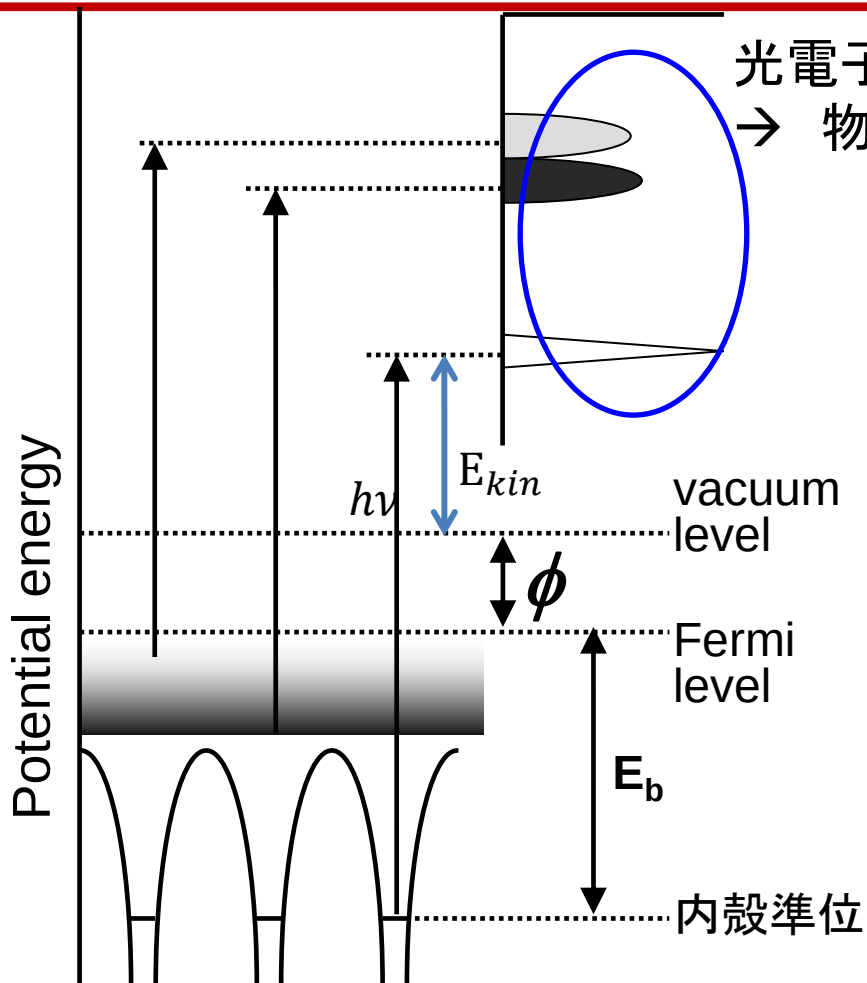


SR Center

軌道の名前と電子埋まり方のルール

- 数字プラスアルファベット
- 数字の部分を主量子数とよばれるものである。
- アルファベットは軌道角運動量(方位量子数)と呼ばれ、s,p,d,fという
- ルール1 主量子数が1にはsしかないが、主量子数が2になるとs、p 3になると、s、p、d、4になると、s、p、d、fと軌道角運動量の種類がます。
- ルール2 軌道角運動量のsには、1つの軌道しかないが、pは3つ、dは5つ、fは7つのさらに細かい軌道からなる。
- ルール3 電子はそれぞれスピンという自転をしており、自転の向きでそれぞれ2種類存在する。
- ルール4 各細かく分けた軌道には、スピンを違って2つの電子しか入れない。これを**パウリの原理**という。電子はエネルギーの小さい軌道から順番に2個ずつ入っていく。
- $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$
- ルール5 その自転の向きで軌道角運動量との相互作用が異なり、p軌道、d軌道、f軌道は**2つの異なるエネルギー準位**に分裂する。ただし**s軌道は1種類しかない**。
2p_{3/2}とか2p_{1/2}

XPSの原理



光電子スペクトル＝電子のエネルギー分布
→ 物質の内殻や価電子帯の情報もつ。

$$E_k^{\text{vacuum}} = h\nu - E_b - \phi$$

at vacuum level
 ϕ 仕事関数

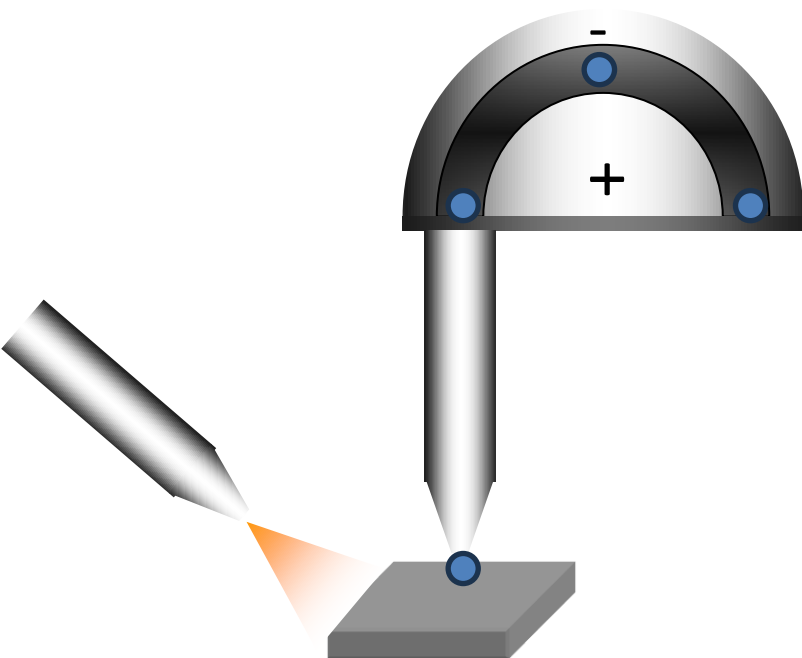
 E_b

$h\nu$ を一定にすれば、

- 結合エネルギー
- 元素の同定
- 元素の状態が求められる。

エネルギー分析

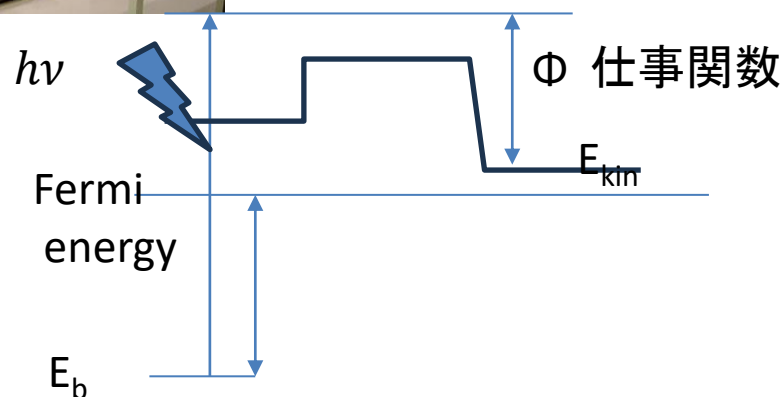
- 光電子の持っている運動エネルギー
- $E_{kin} = h\nu - E_b - \phi$ 結合エネルギーに換算



静電半球型電子分光器



UHV(超高真空が必要)



X-ray source

- Al Source 1486.6eV
- Mg Source 1253.6 eV
- Ga(Ep=9251.74 eV)(液体)
- Cu Source 8040eV
- Cr Source 5414eV
- 放射光 エネルギー可変、大強度
- 高エネルギーのX線、物質の浸透力が増す。
- 光電子の運動エネルギーが増える。
- 脱出深度 が数十nmとなり、物質の内部情報
- ガス圧があっても測定できる
 - HAXPES

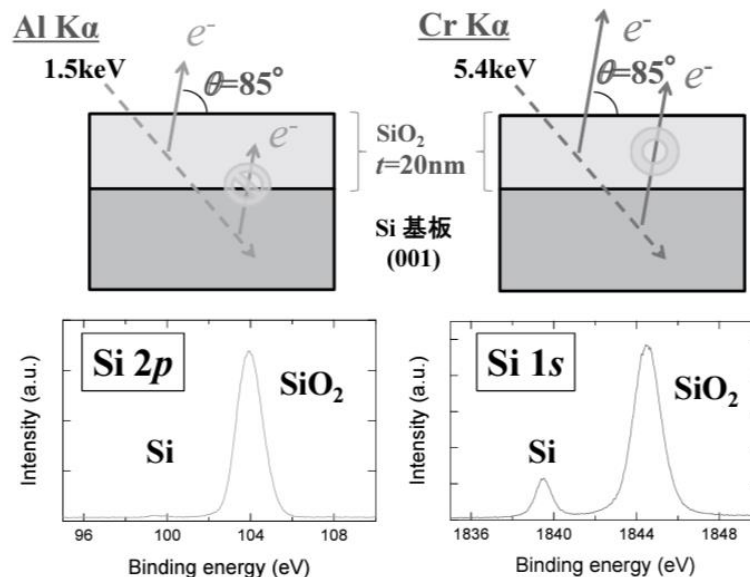
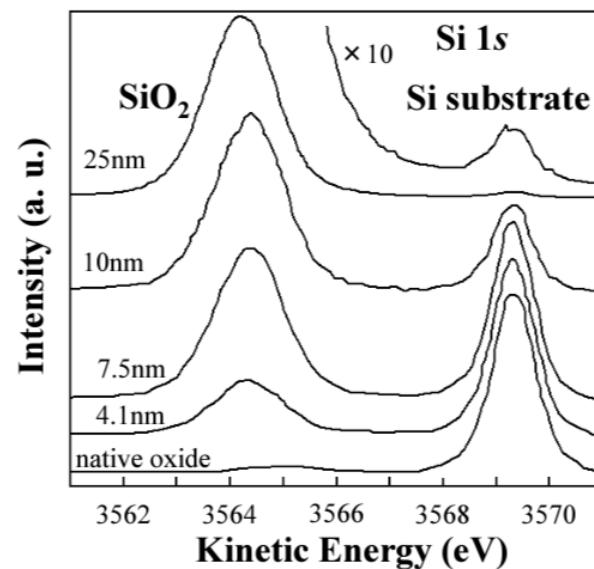


図5 SiO₂ 薄膜 (20 nm)/Si 基板構造におけるダブル X 線源 XPS 装置に。



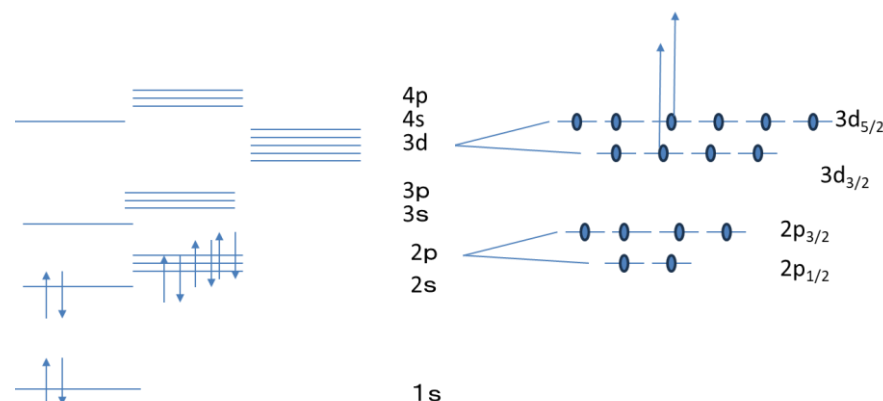
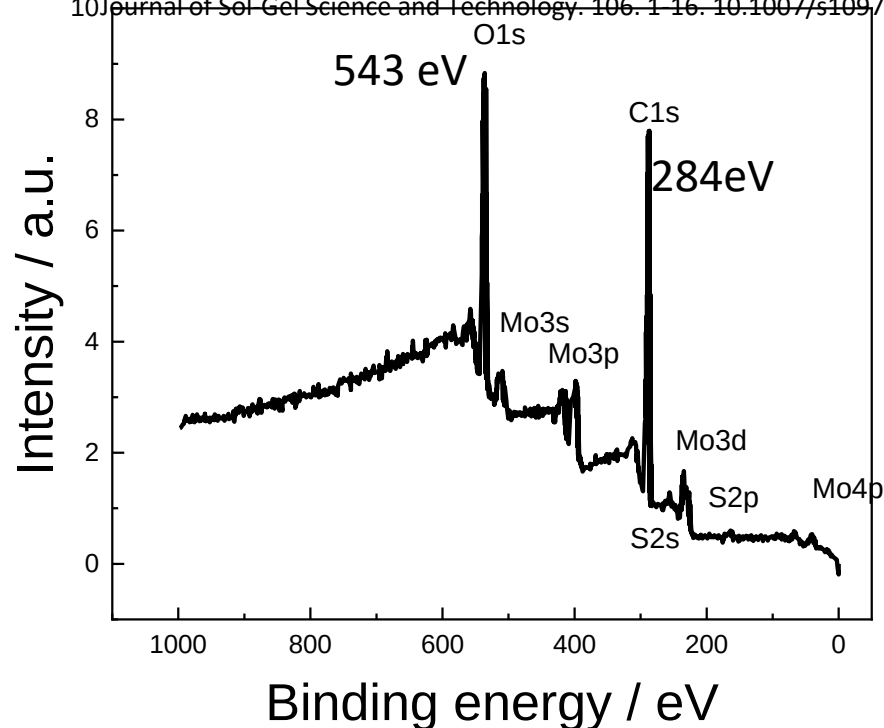
Wide scan -> 元素分析

MoS₂ on Graphene

Long, Le & Quang, Nguyen & Truong, Khuong & Trung Kien, Pham & Nguyen,

Hoc Thang & Khai, T.V.. (2023). Controllable synthesis by hydrothermal method and optical properties of 2D MoS₂/rGO nanocomposites.

Journal of Sol-Gel Science and Technology. 106. 1-16. 10.1007/s10971-023-06072-3.



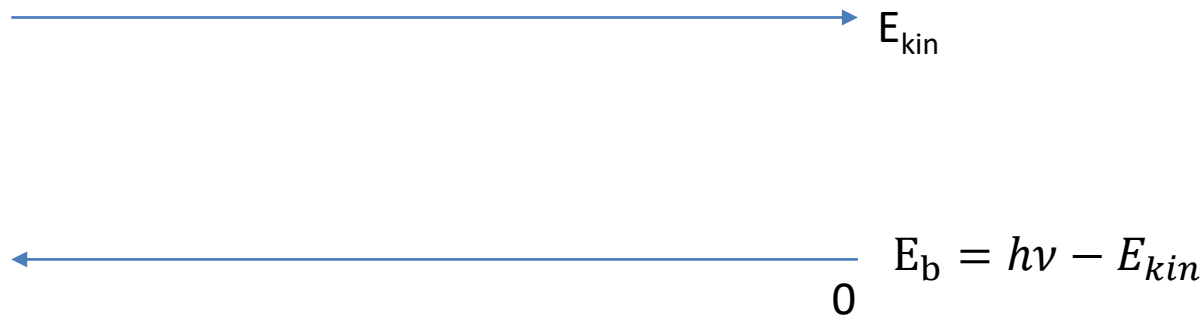
定量性については、元素感度以外に表面敏感性

<https://xdb.lbl.gov/>

Element	K 1s	L ₁ 2s	L ₂ 2p _{1/2}	L ₃ 2p _{3/2}	M ₁ 3s	M ₂ 3p _{1/2}	M ₃ 3p _{3/2}	M ₄ 3d _{3/2}	M ₅ 3d _{5/2}	N ₁ 4s	N ₂ 4p _{1/2}	N ₃ 4p _{3/2}
42 Mo	20000	2866	2625	2520	506.3†	411.6†	394.0†	231.1†	227.9†	63.2†	37.6†	35.5†
16 S	2472	230.9	163.6*	162.5*								

エネルギーは

- XPSの横軸は E_b (結合エネルギー) <
 - 線源のX線のエネルギーによらない。
 - 右側がエネルギーが小さい。
- 実際に計るのは運動エネルギー
 - 補正が必要 仕事関数など



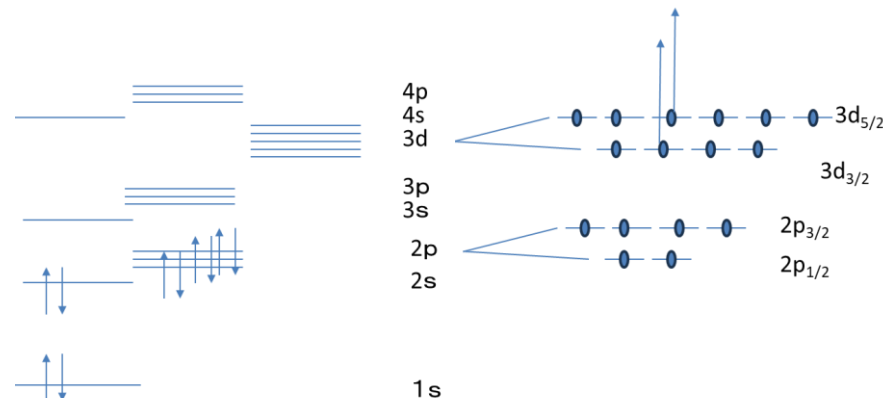
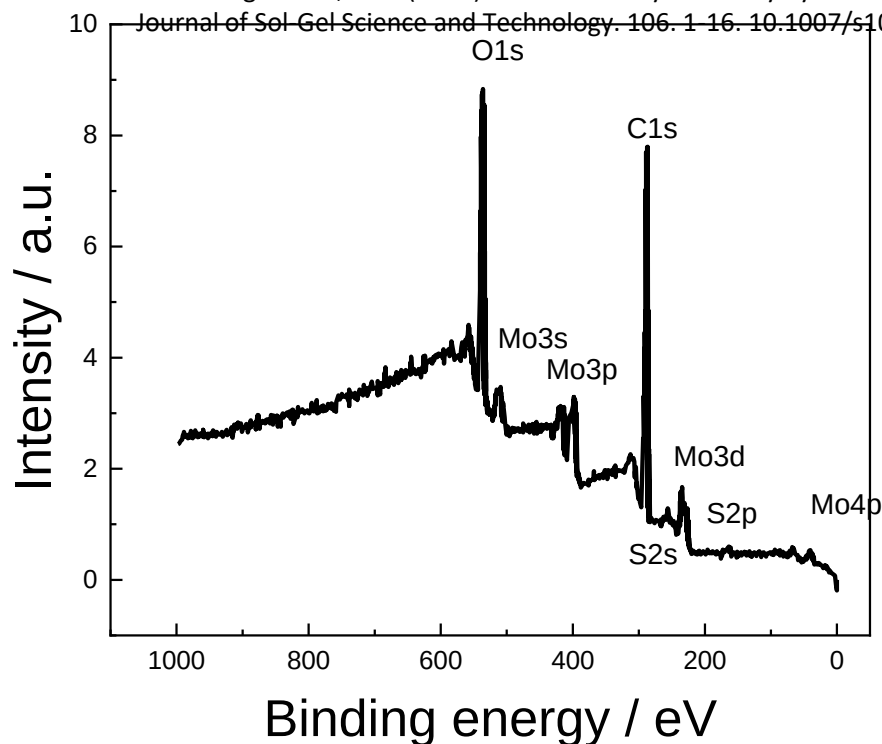
Wide scan -> 元素分析

• MoS₂ on Graphene

Long, Le & Quang, Nguyen & Truong, Khuong & Trung Kien, Pham & Nguyen,

Hoc Thang & Khai, T.V.. (2023). Controllable synthesis by hydrothermal method and optical properties of 2D MoS₂ /rGO nanocomposites.

Journal of Sol-Gel Science and Technology. 106. 1-16. 10.1007/s10971-023-06072-3.



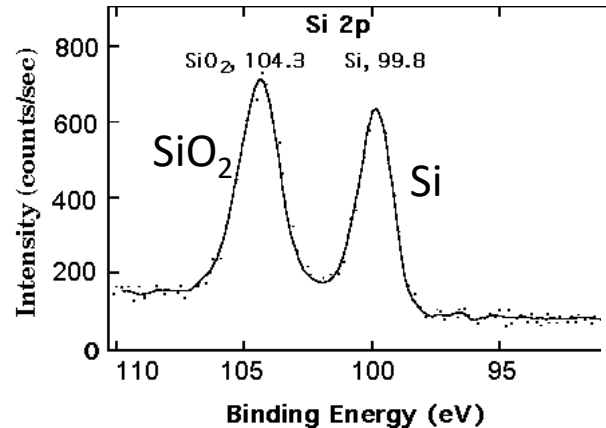
定量性については、元素感度以外に表面敏感性

<https://xdb.lbl.gov/>

Element	K 1s	L ₁ 2s	L ₂ 2p _{1/2}	L ₃ 2p _{3/2}	M ₁ 3s	M ₂ 3p _{1/2}	M ₃ 3p _{3/2}	M ₄ 3d _{3/2}	M ₅ 3d _{5/2}	N ₁ 4s	N ₂ 4p _{1/2}	N ₃ 4p _{3/2}
42 Mo	20000	2866	2625	2520	506.3†	411.6†	394.0†	231.1†	227.9†	63.2†	37.6†	35.5†
16 S	2472	230.9	163.6*	162.5*								

状態分析と化学シフト (Chemical Shift)

- 化学状態分析



- 原則:正電荷大

— 結合エネルギー大

- 例外あり、

— Ag やCu

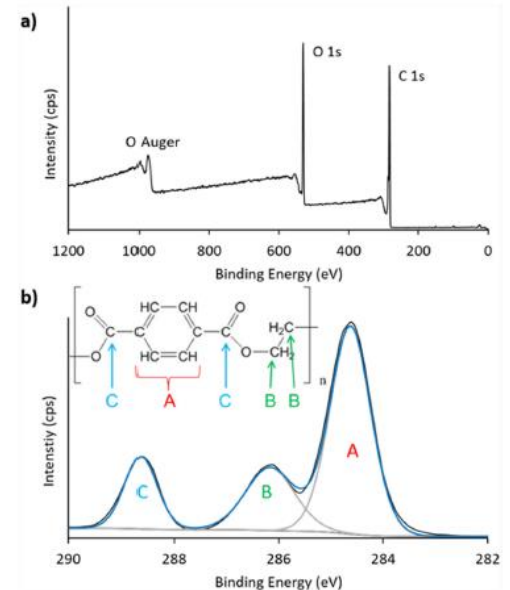
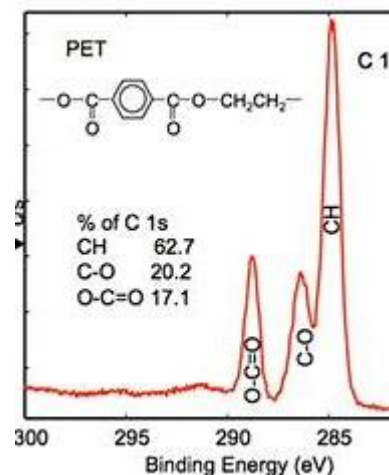


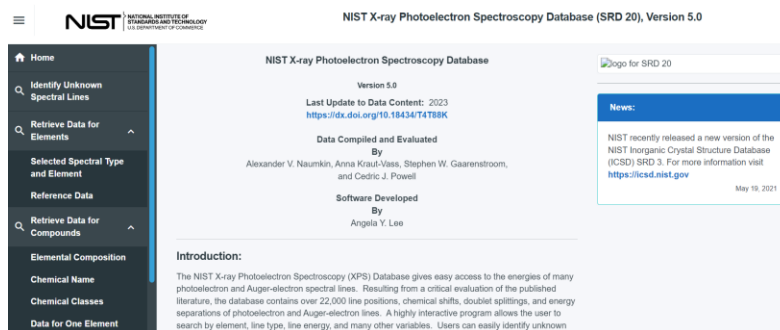
FIG. 4. XPS survey spectrum (a) and high-resolution C 1s spectrum (b) of PET. The inset of (b) shows the chemical structure of PET and the assignments of the three peaks in the C 1s spectrum.

<https://www.groupima.co/xps-%E5%8C%96%E5%AD%B8%E3%82%B7%E3%83%95%E3%83%88-%E5%8E%9F%E7%90%86/>

Stevie, F. A.; Donley, C. L., Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2020**, *38*.

データベース

- <https://srdata.nist.gov/xps/>



- <http://techdb.podzone.net/>

2p _{3/2}	Fe	707.0	±0.3	706.7	~	707.2
2p _{3/2}	FeO	709.4	±0.3	709.1	~	709.6
2p _{3/2}	Fe ₂ O ₃	710.9	±0.1	710.8	~	710.9
2p _{3/2}	FeOOH	711.6	±0.3	711.3	~	711.9
3d _{5/2}	AgF ₂	367.3	±0.3	367.0	~	367.5
3d _{5/2}	AgF	367.8	±0.3	367.5	~	368.0
3d _{5/2}	Ag	368.2	±0.1	368.1	~	368.3



Database

- [Thermofisher](#)
 - <https://www.thermofisher.com/jp/ja/home/materials-science/learning-center/periodic-table.html>
- The International XPS Database 1 – XPS Reference Spectra ...
 - [Spectra ...https://xpsdatabase.net/](https://xpsdatabase.net/)
- The XPS Library
 - <https://xpslibrary.com/>



エネルギー値の補正

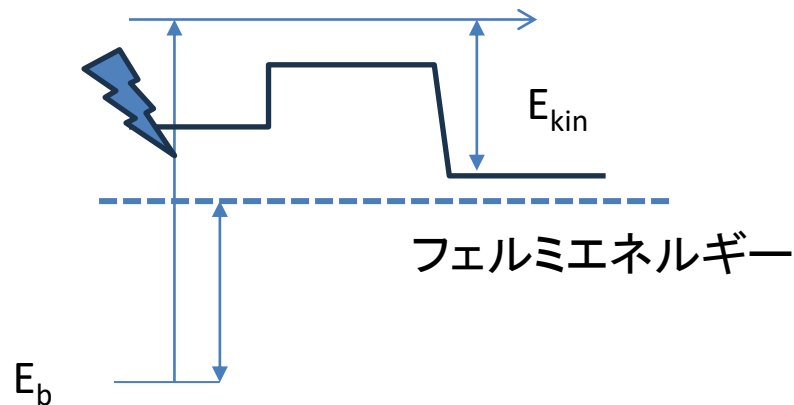
- 正しい E_b を求めるには、仕事関数が必要

そこに存在する共通元素の結合エネルギーを合わせる。フェルミエネルギーが一致しているという考え、

コンタミネーション炭素 285 eV

金を蒸着して 84eV

絶縁体やチャージアップ起きているときは
注意 フェルミエネルギーが一致しない

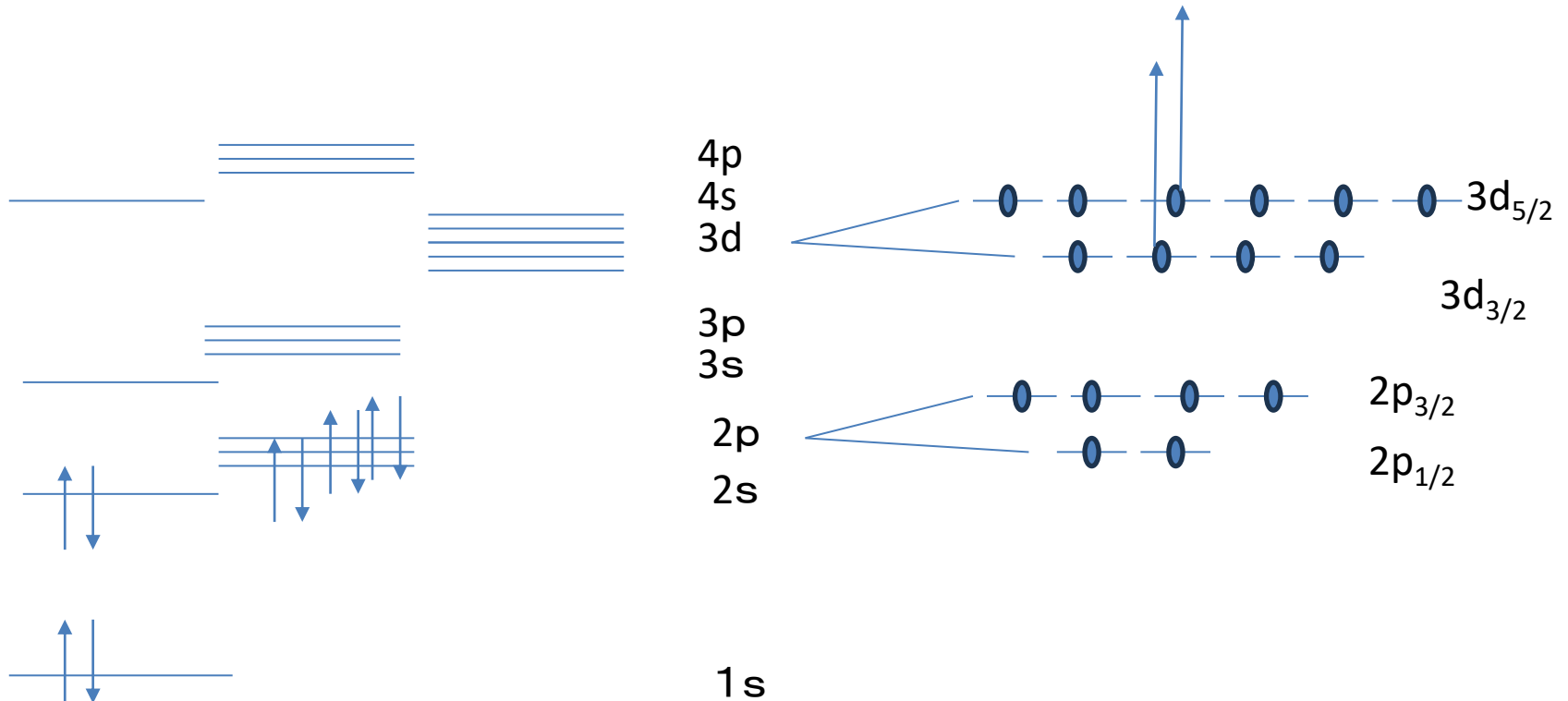


$$E_k^{\text{vacuum}} = h\nu - E_b - \phi$$

at vacuum level
 ϕ 仕事関数

光電子とピーク

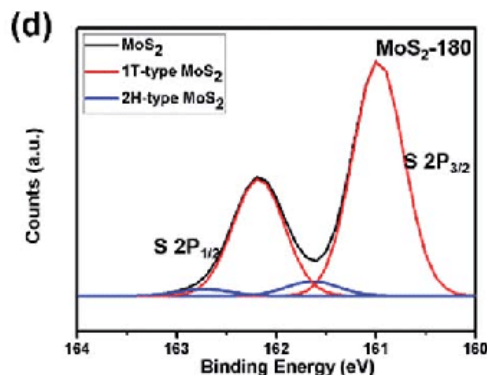
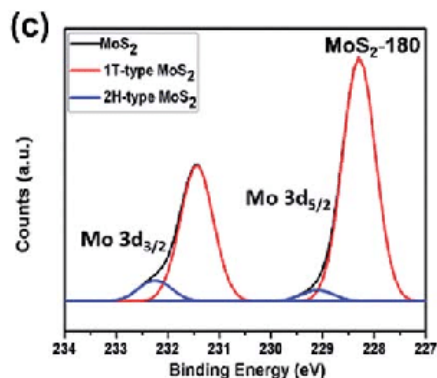
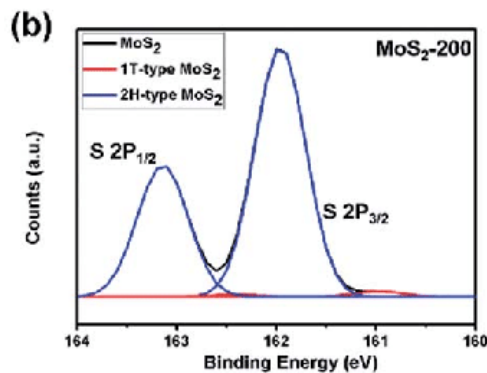
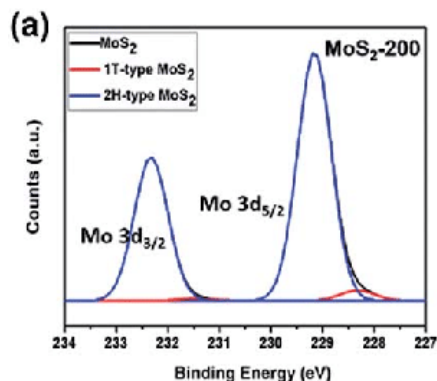
- p、dが、fが二つに分かれるときのルール pに1, dに2 fに3を割り当て、スピンには、1/2を割り当てる。自転がおなじか逆で、足したり引いたりする。pは $3/2(1+1/2)$ と $1/2(1-1/2)$ が割り当てられる。この $3/2$ と $1/2$ を全角運動量Jといい、 $2J+1$ 個のスピン軌道準位を持ち、1個ずつ電子が入る。。
- 電子の数により強度が決まるので、 $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ の強度比は6:4になる。





SR Center

MoS₂ のXPS



General rule

$nX_{J \pm 1/2}$ Peak:

$2J \pm 1$ 個の電子がある。

したがって、その強度比は
 $2J+1:2J-1$ となる。

たとえば、 $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の強度比は
 $(3/2*2+1):(1/2*2+1)=2:1$

Wei, Wei & Sun, Kai & Hu, Yun. (2016). Efficient Counter Electrode Material for Dye-sensitized Solar Cells--- Flower-structured 1T Metallic Phase MoS₂. J. Mater. Chem. A. 4. 10.1039/C6TA04743B.

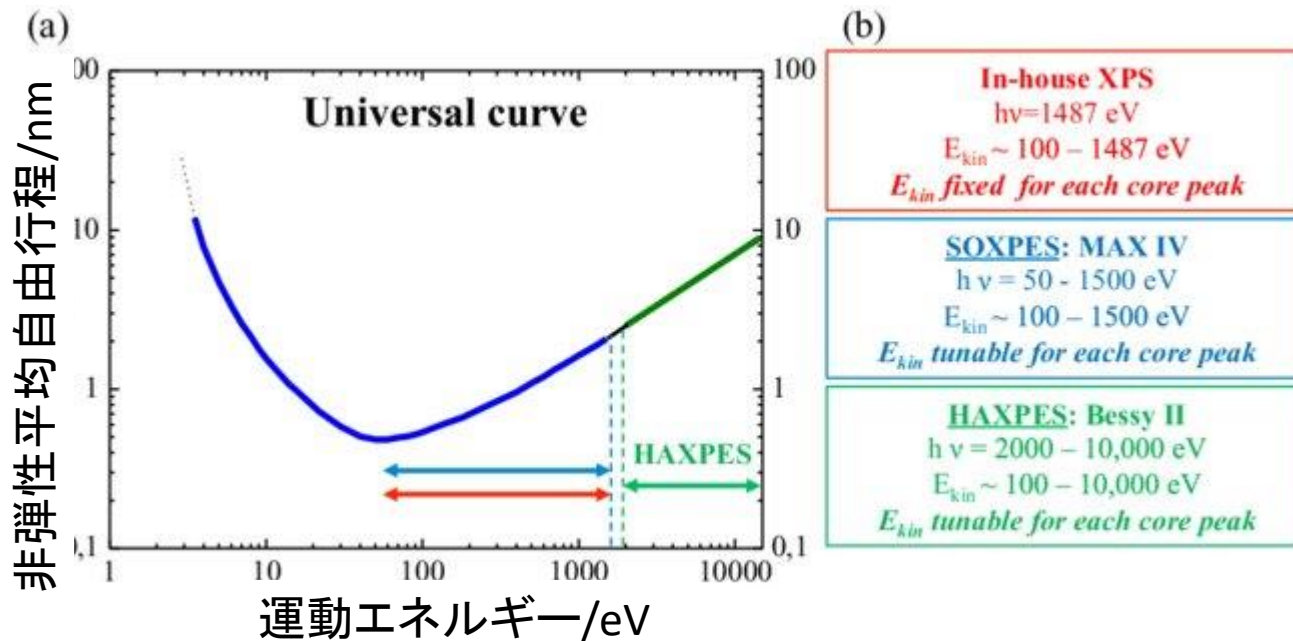
XPS 強度と定量分析

- $I = I_0 \cdot \sigma \cdot n \cdot \gamma$
 - I_0 入射X線強度
 - σ ターゲット 元素の特定軌道電子の断面積
 - n ターゲット 元素の表面密度
 - γ 厚み補正:表面のみでは $\gamma = 1$



SR Center

脱出深度と表面敏感

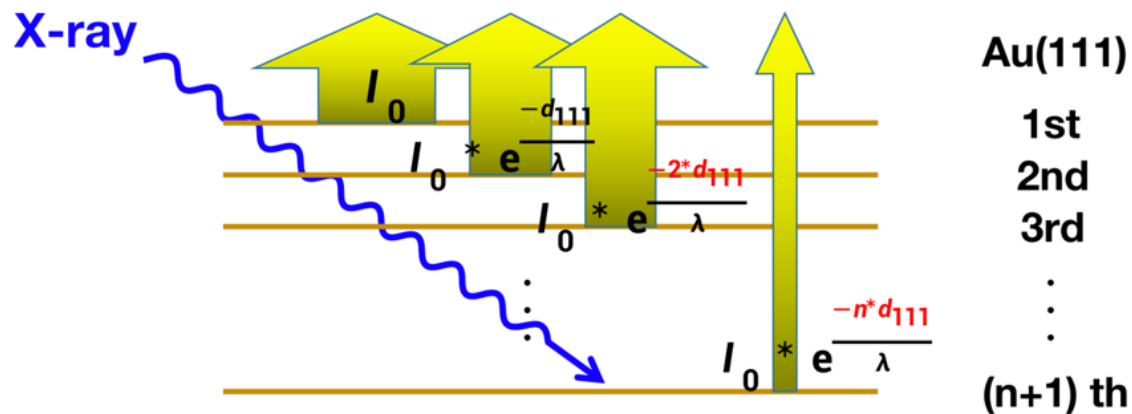


Philippe, Bertrand & Hahlin, Maria & Edström, Kristina & Gustafsson, T. & Siegbahn, H. & Rensmo, Hakan. (2015). Photoelectron Spectroscopy for Lithium Battery Interface Studies. Journal of the Electrochemical Society. 163. A178-A191. 10.1149/2.0051602jes.

- 電子は物質内部から出てこれない。XPSは表面敏感(20年前の常識)
- したがって、表面にある元素に高感度
- 表面敏感

XPS 強度と定量分析

Photoelectron detector



$$I_{total} = I_0 + I_0 * e^{-\frac{d_{111}}{\lambda}} + I_0 * e^{-\frac{2 \cdot d_{111}}{\lambda}} + \dots + I_0 * e^{-\frac{n \cdot d_{111}}{\lambda}} \approx I_0 / (1 - e^{-\frac{d_{111}}{\lambda}})$$

$$d_{Au(111)} = 2.3515 \text{ \AA}.$$

$$\text{Al source, } \lambda = 16.53 \text{ \AA}. \quad I_{total} = 7.541 * I_0.$$

無限の厚みを持つ Auからも表面と比べて、7.5倍程度しか強くない。

角度分解による深さ分析

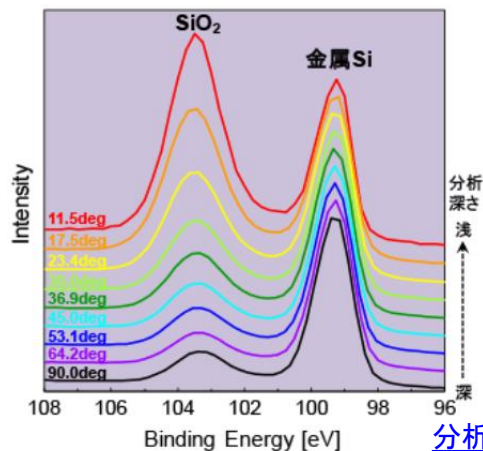
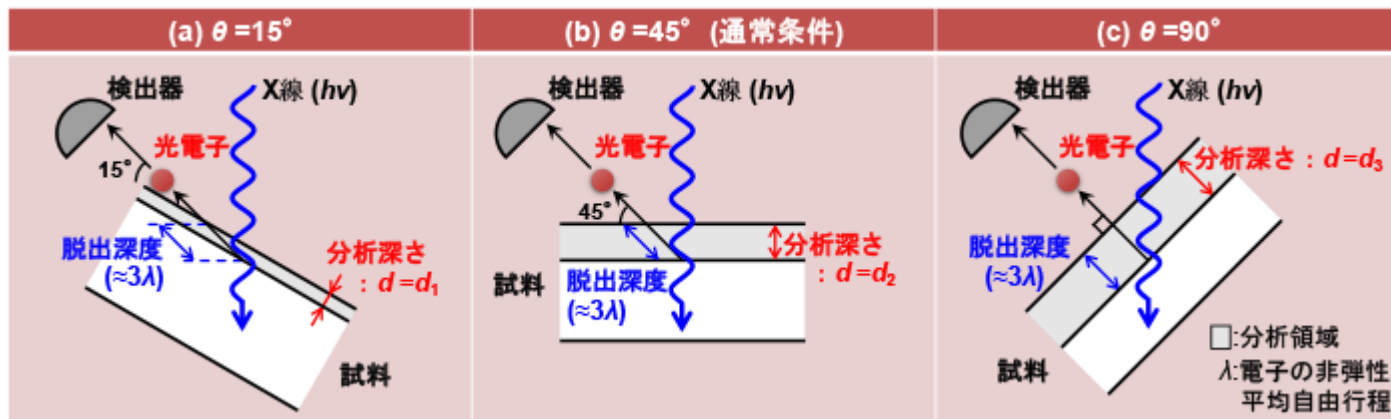


図1 Si2pスペクトルの変化

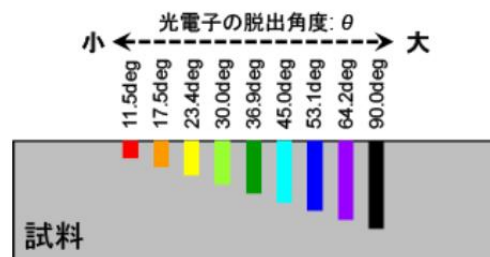


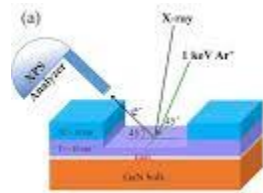
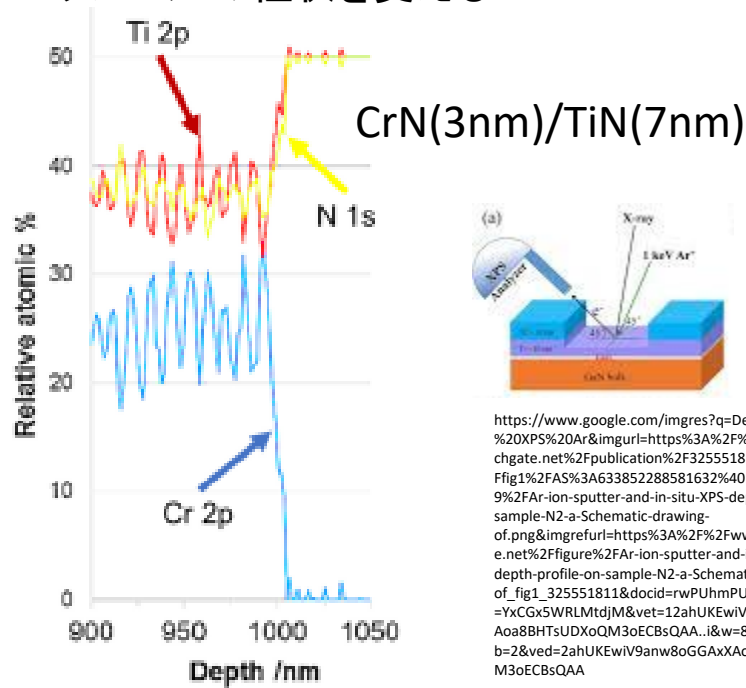
図2 θ の違いによる分析深さの模式図

分析事例: AR-XPSによるSiウエハの深さ方向分析 | カネカテクノロジー | カネカグループの分析会社 (ktr.co.jp)

他の深さ分解測定

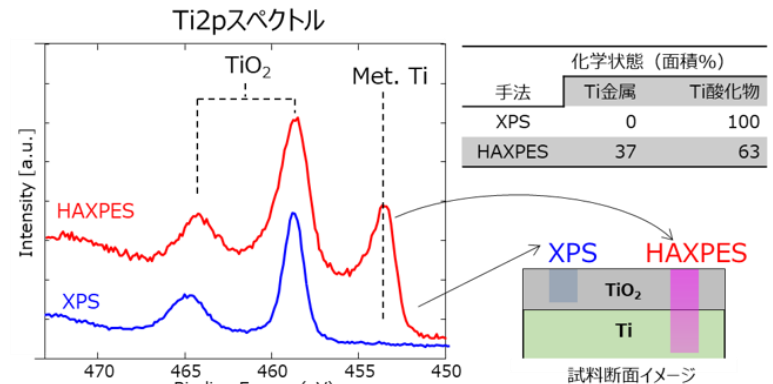
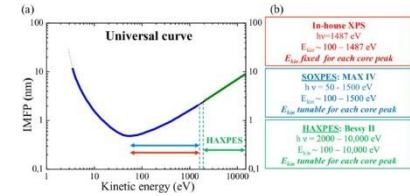
Ar Cluster Ion 銃を使って、掘っていく。

- 破壊的
- サンプルの性状を変える



https://www.google.com/imgres?q=Depth%20profile%20XPS%20Ar&imgurl=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fpublication%2F325551811%2Ffigure%2Ffig1%2FAS%3A633852288581632%401528133570029%2FAR-ion-sputter-and-in-situ-XPS-depth-profile-on-sample-N2-a-Schematic-drawing-of.png&imgrefurl=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2FAR-ion-sputter-and-in-situ-XPS-depth-profile-on-sample-N2-a-Schematic-drawing-of_fig1_325551811&docid=rwPUhmPUyJfRzM&tbid=YxCGxSWRLMtdjM&vet=12ahUKEwI99anw8oGGAXAoa8BHTsUDXoQM3oECBsQAA.i&w=850&h=681&hb=2&ved=2ahUKEwI99anw8oGGAXAoa8BHTsUDXoQM3oECBsQAA

HAXPES (Hard X-ray Photoelectron spectroscopy)



https://www.nstec.nipponsteel.com/technology/physical-analysis/surface-analysis/surface-analysis_02_haxpes.html

表面と真空 Vol. 64, No. 11, pp. 499-503, 2021

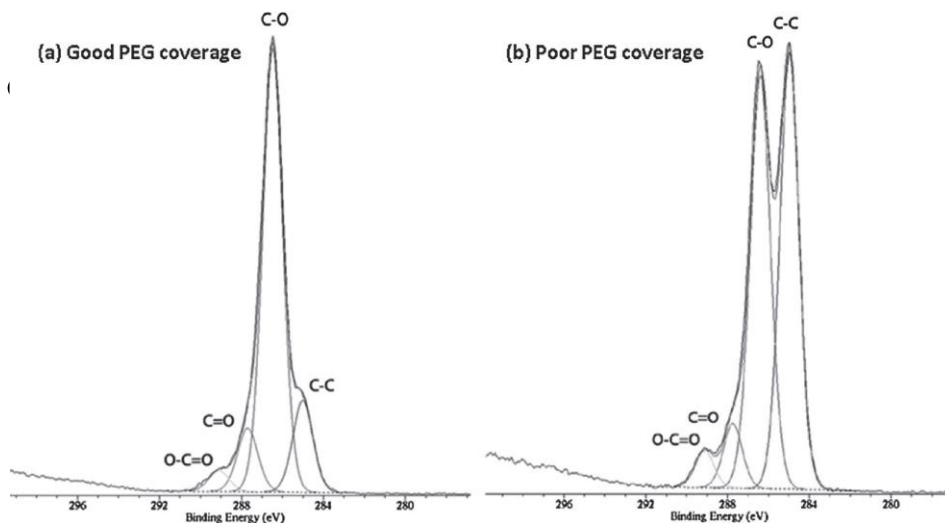
特集「実用表面分析の最近の進展」

<https://doi.org/10.1380/vss.64.499>

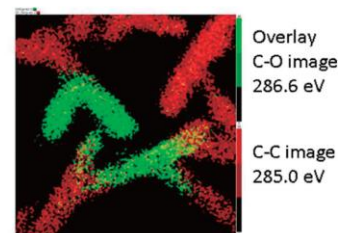
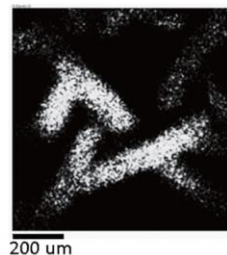
imaging

電子レンズをつかい、
局所分析

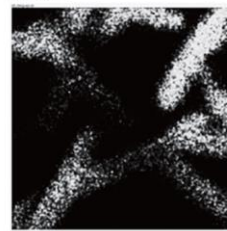
ステージを動かし、イ
メージング



C-O image
286.6 eV



C-C image
285.0 eV



PEG でコートしたPP

表面と真空 Vol. 64, No. 11, pp. 499–503, 2021
特集「実用表面分析の最近の進展」
<https://doi.org/10.1380/vss.64.499>

Ambient pressure XPS

Pantforder, J. RSI 76 014102 2005

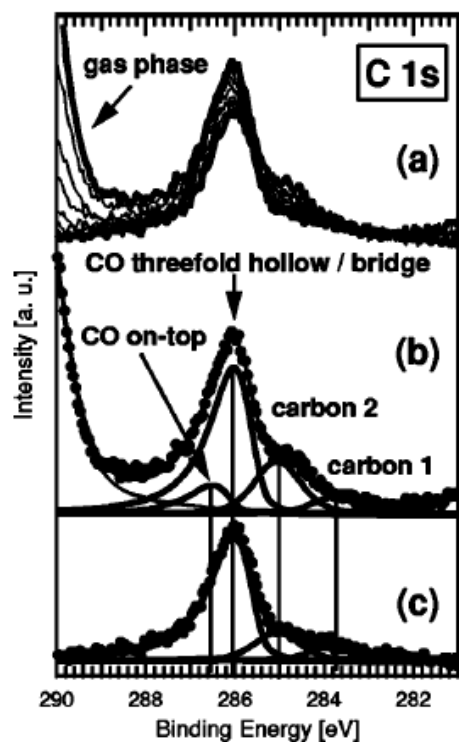
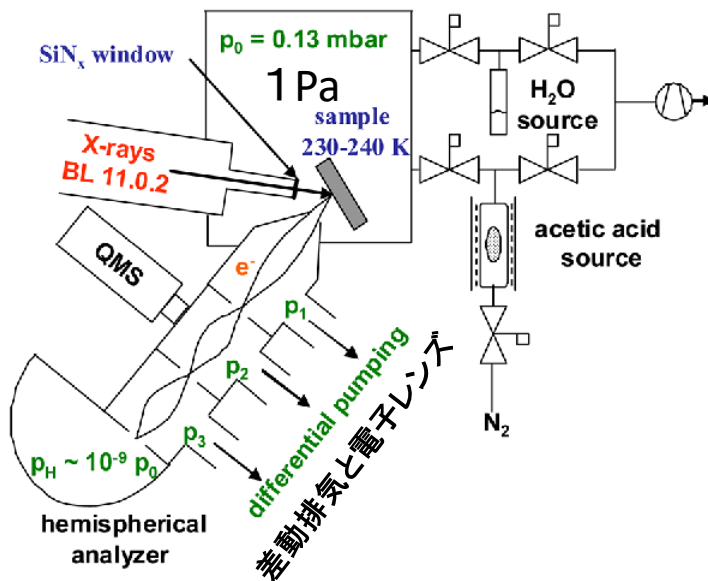


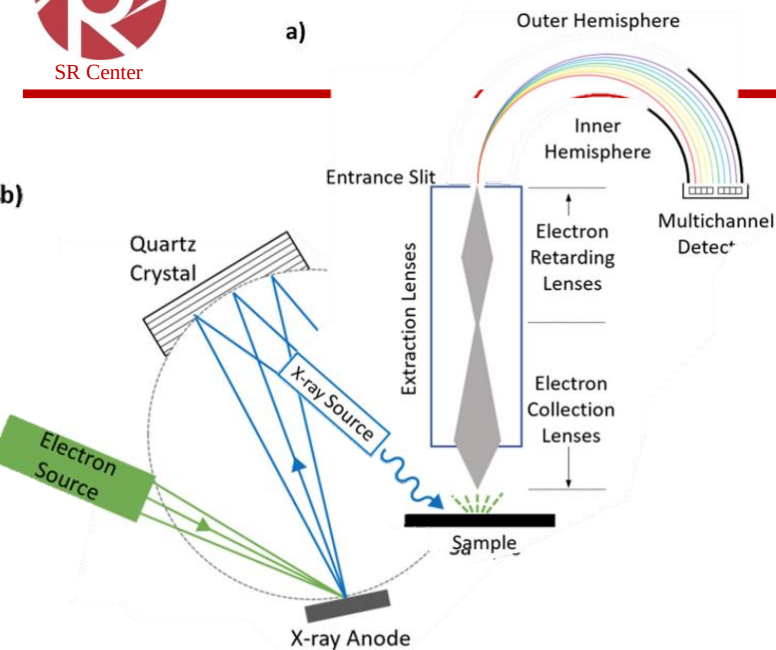
FIG. 11. Fitting results of *in situ* C 1s spectra ($h\nu=1486.6$ eV, $\theta=0^\circ$) at different CO pressures from 5×10^{-8} mbar to 1 mbar. (a) Data from Fig. 5 after normalization and subtraction of a Shirley background; (b) fit of the data for $p=1$ mbar; (c) fit of the data for $p=5 \times 10^{-8}$ mbar (see the text for details).



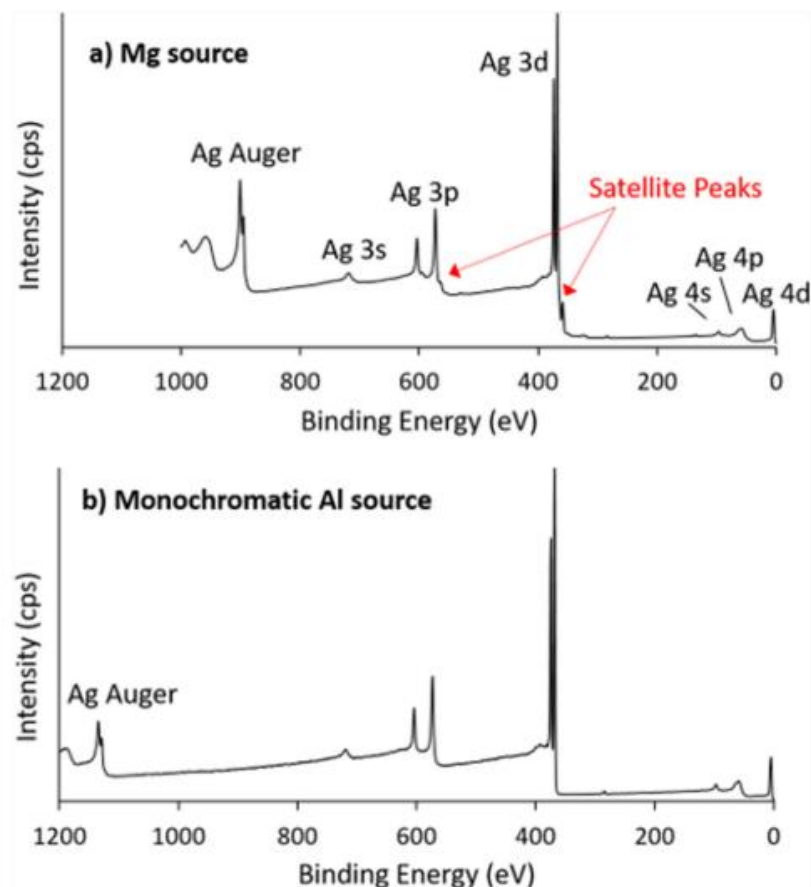
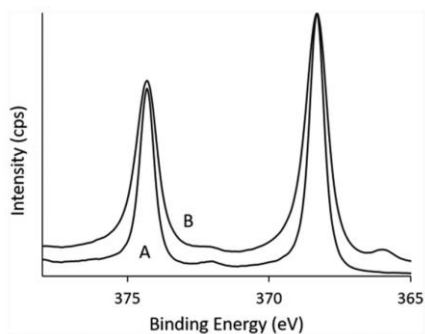


SR Center

モノクロメータによる高分解能測定

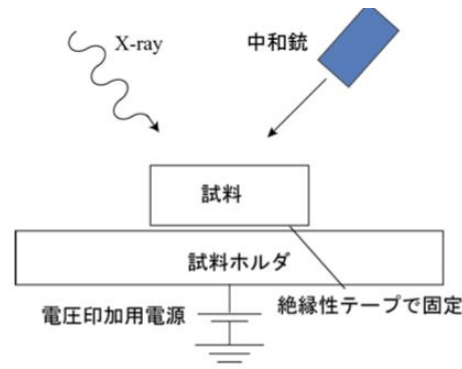
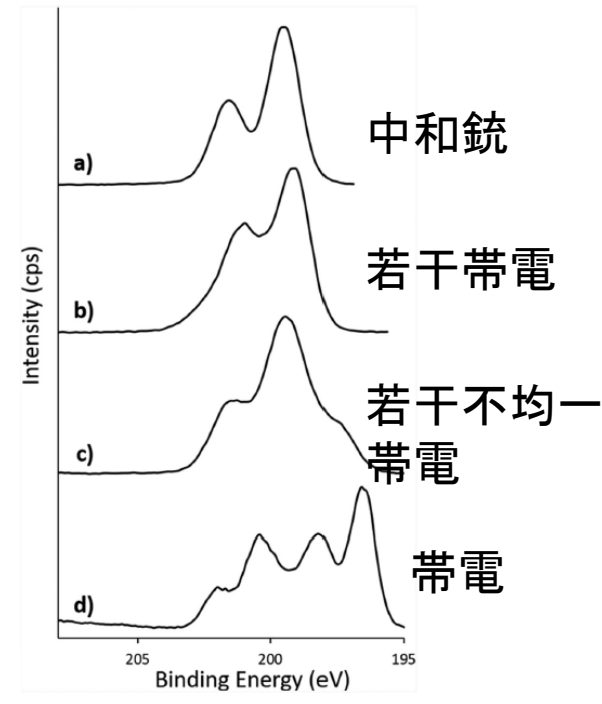


長所 k_{β} にもとづくサテライトピーク 除去
バックグラウンド減少によるS/B比向上
高分解能化



絶縁サンプルとチャージアップ

- 絶縁サンプル
- 高真空が必要である。(液体の測定は難しい。)
- 試料から電子が出るので、電荷保証が必要。
- 絶縁体の測定は難しい。粉末にして、導電テープ(カーボン)に塗布 あるいは Inなどの柔らかい金属にめり込ませる。Alの板にヤスリがけしてつける。
- フラッドガン(中和銃)



フラッドガン

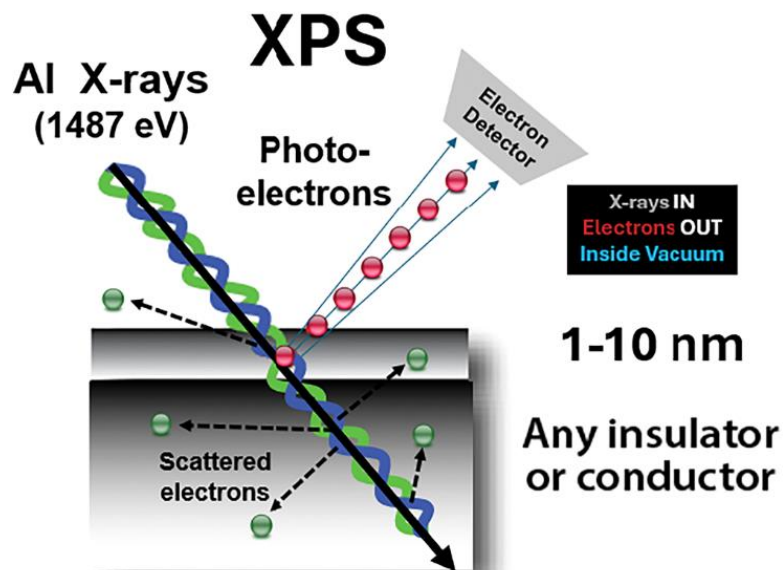
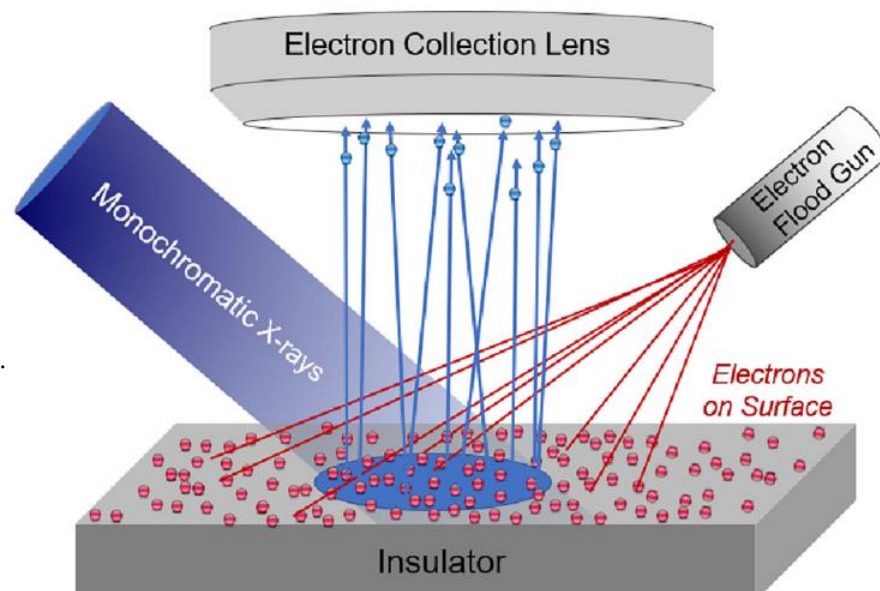


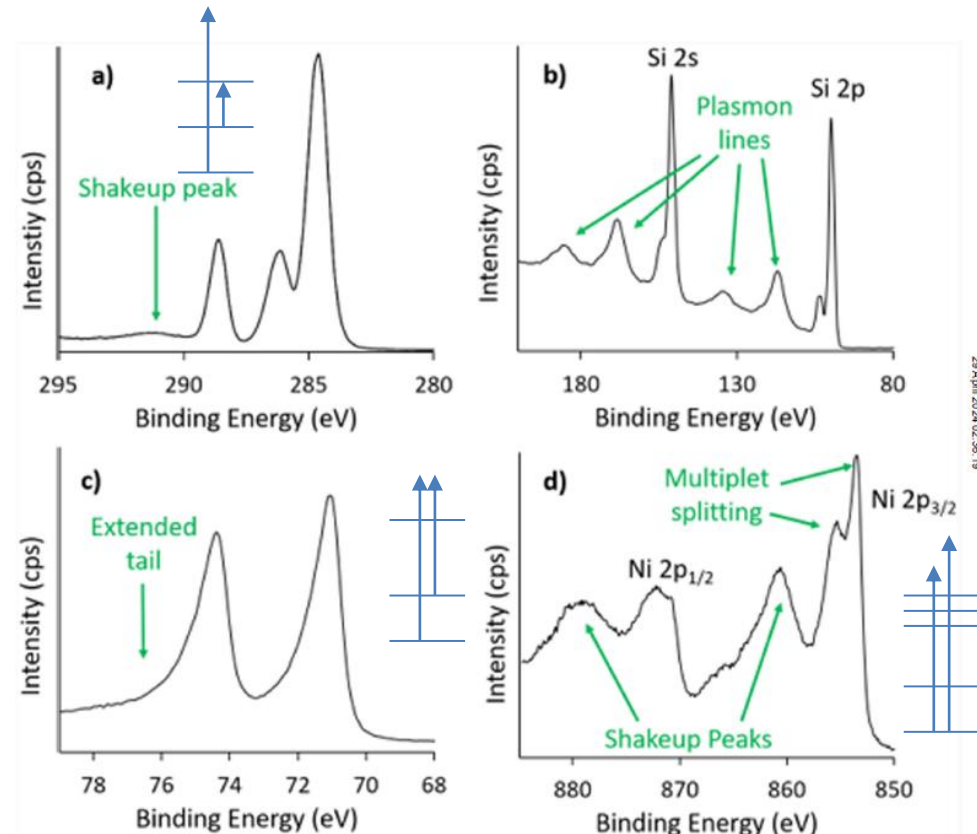
FIG. 1. Schematic of the fundamental physics of XPS. X rays IN and electrons OUT in high vacuum.



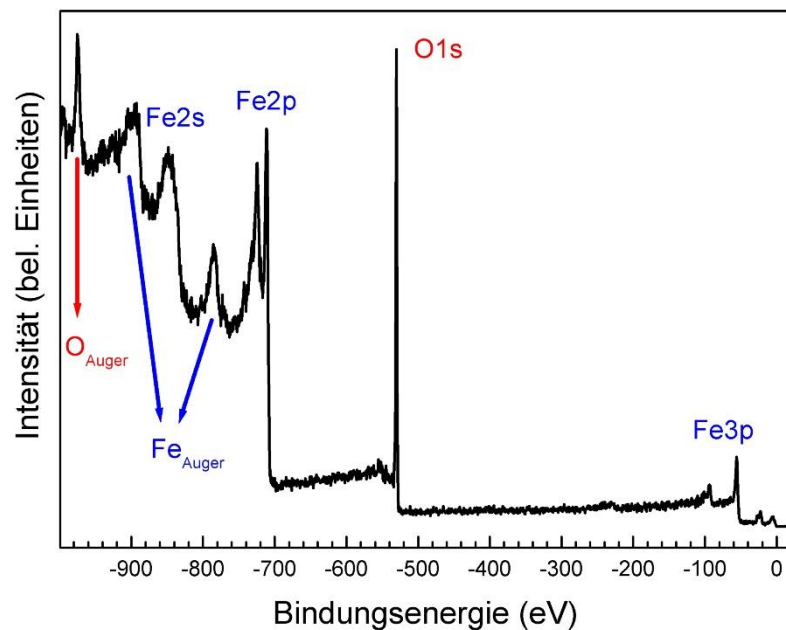
1. Vincent Crist, B., XPS guide for insulators: Electron flood gun operation and optimization, surface charging, controlled charging, differential charging, useful FWHMs, problems and solutions, and advice. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2024**, **42**.

様々なピーク構造

- Shake up
 - 遷移金属化合物などで、多電子励起
- Plasmon
 - 伝導電子が集団励起
- Multiplet
 - スピン軌道多重項

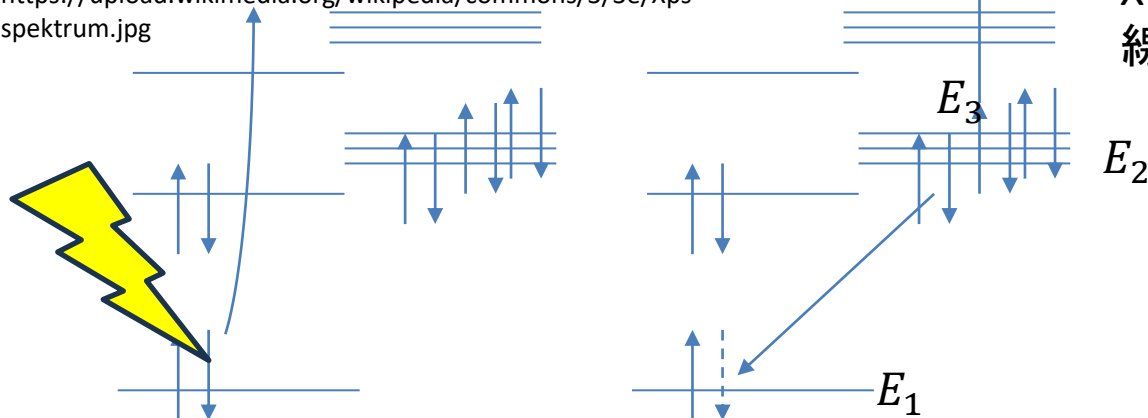


Auger



$$E_{\text{Auger}} = (E_2 - E_1) - E_3$$

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3e/Xps-spektrum.jpg>

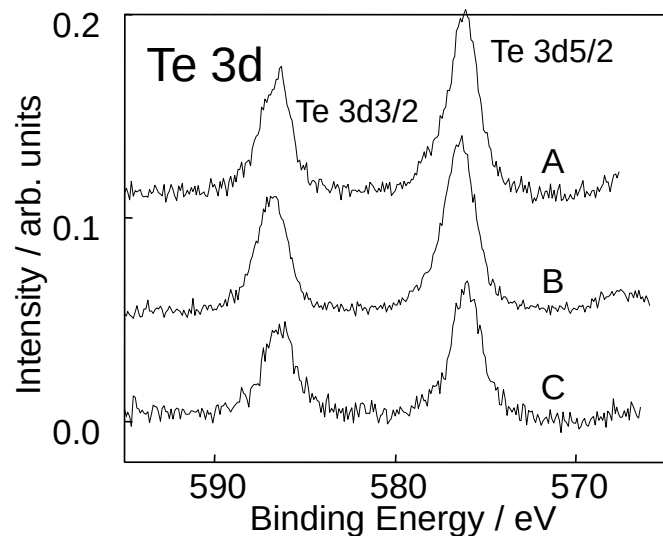
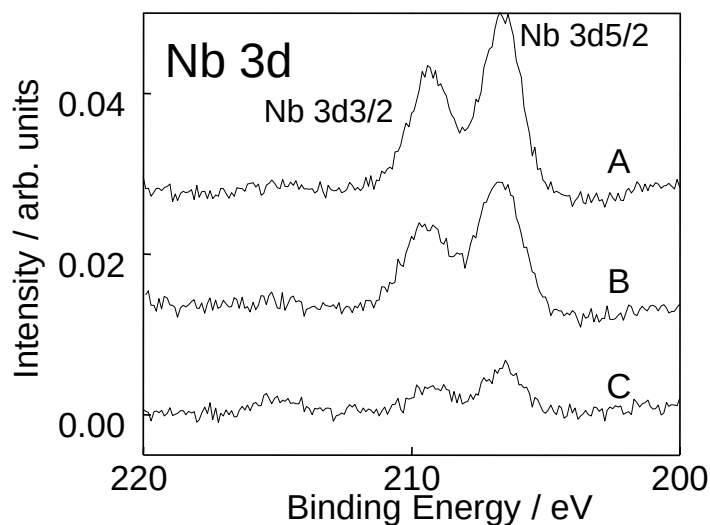
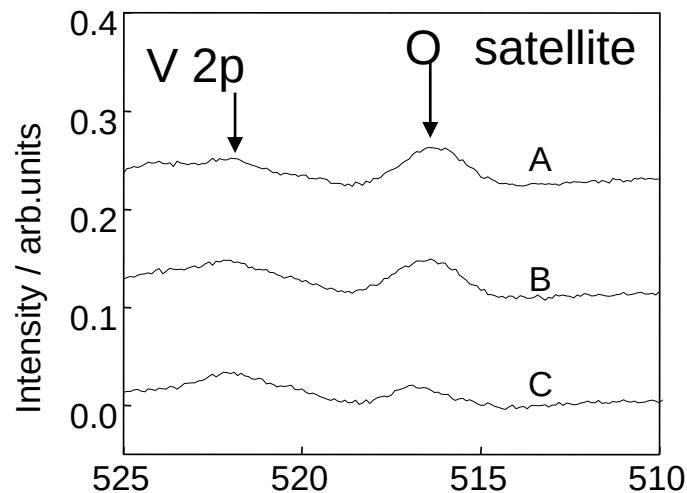
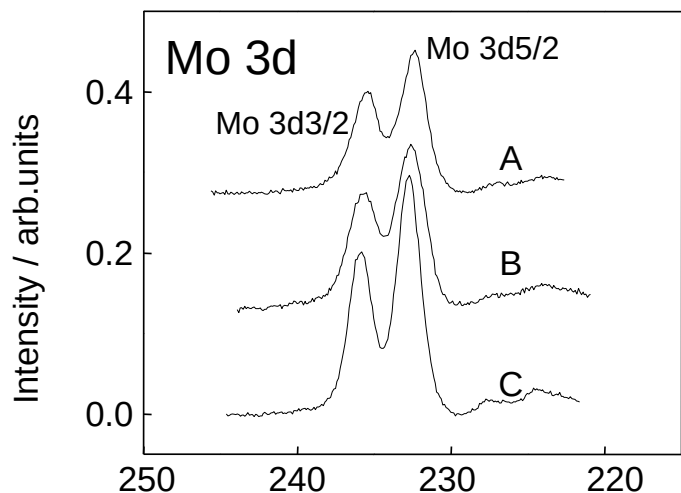


Auger電子の運動エネルギーは
X-線のエネルギーによらない。
線源が変わると位置が変わる

Mo-Te-V-Nb酸化物(三菱化学触媒)

SR Center

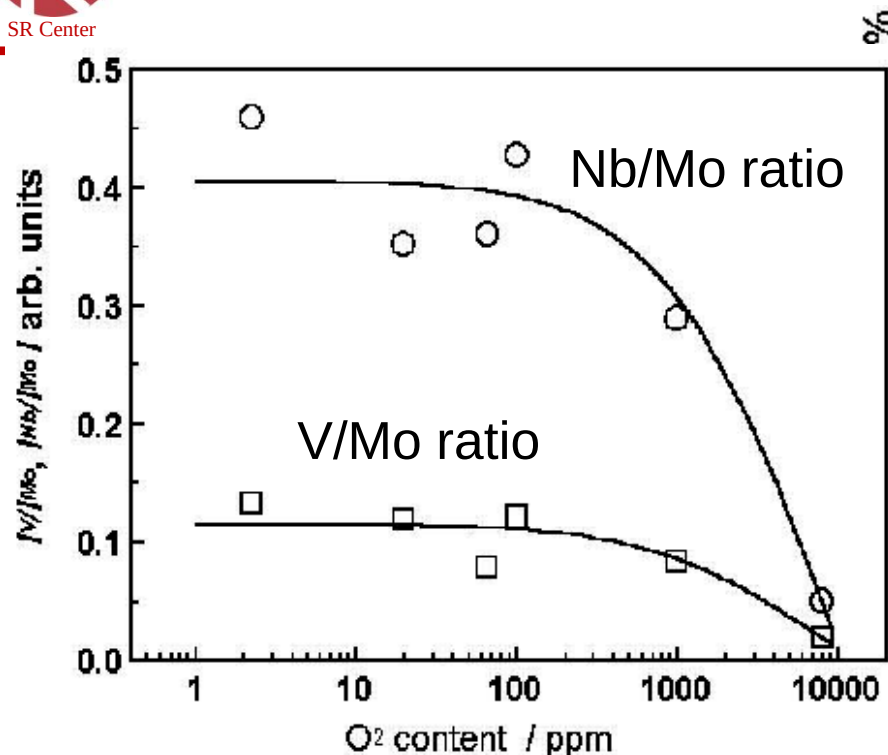
■ A → B → C 順に酸素濃度を高くしていくと。





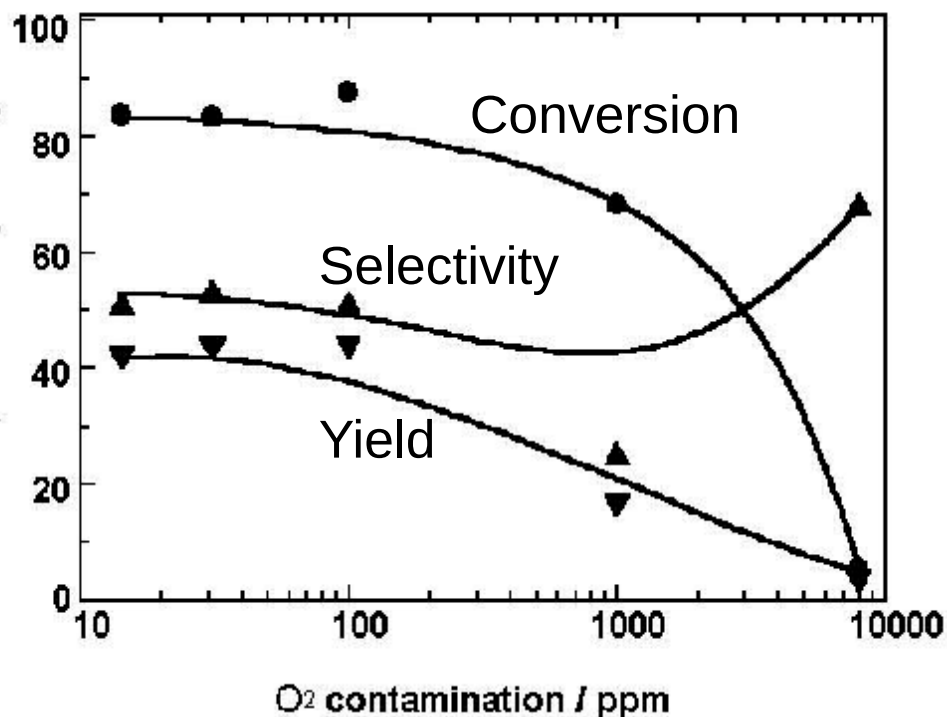
SR Center

表面濃度と焼成ガス中の酸素濃度



XPS結果

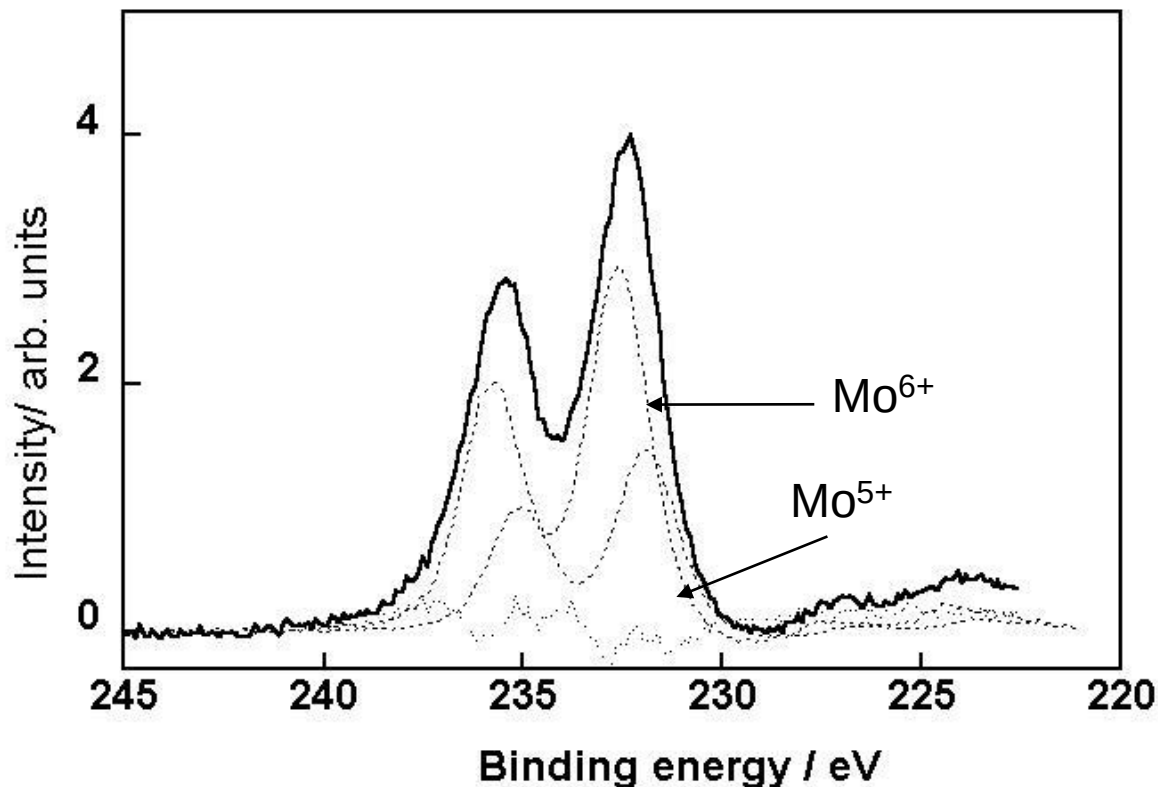
焼成ガス中の酸素濃度が増えると
表面のMo濃度が高くなる。



プロパンのアンモ酸化

Moのピーク分割

- 価数によりエネルギー(結合エネルギー)が異なる。

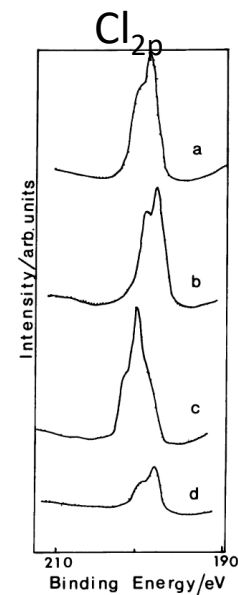
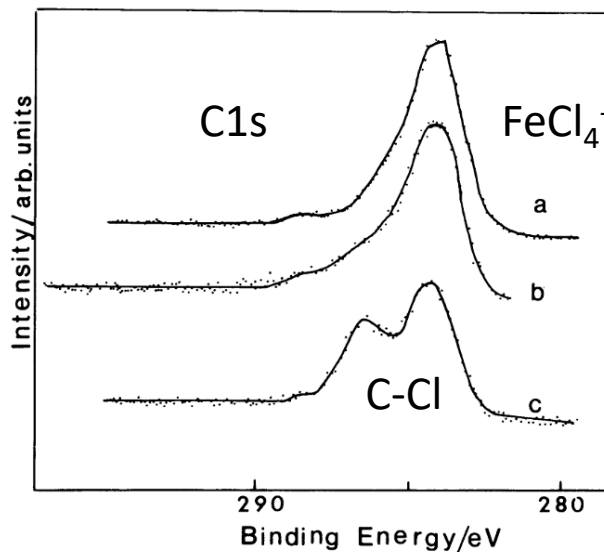
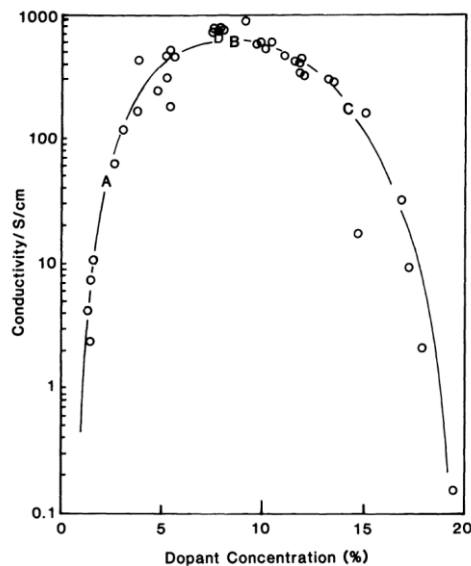


- ピーク分割には任意性があるので、他の分析法と組み合わせた総合的な解釈が望ましい。



FeCl_4^- -doped $(\text{CH})_x$

- Polyacetylene ($-(\text{CH})_x$ - semiconductor)
- Doping(I_2 , K, FeCl_3) increases the electron conductivity.
- Dopant structures are I_3^- , K^+ , FeCl_4^-
- Overdoping decreases the conductivity.



XPSとは

XPSとはX-ray Photoelectron Spectroscopy の略です。

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Application)とも呼ぶことがある。

Prof. Kai Siegbahn is an inventor of XPS, who won the Nobel prize 1981,

X線により内殻電子が光電子として放出され、その光電子の運動エネルギー-に対する放出強度から物質表面の化学分析ができる手法である。

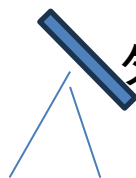
$$E(\text{光電子の運動}) = \\ h\nu(\text{光子}) - E(\text{内殻電子の束縛})$$

X線源

- 制動輻射



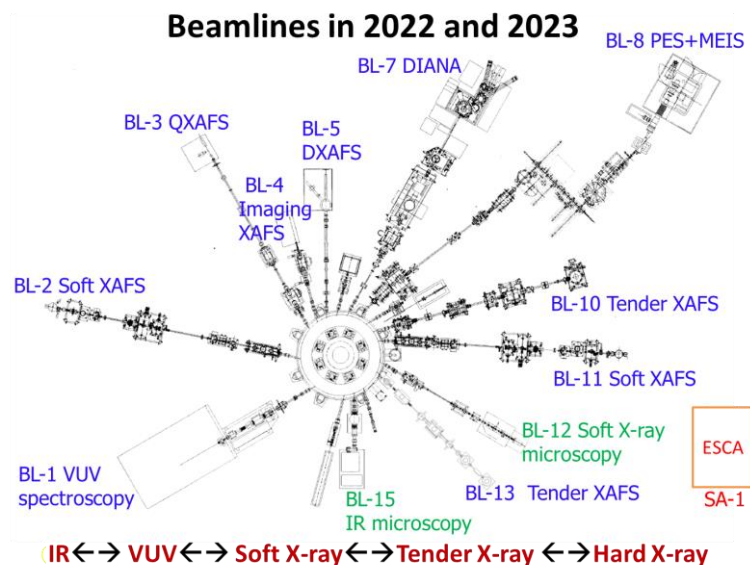
電子銃



特性X線

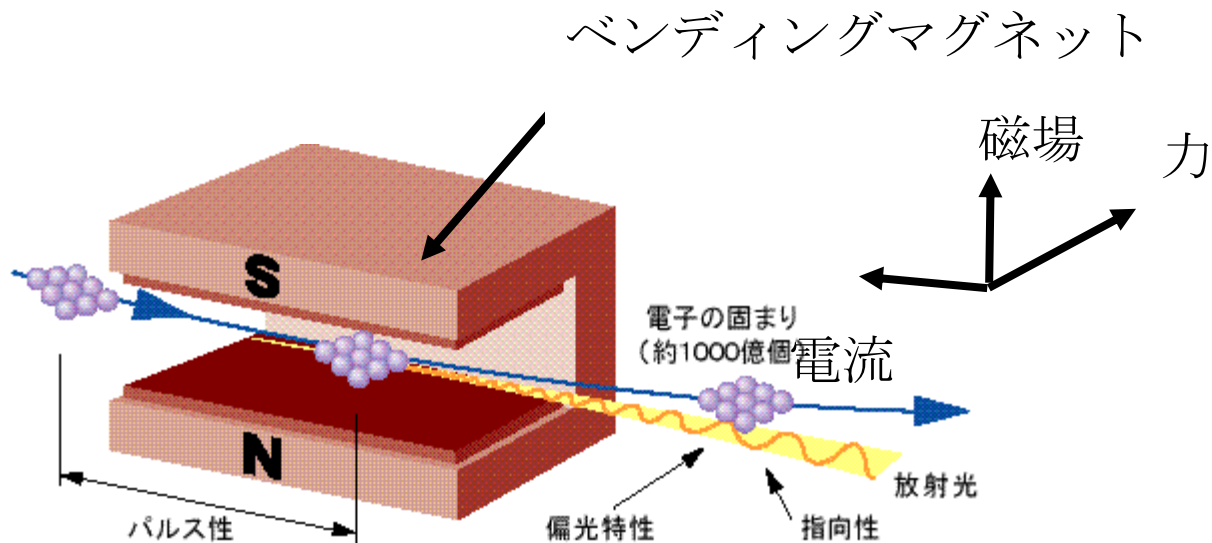
ターゲット (Al, Mg, など)

- 放射光



放射光の発生

- 磁場中を電子が光速で通り抜ける。内側に加速度を受け曲がる(ベンディング) このとき、上記の原理で、加速度を受けるため放射光を出す。





SR Center

放射光の特性

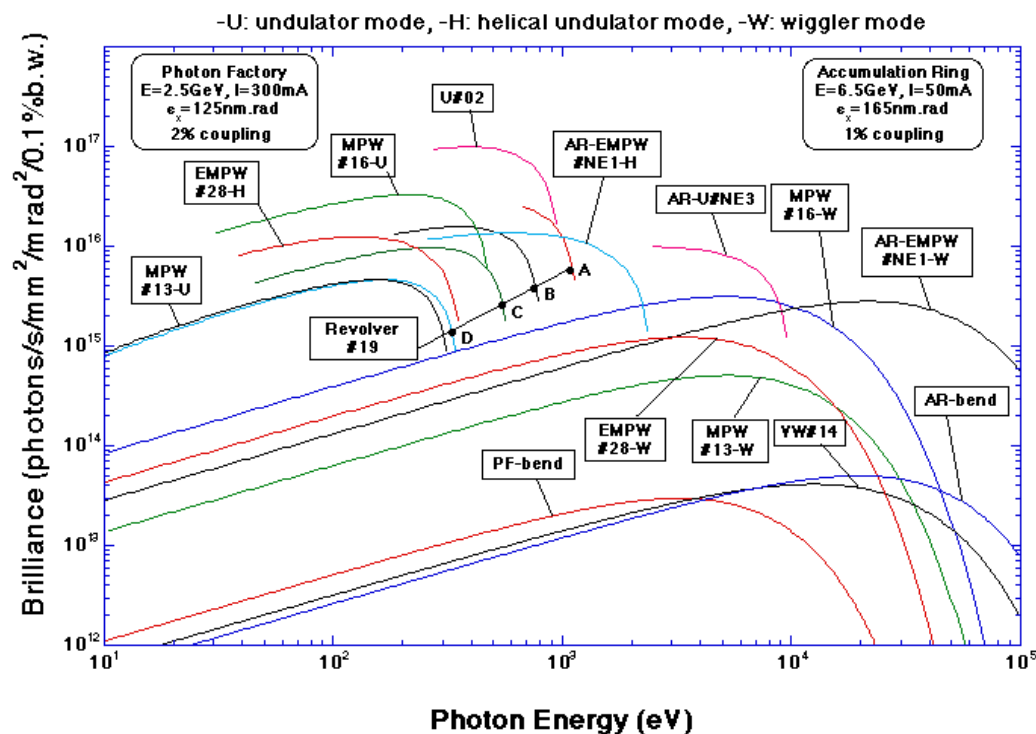
- 1. 幅広いエネルギースペクトルを持つ
- 2. パルス性の光である。
- 3. 収束した光
- 4. 直線偏光を持つ
- 5. 強力な光である。



SR Center

放射光のスペクトル特性

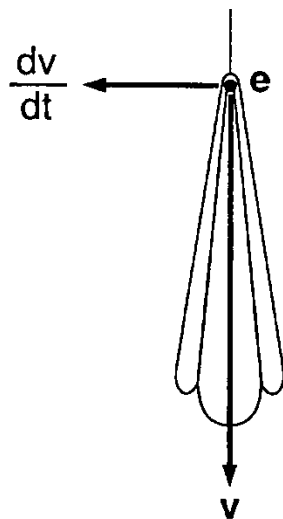
- 放射光のスペクトル特性—幅が広い



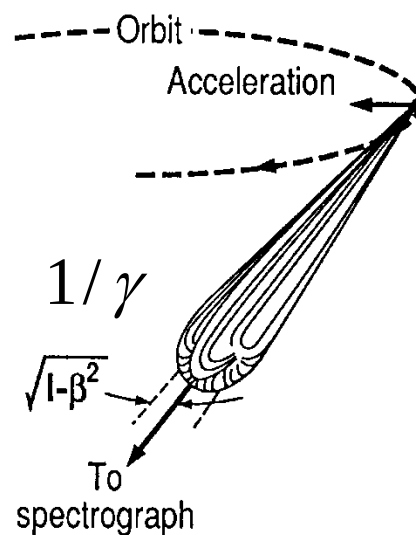
Photon Facotryの放射光スペクトル

収束した光

- 光速に近い速度で走る電子



(a)



(b)

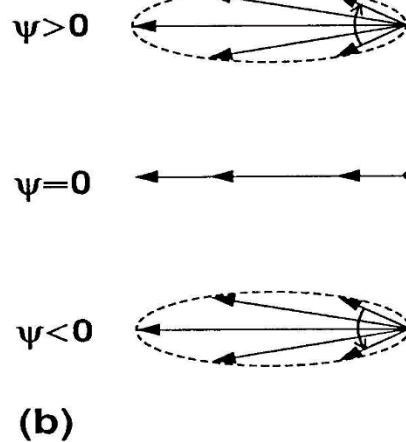
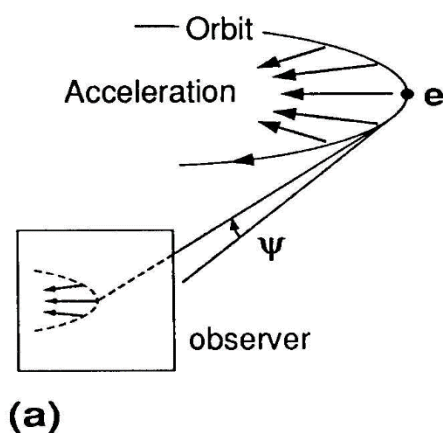
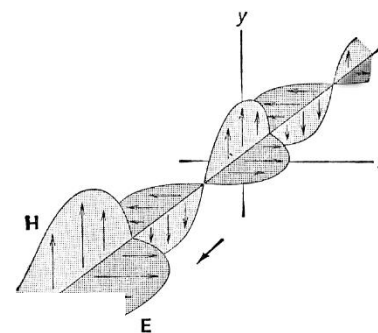
$$\beta = v / c$$

$$\gamma = 1 / \sqrt{1 - \beta^2}$$

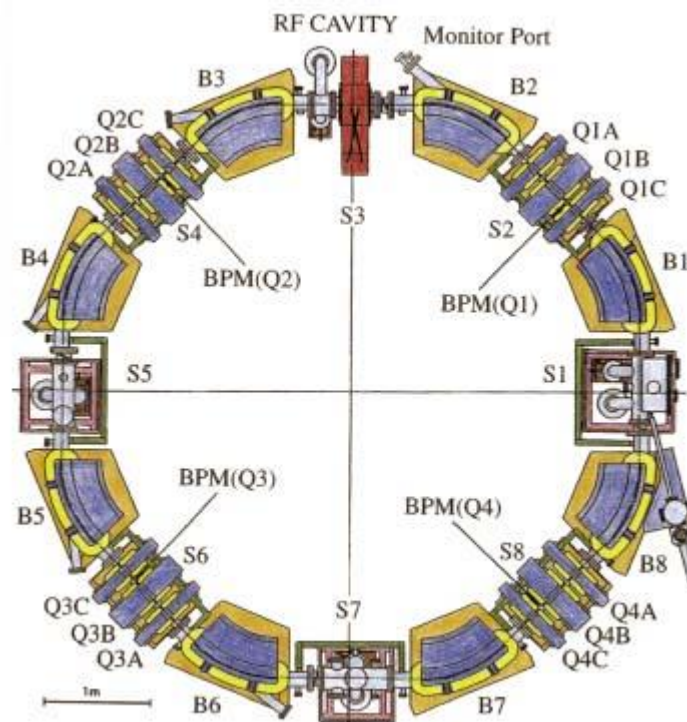
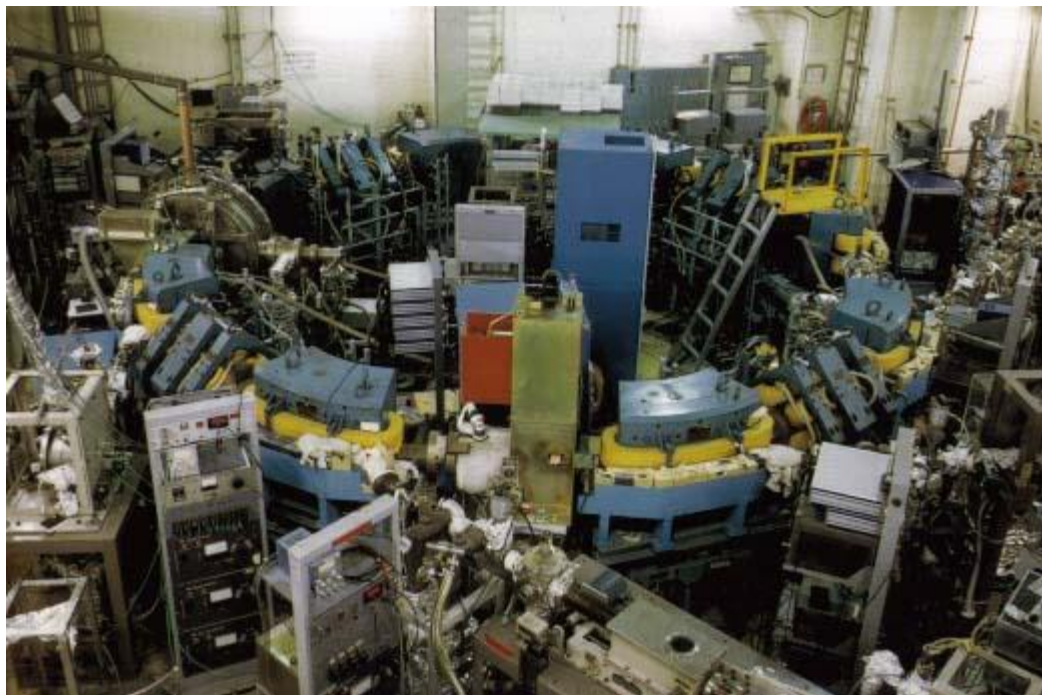
放射光は直線偏光している。

- 光は横波である。電場と磁場が互いに進行方向に垂直に振動している。

放射光は電子の軌道面に平行に電場ベクトルが偏光している。



INS SOR



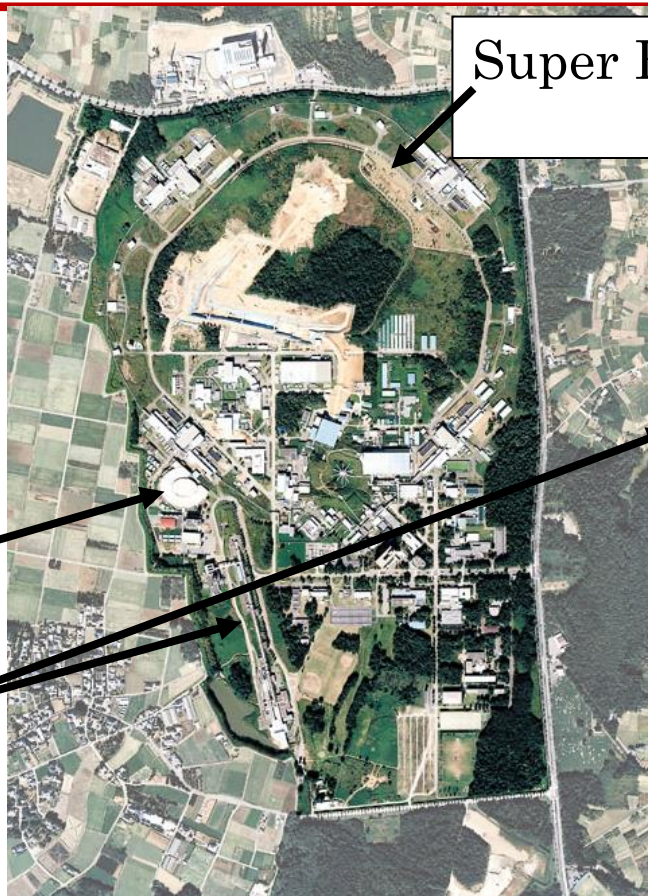
PFの航空写真

Super B factory

PF

LINAC

LINAC



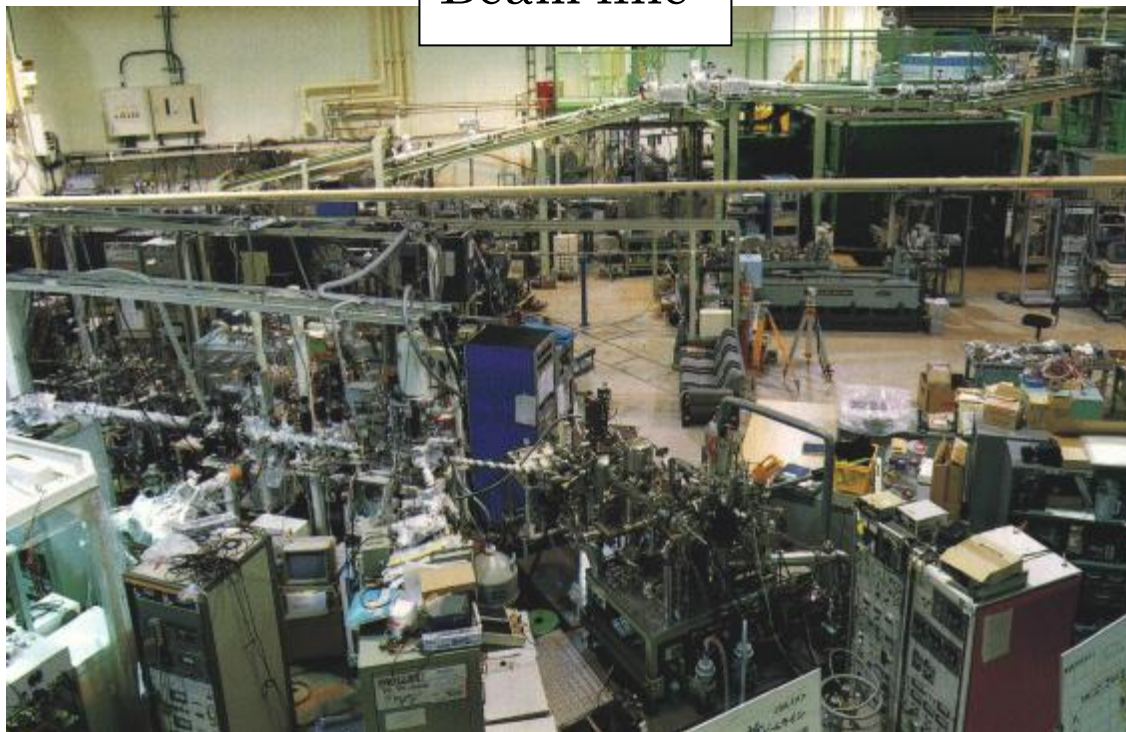
PFの外観図

PF(Photon Factory Since 1982)



PF の実験ステーション(BL2-4付近)

Beam line



SPring8(Super Photo Ring)



ナノテラス

- 最新鋭超高輝度放射光施設 1nm rad



次世代放射光施設はナノを見る巨大な顕微鏡、
価値ある膨大なデータを生成

新材料やデバイスの開発、生命機能の解明、カーボンニュートラルを目指す環境科学の開拓、さらには医薬品・食品・畜産・農業・漁業等の多様な産業分野で威力を発揮

- 「官民地域パートナーシップ」による整備
 - ✓【主体】量子科学技術研究開発機構（QST）
 - ✓【パートナー】一般財団法人光科学イノベーションセンター（PhoSIC）、宮城県、仙台市、国立大学法人東北大学、一般社団法人東北経済連合会

加速器エネルギー	3 GeV
蓄積電流	>400 mA
リング周長	349 m
消費電力	5 MW
年間最大運転時間	6,000 時間（目標）

<https://www.itmedia.co.jp/business/articles/2404/04/news044.html>

Beamlines in 2022 and 2023

BL-7 DIANA



BL-3 QXAFS

BL-5
DXAFS

BL-8 PES+MEIS

BL-4
Imaging
XAFS

BL-2 Soft XAFS

BL-10 Tender XAFS

BL-11 Soft XAFS

BL-12 Soft X-ray
microscopy

ESCA

BL-1 VUV
spectroscopy

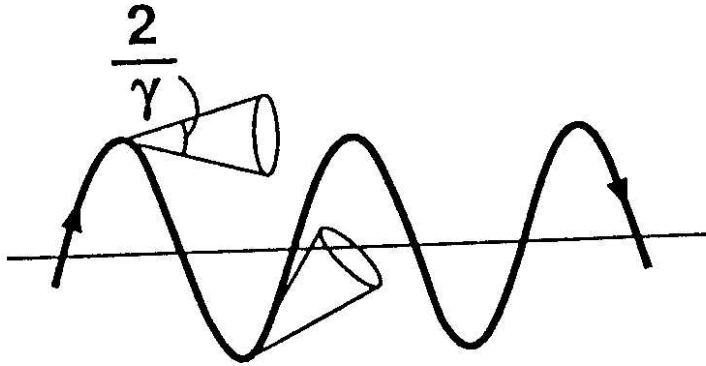
BL-15
IR microscopy

BL-13 Tender XAFS

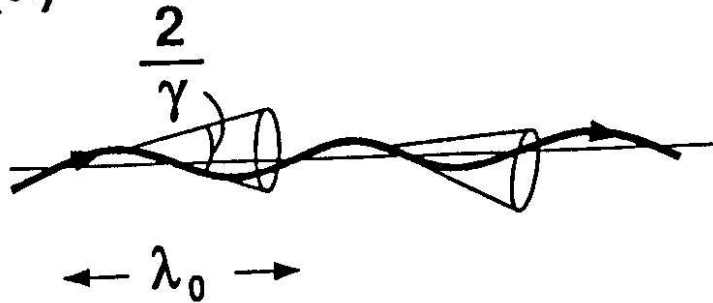
SA-1

(IR ↔ VUV ↔ Soft X-ray ↔ Tender X-ray ↔ Hard X-ray)

もっと強い光を-挿入光源



(a)



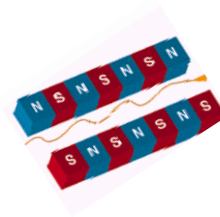
(b)

$K \gg 1$ (case a) ~~Wiggler~~

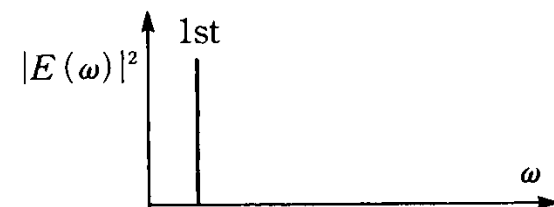
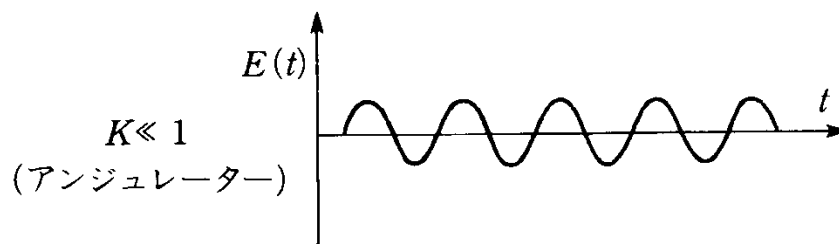
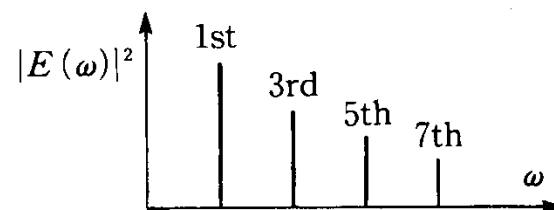
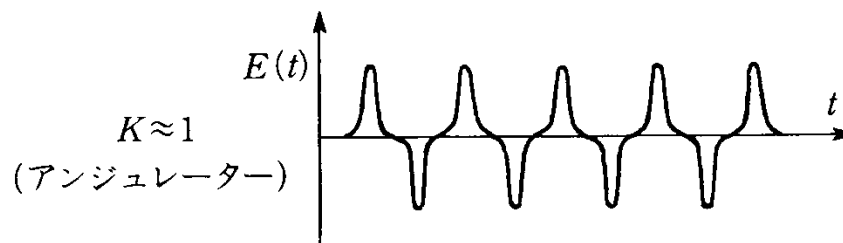
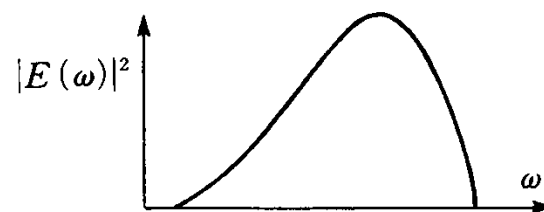
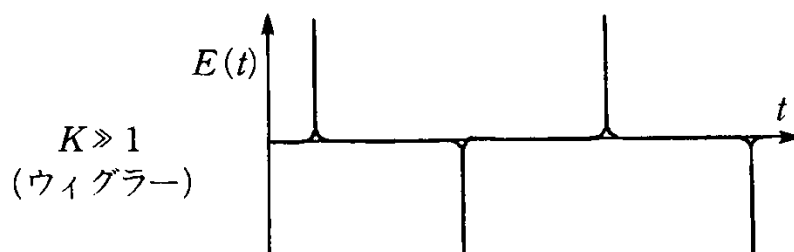
光は頂点に達したときに出る。
強く高エネルギーの光

$K < 1$ Case b Undulator

常に光が出る。
単色、可干渉

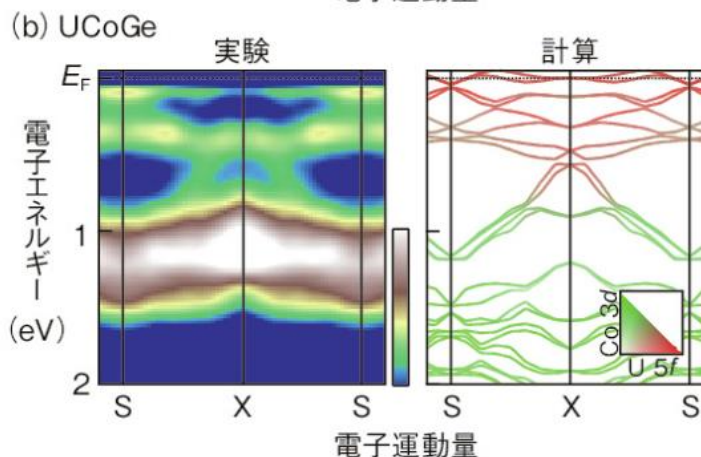
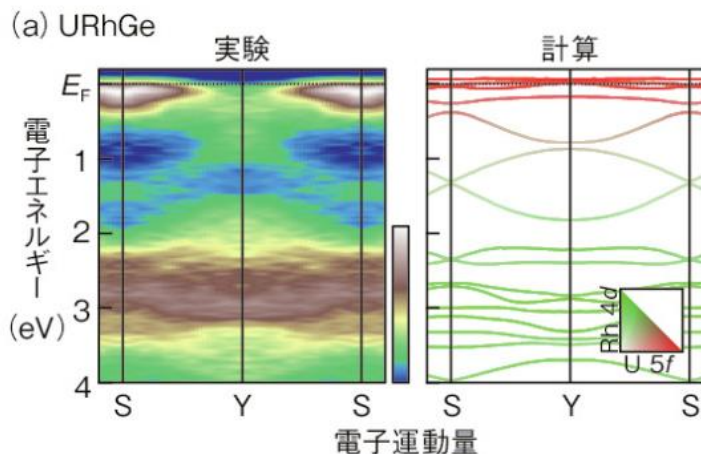
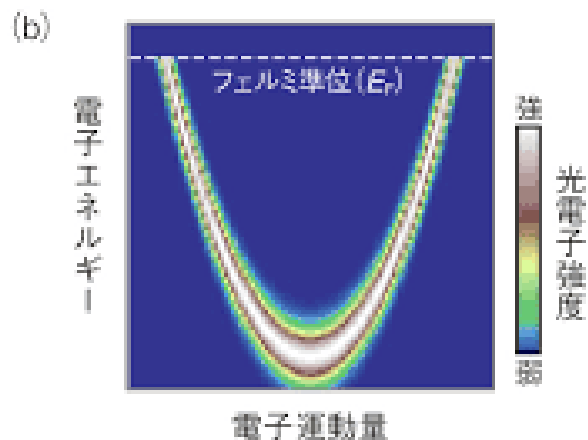
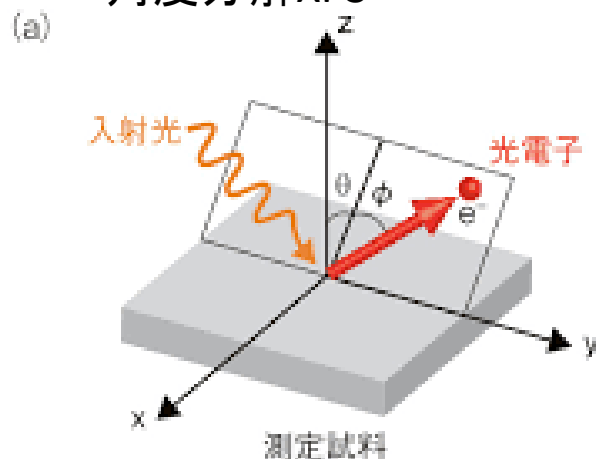


アンジュレ-タは準単色光



放射光利用

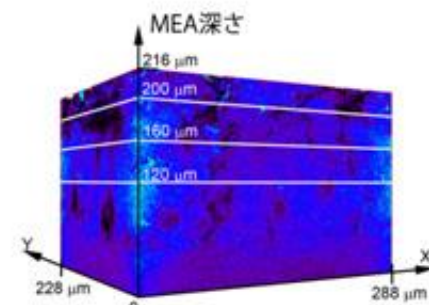
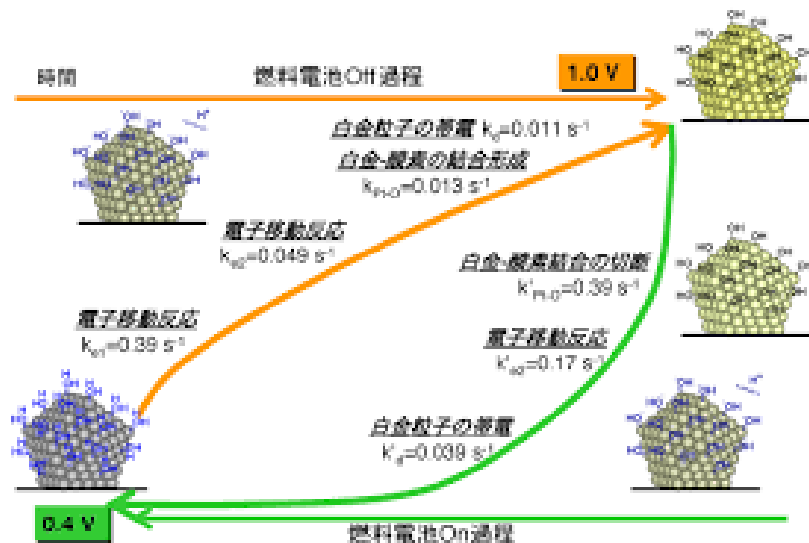
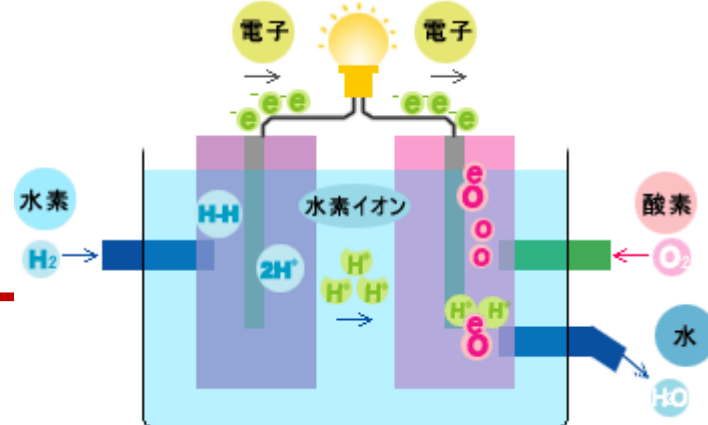
角度分解XPS



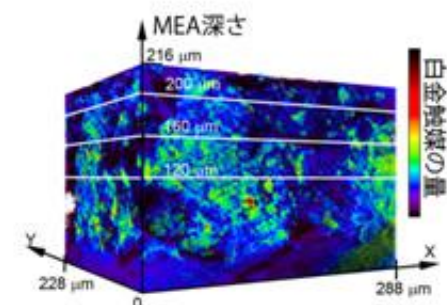
固体のバンド構造、電子状態→半導体開発

$$E = p^2 / 2m$$

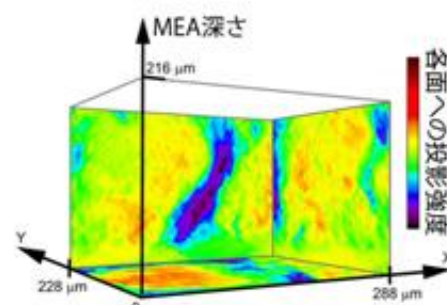
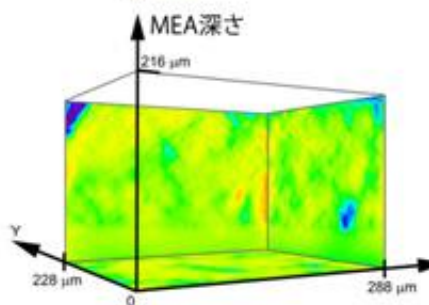
燃料電池触媒構造



(A) 劣化前のMEA

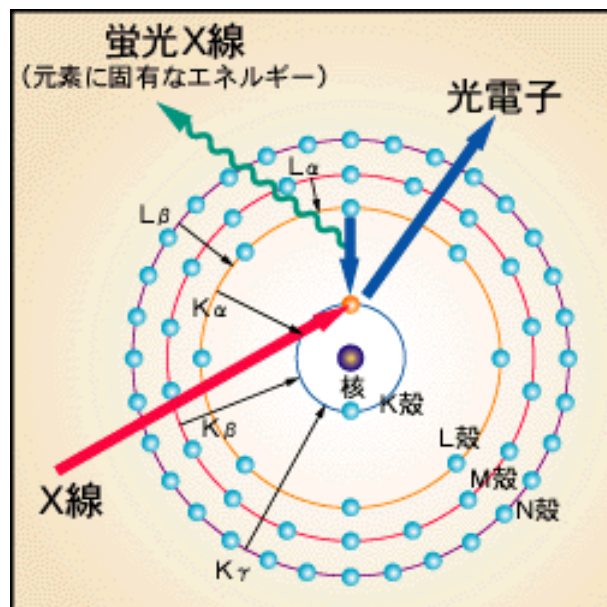
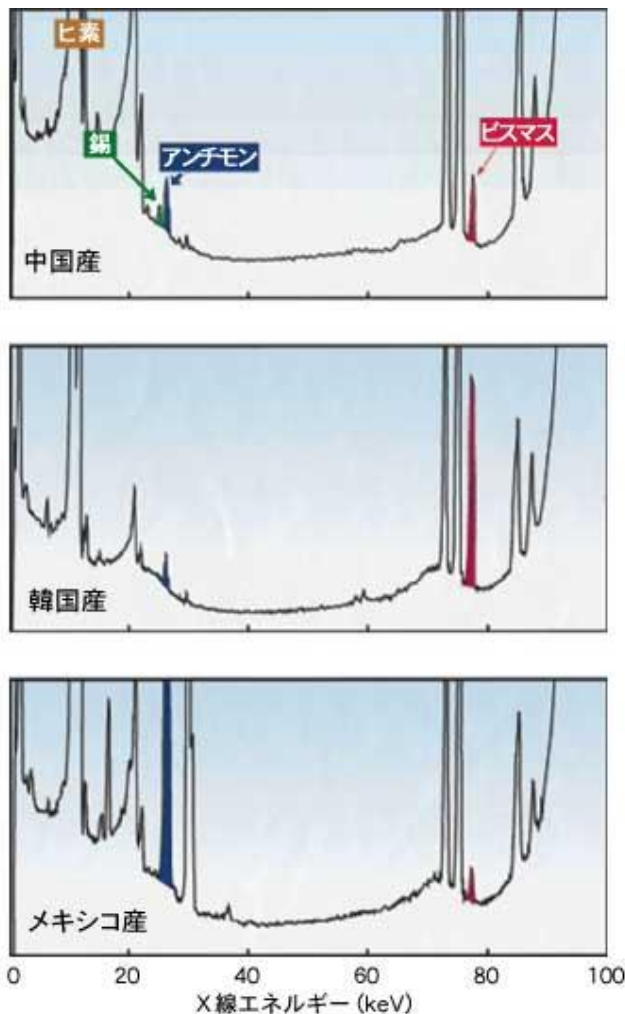


(B) 劣化後のMEA

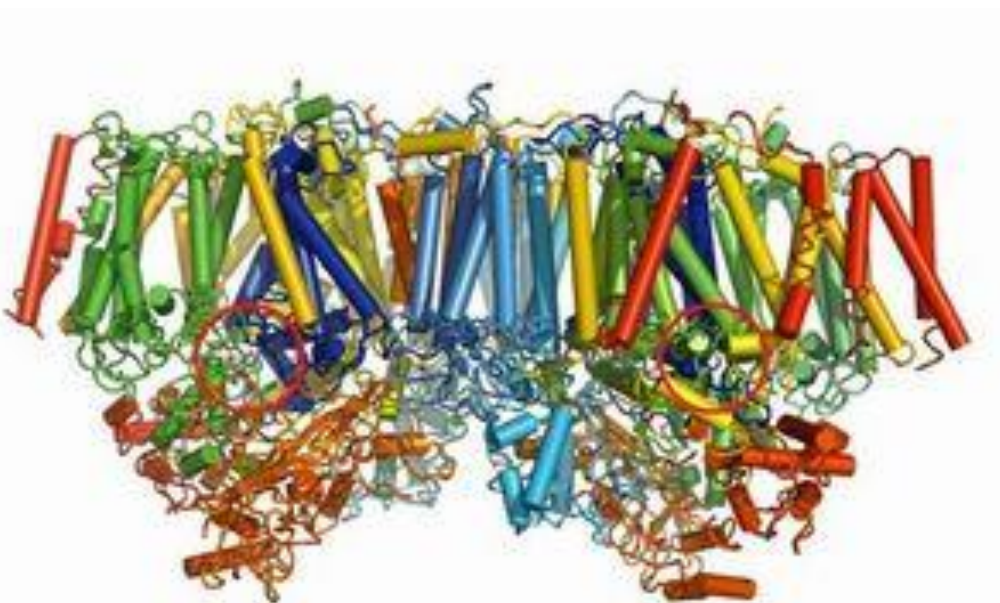


産出地別による亜ヒ酸の蛍光X線スペクトル

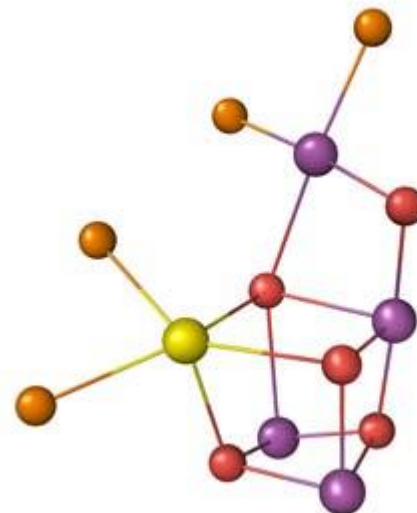
From SPring 8 Home page



光合成活性中心の構造解析



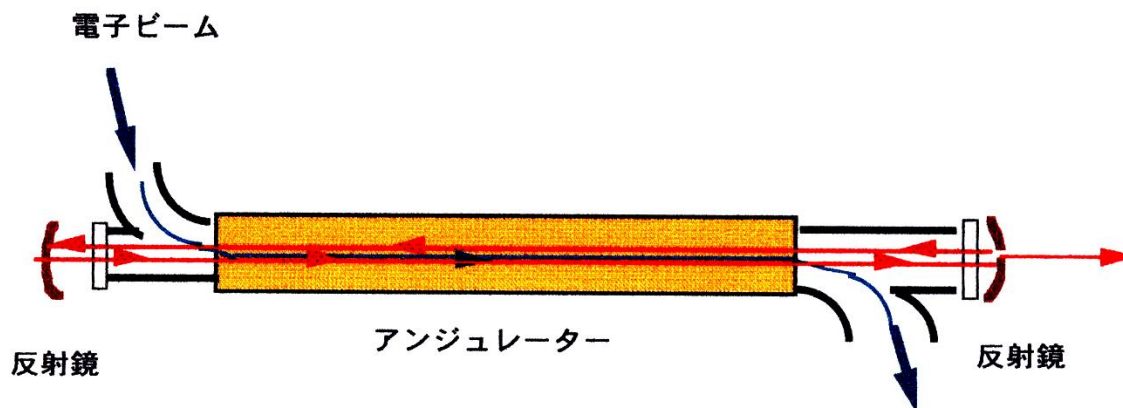
光化学系II複合体の全体構造。2個の単量体からなる2量体構造を取っており、2個の赤丸の場所に酸素発生中心があります。



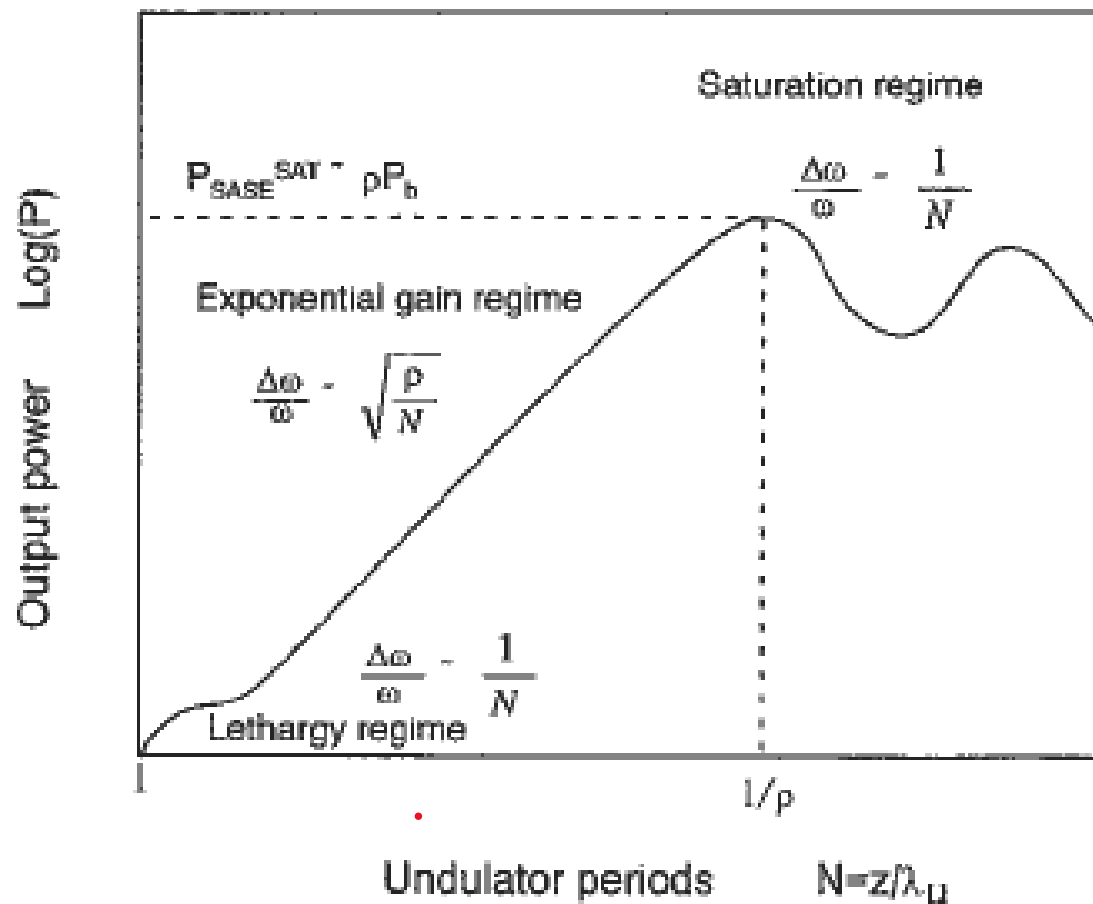
酸素発生中心の詳細な化学構造。紫色はマンガン原子、黄色はカルシウム原子、赤は金属原子を結ぶ酸素原子、オレンジ色は酸素発生にかかわる水の酸素原子です。

更にもっともっと強い光を 自由電子レーザー

- アンジュレーターから発生する光は単色の干渉性の光と電子を干渉させる。図4に示すように、アンジュレーターの両端に一對の全反射鏡を配置して、放射光パルスがアンジュレーター内を何回も往復するようにします。光パルスの往復とアンジュレーターへの電子の注入を同期させると、光パルスが二つの反射鏡の間を往復する度に強度が増幅され、レーザー発振が生じます。

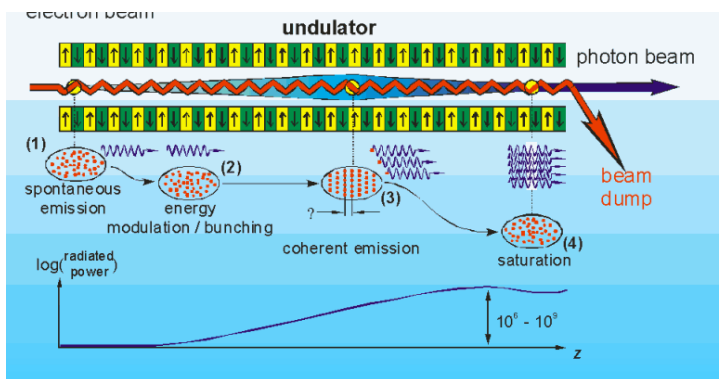


何度も往復させる.



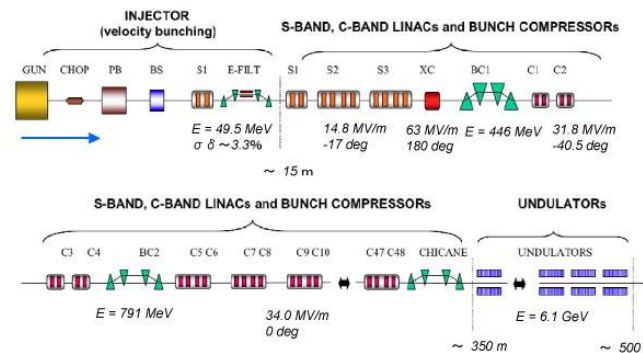


X線にはミラーがない. SASE



LCLS

SACLA



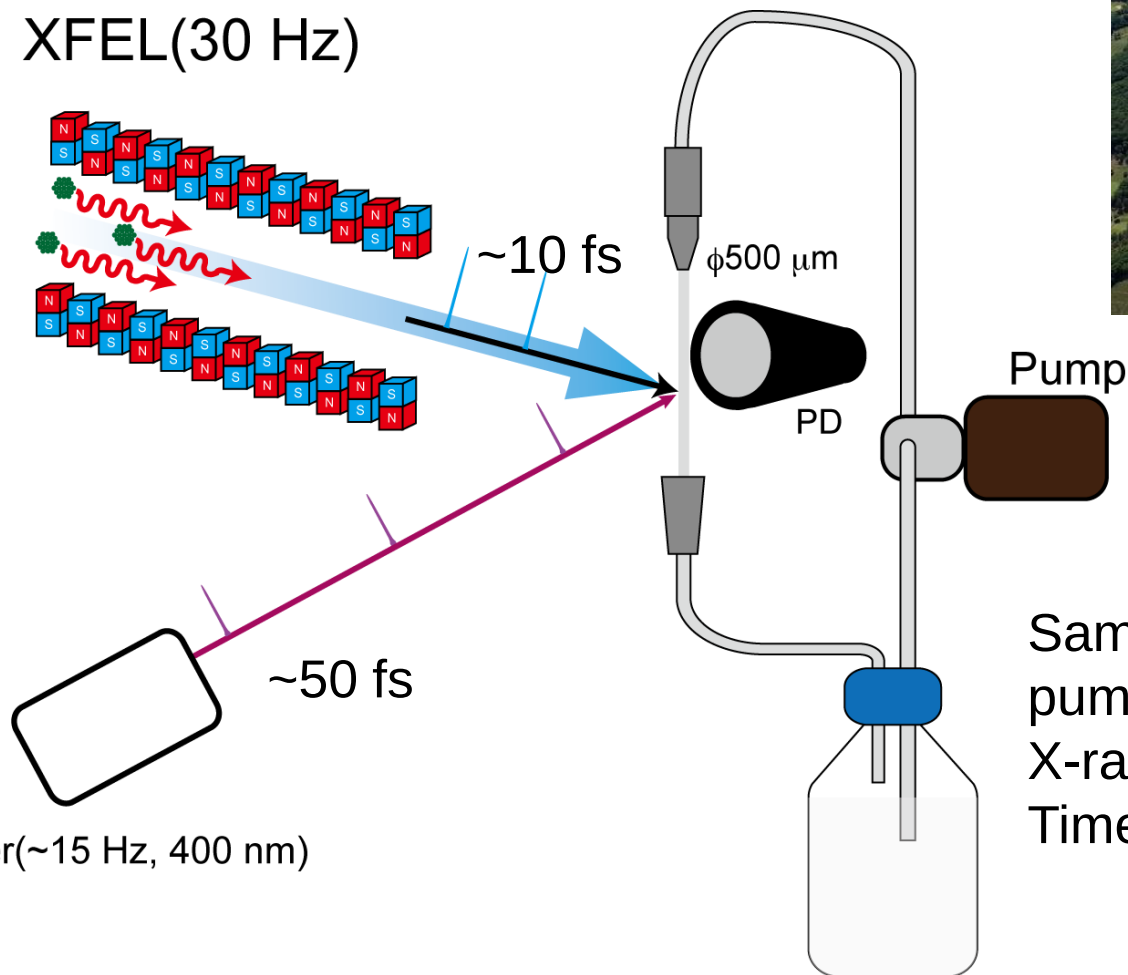
Schematic layout of SCSS beamline

SACLAにおけるポンプ-プローブXAFS



Experiments at SACLA

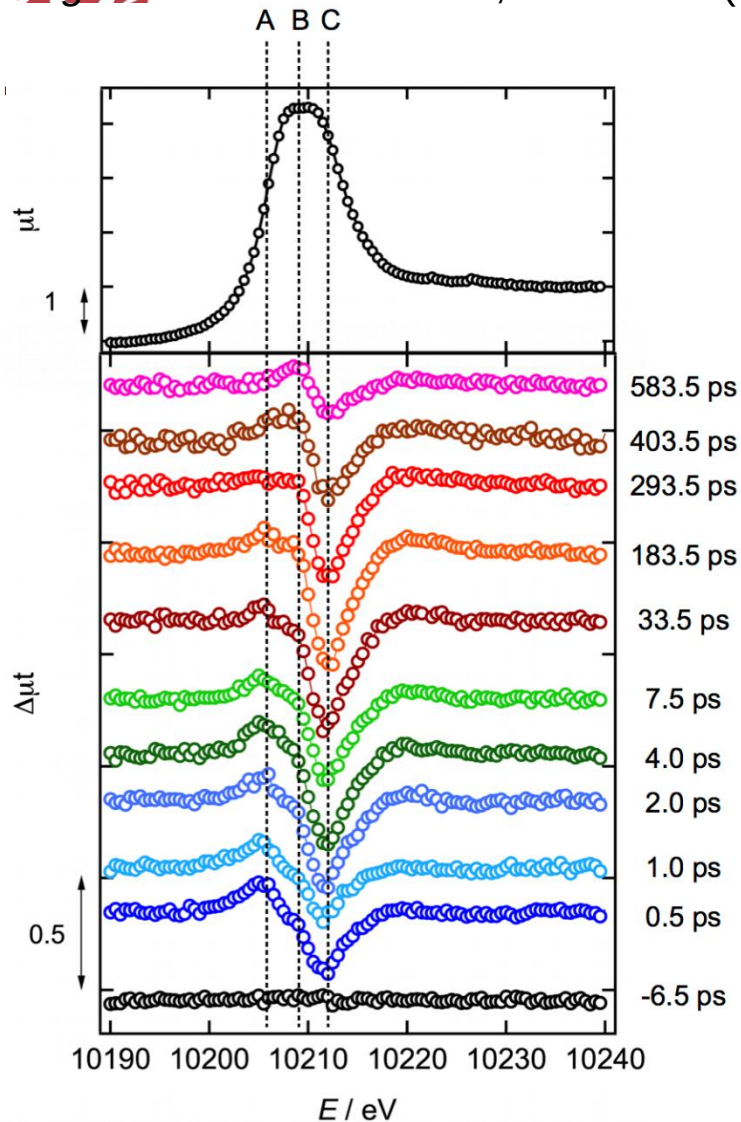
XFEL(30 Hz)



Sample: 4 mM WO_3 suspension
pump laser: $520 \text{ mJ/cm}^2 @ 15 \text{ Hz}$
X-ray pulse width: 10 fs(FWHM)
Time resolution: 500 fs

SACLAでの光励起したWO₃ XANESスペクトル

Angew. Chem. Int. Ed. 55, 1364-1367(2016)



► SACLAの測定では、非常にS/Nの高いスペクトルが得られた。

► PF-ARで観測できなかった100 psの領域で特徴的な変化が見られた。

➡ W L3 XANESスペクトルの3箇所で見られた。

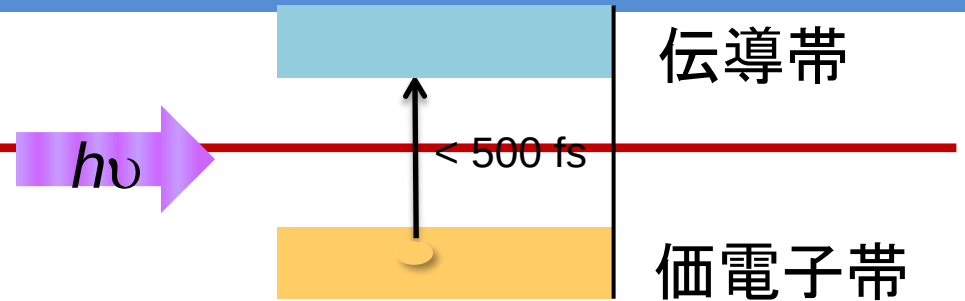
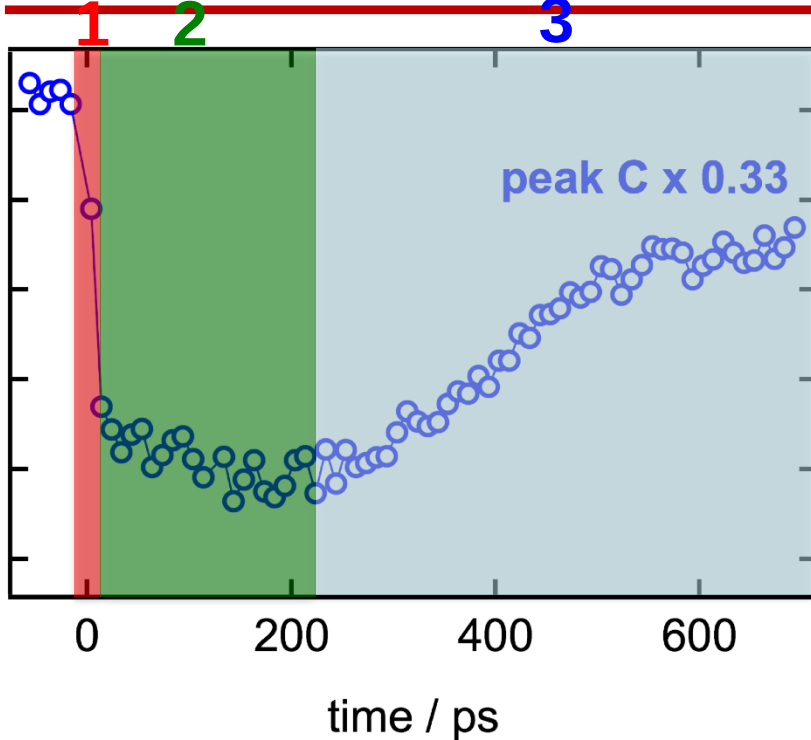
peak C : e_g 軌道への遷移付近の変化 (~200 ps)



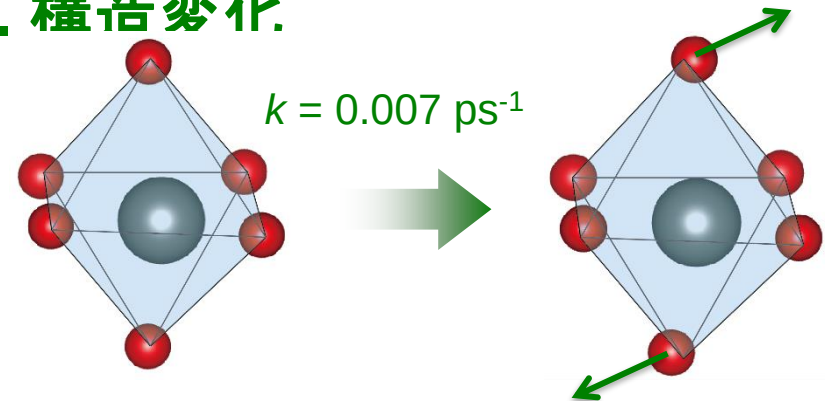
peak A : W⁵⁺の形成によるエッジシフト (< 1 ps)

peak B : 構造変化に起因する変化?

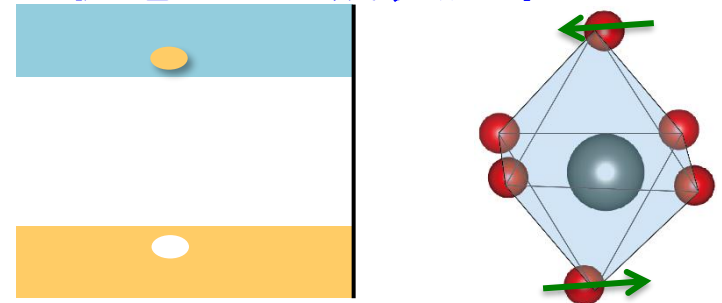
WO₃の光励起過程のメカニズム



2. 構造変化



3. 基底状態への減衰過程



XPSとは

XPSとはX-ray Photoelectron Spectroscopy の略です。

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Application)とも呼ぶことがある。

Prof. Kai Siegbahn is an inventor of XPS, who won the Nobel prize 1981,

X線により内殻電子が光電子として放出され、その光電子の運動エネルギー-に対する光電子放出強度から物質表面の化学分析ができる手法である。