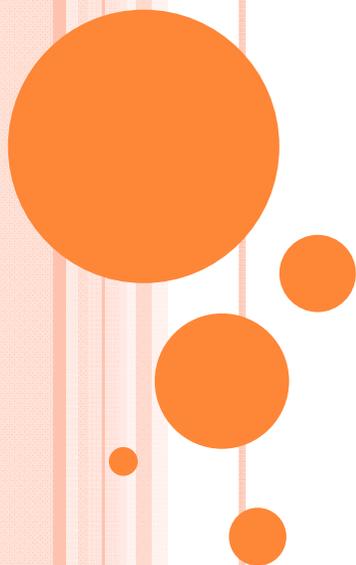


XAFS実験の基礎

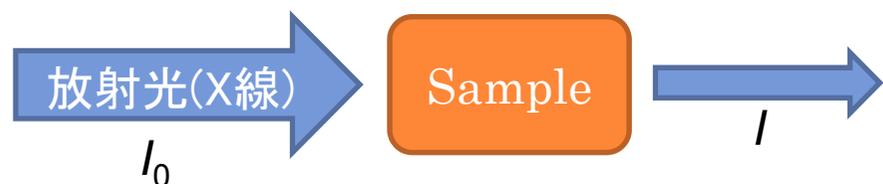


測定の前に…理論のおさらい

○ XAFSとは

X-ray **Absorption** Fine Structure (X線**吸収**微細構造)

→ 測定するのは物質の吸光度



$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

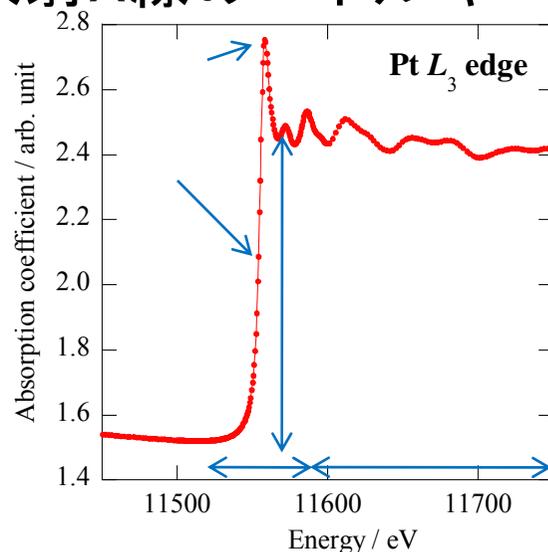
I_0 : 入射X線強度

I : 透過X線強度

t : 試料厚さ

μ : 線吸収係数

○ 入射X線のエネルギーを変えて測定すると

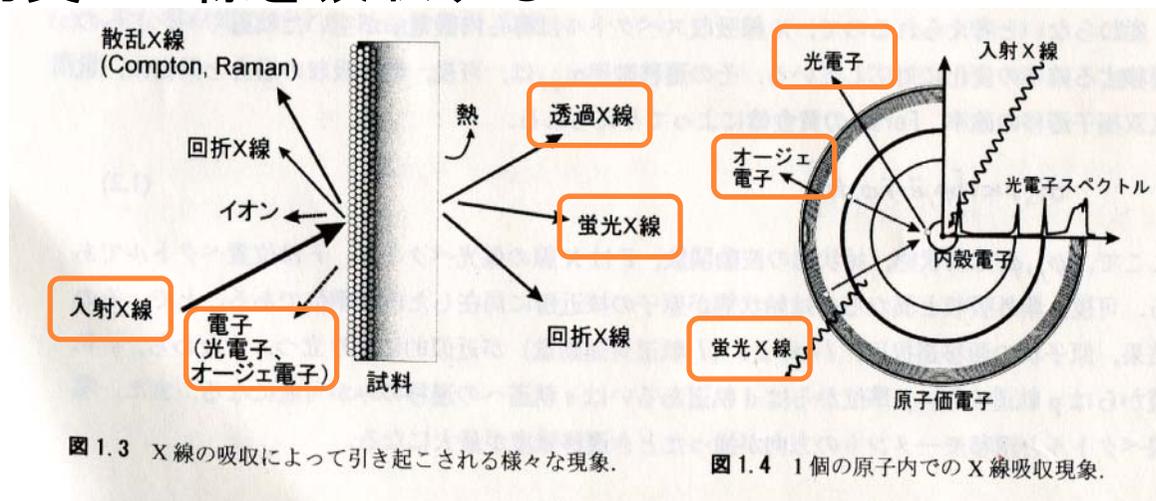


→ X線吸収スペクトルが得られる

- 吸収端 (edge)
K吸収端、 $L_{3,2,1}$ 吸収端、...
- XANES
- EXAFS
- エッジジャンプ (edge jump)
- ホワイトライン (white line)

測定の前に…理論のおさらい

○ 物質がX線を吸収すると…



XAFSで重要となるのは透過X線、蛍光X線、オージェ電子、光電子
→内殻電子が励起されたときの反応を覚えておく

○ XAFSスペクトルを得るためには

- 入射X線強度
 - 透過X線強度 or 蛍光X線強度 or オージェ電子強度
- このデータセットを各エネルギーで取得する必要がある。

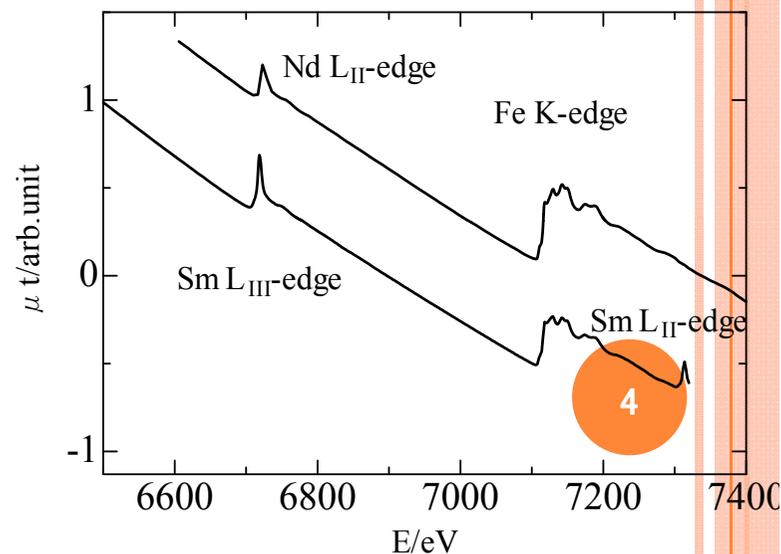
試料の準備①

○ 測定可能な試料

- XAFSの特徴①…X線が透過可能ならば試料の状態を選ばない
固体・ナノ粒子・溶液・ガス → 測定可能
- XAFSの特徴②…試料中に複数の元素が存在してもよい
目的原子の内殻電子のみを励起する → 元素選択性

○ 透過法の限界

- (目的元素が)低濃度な試料
 - 吸収端がかぶる元素が共存する試料
 - 試料の表面のみの情報が知りたい
- 測定法を工夫すれば
測定可能になる可能性あり



試料の準備②

○ 最適な試料の厚さ(量)はいくらか？

※詳細は「XAFS実験ステーションの手引き(KEK Internal2001-5)」

<http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/>

- X線の吸収: $I / I_0 = \exp(-\mu t) = \exp(-\mu_M \rho t)$ μ_M : 質量吸収係数(cm^2/g)
 ρ : 試料の密度(g/cm^3)

- 質量吸収係数: 表になっている文献値を探す
or Victoreenの式から求める $\mu_M = C\lambda^3 - D\lambda^4$
 λ : X線の波長

“International Tables for X-ray Crystallography, Vol.3”

○ 計算方法

- 吸収端の前後で試料全体の質量吸収係数を算出する
- エッジジャンプが1となるような試料厚さを決める
- 吸収端後の μt が4を超えていないかを確認する
→ 超えていれば吸収端後の μt が4になるように計算し直す

試料の最適な厚さ

吸収端でのジャンプ ($\Delta\mu t$) を余り大きくしない。

$\Delta\mu t < 2$ にしたい。 $\Delta\mu t = 1$ 程度が better

例) $\Delta\mu t \approx 3$ の場合・・・吸収端前後での X 線の強度は 20 倍変わる

吸収端前アンプ出力 2 V



吸収端上アンプ出力 0.1 V

試料によってはスペクトルの両端での強度差

試料の準備③

- 実際の計算例: 0.1 mol/l Cu²⁺水溶液でCuのK端(8980 eV)を測定する

- Victoreen式の係数は

$$\mu_M = C\lambda^3 - D\lambda^4$$

λ : X線の波長

| 元素 | C ₁ | D ₁ | C ₂ | D ₂ |
|----|----------------|------------------------|----------------|----------------|
| Cu | 176 | 48.3 | 15.6 | 0.779 |
| H | 0.0127 | 0.466x10 ⁻⁵ | | |
| O | 3.18 | 0.0654 | | |

- 質量吸収係数は(重量分率で足しあわせる)

吸収端の前では: $\mu t = 7.42t \text{ cm}^{-1}$

吸収端の後では: $\mu t = 9.00t \text{ cm}^{-1}$ ※ $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ とした

- エッジジャンプを1にするには

$9.00t - 7.42t = 1$ より $t = 0.63 \text{ cm}$

このとき 吸収端の前では: $\mu t = 4.67 \text{ cm}^{-1}$

吸収端の後では: $\mu t = 5.67 \text{ cm}^{-1}$ となり、 μt が4を超えている → NG

- 吸収端後の吸収を4にするには

$\mu t = 9.00t = 4$ より $t = 0.44 \text{ cm}$ このときエッジジャンプは 0.70となる

→この程度であれば測定可能

- 0.01 mol/l では?

- エッジジャンプ1では厚さ6.25 cm, 最大 μt が45.3となってしまう → NG

- 最大吸収を4とすると厚さ0.54 cm, エッジジャンプが0.10となる → かなり厳しい

試料の準備④

○ 簡単な計算方法

- 試料厚さ計算ソフトウェアを利用する

PFではSAMPLEM4Mというソフトウェアを公開しています

<http://pfwww.kek.jp/nitani/xafs2/>

① Elem. Mole Ratio

| Elem. | Mole Ratio | Elem. | Mole Ratio |
|-------|------------|-------|------------|
| 1 Cu | 0.1 | 12 | |
| 2 H | 110 | 13 | |
| 3 O | 55.5 | 14 | |
| 4 | | 15 | |
| 5 | | 16 | |
| 6 | | 17 | |
| 7 | | 18 | |
| 8 | | 19 | |
| 9 | | 20 | |
| 10 | | | |

②

③

④

⑤ Calculate

⑥

| Low MuT | High MuT | Delta MuT | Thickness / Weight |
|---------|--------------|--------------|--------------------|
| 3.289 | 4.000 | 0.711 | 4.479 mm |
| 1.893 | 2.303 | 0.409 | 2.578 mm |
| 4.627 | 5.627 | 1.000 | 6.301 mm |
| 0.734 | 0.893 | 0.159 | 1.000 mm |
| 1.469 | 1.786 | 0.317 | 2.000 mm |

Thickness for solution sample
CU*: RMU1=37.87, RMU2=288.9
H: RMU1=0.2118598
O: RMU1=8.015159
RMU=7381.156
RMAS=1005.179
RMUA=8.930102
RMUB=7.343126
*** Completed ***

① 試料中の組成をモル比で入力

② 測定したい元素を選択

③ 粉体か溶液かを選択

④ 粉体の場合はペレットの直径
溶液の場合は密度を入力

⑤ Calculateボタンを押す

⑥ 結果が表示される

試料の準備⑤

- 試料の形状
 - 粉体の場合
 - 計算で得られた分量をペレットに整形
 - 量が少ない場合はBN(窒化ホウ素)を混合して整形する
 - 少量の場合はスコッチテープにハケで塗る方法もある
この場合は複数枚を重ねて試料の均一化を図る
 - できるだけ細かく砕くことが重要
 - 溶液の場合
 - 計算で得られた光路長となるようにセルを作成する
 - セルはアクリル等で作成しX線が透過する部分に穴を開けカプトンを貼ると良い
 - 薄膜の場合
 - 基板上に成膜されている場合、X線が透過するか検討する必要あり
 - サブミクロンの厚さであれば複数枚を重ねて測定する
 - バルク(塊)の場合
 - 薄く切り出す(およそ数～数十ミクロン)ことができればカットする
- 透過法では試料形状の制限により測定できないものがある
→ 他の測定手法を検討

ビームラインの準備

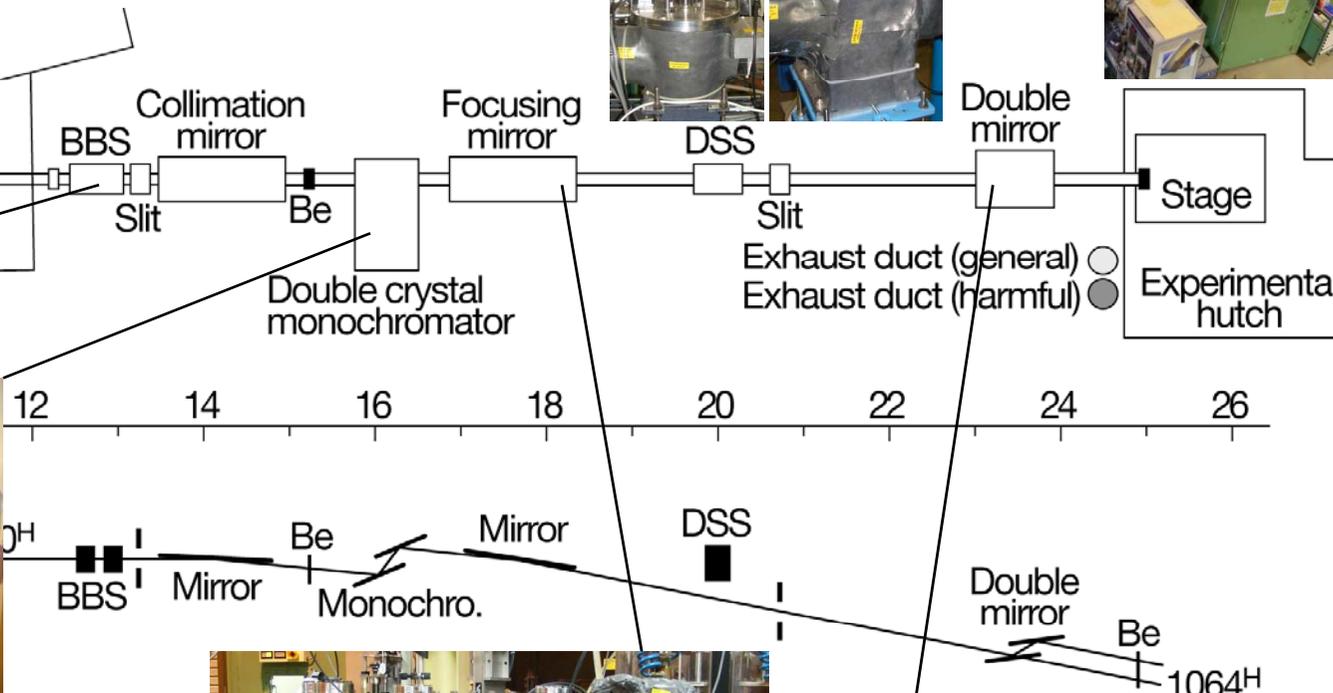
- ビームラインはシャッターを開けば実験ハッチ内に放射光が導かれるように維持されているが、効率よく測定を行うには若干の調整が必要である
- ユーザーが操作する主な機器
 - 分光器(モノクロメータ)
 - 高次光除去ミラー(必要なときのみ)
 - 実験ハッチ内定盤とスリット(軸あわせ)
 - X線検出用電離箱(イオンチャンバー)
 - 電流アンプ
 - データ測定用PC

ソフトウェアのマニュアルは各ステーションの冊子もしくは
PFXAFS <http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/> を参照

ビームラインと光学素子

ビームライン BL-9A

PF ring
bending
magnet

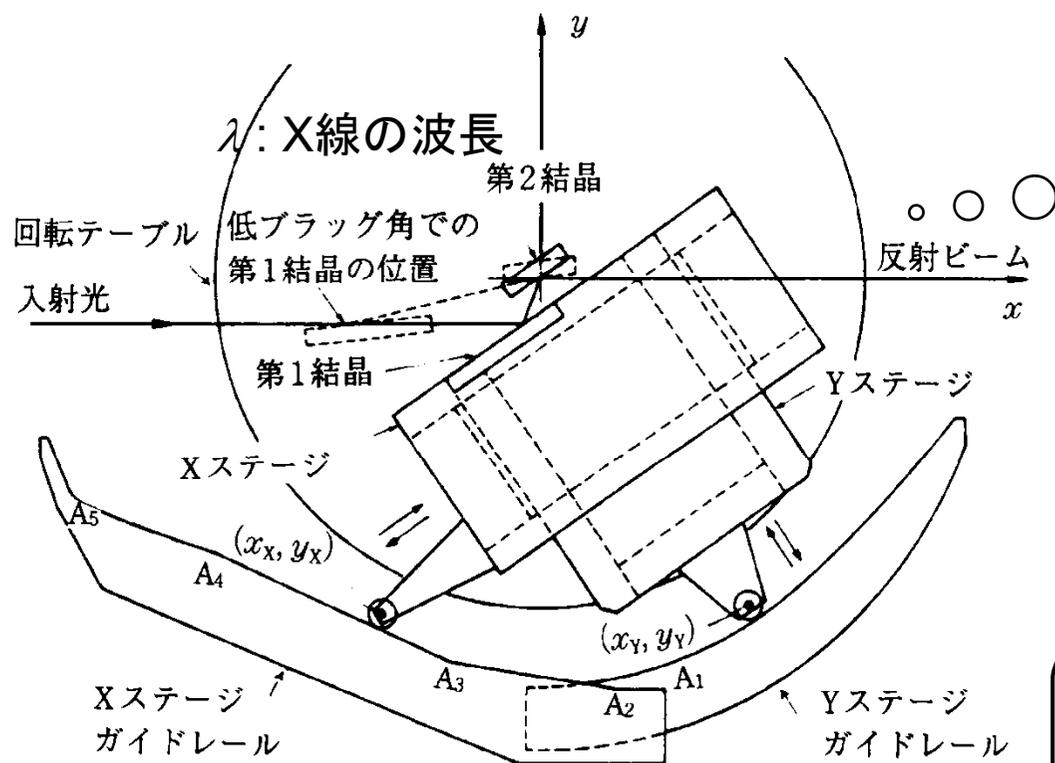


ビームラインと光学素子

放射光の単色化

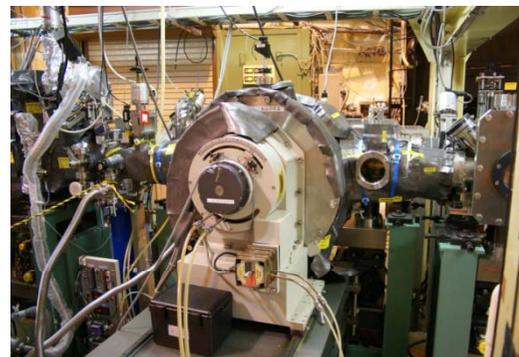
Bragg law $n\lambda = 2d\sin\theta$

単結晶(多くはSi)を用いた結晶分光



カム式二結晶分光器

A. Koyama, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 916 (1992)



PFでは1.8 keV以上は結晶分光
1.8keV以下だと回折格子を使って分光している

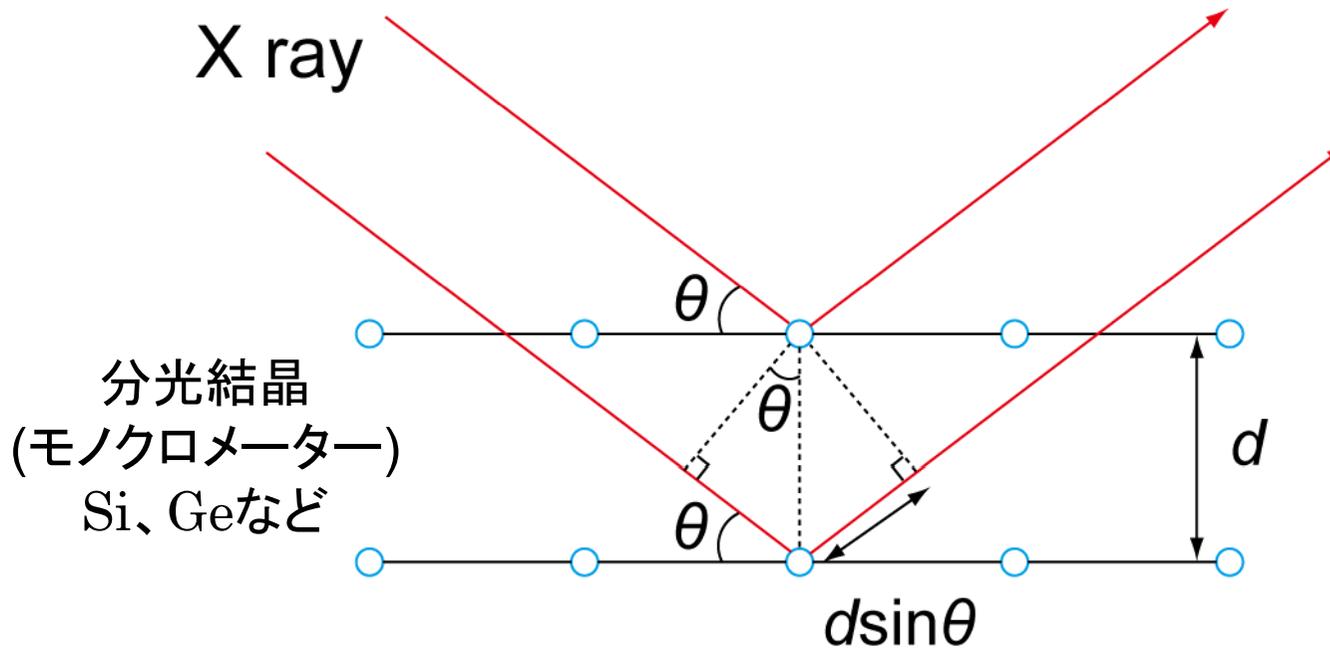
例えば

| | |
|---------|--------------------------|
| Si(111) | $d = 3.1356 \text{ \AA}$ |
| Si(220) | $d = 1.9201 \text{ \AA}$ |
| Si(311) | $d = 1.6375 \text{ \AA}$ |
| Si(511) | $d = 1.0452 \text{ \AA}$ |

なぜ二結晶なのか？

- 定位置出射
- 単色化純度の調整が可能
- × エネルギー分解能向上

X線の分光(単色化)



Braggの条件が成り立つ方向にだけ回折光が強め合う

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

- n 整数
- d 結晶の格子間隔
- λ X線の波長



ビームラインと光学素子

放射光の純化

Bragg law

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

例えば

Si(111) で $\theta = 9.1755^\circ$ の時

$n = 1$ では $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ (12.398 keV)

~~$n = 2$ では $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ (24.796 keV)~~

$n = 3$ では $\lambda = 0.3333 \text{ \AA}$ (37.194 keV)

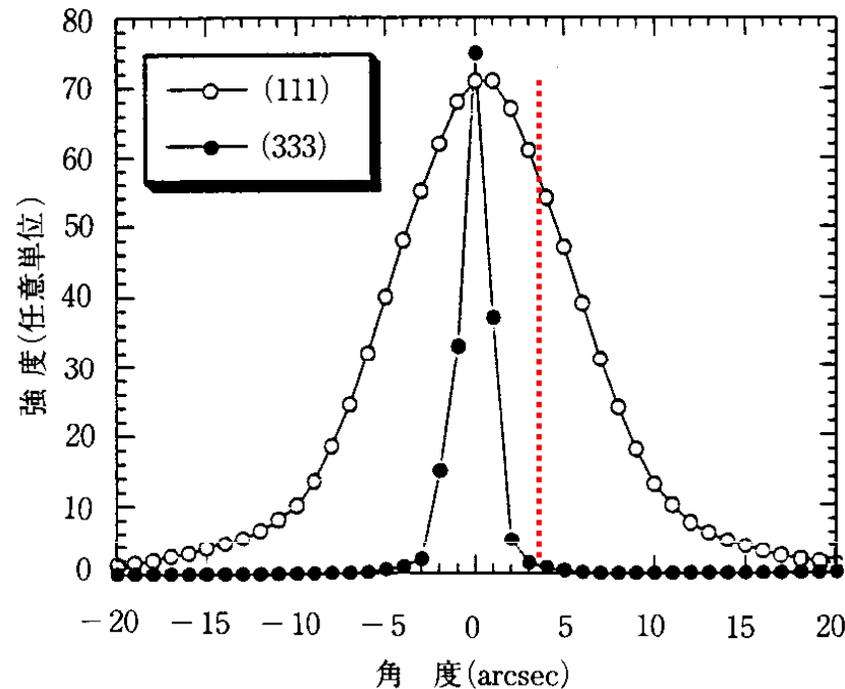
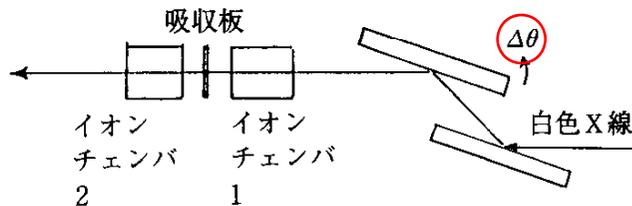
$n = 4$ では $\lambda = 0.25 \text{ \AA}$ (49.592 keV)

$n = 5$ では $\lambda = 0.2 \text{ \AA}$ (61.990 keV)

消滅則

Si(111)の場合は $n = 2, 6, 8$ ($n < 10$) が消滅

ロッキングカーブの測定



二結晶の平行度を僅か(数秒程度)にずらすと、三次光の寄与を大幅に低減することが可能

平行度のdetune

ビームラインと光学素子

放射光の集光

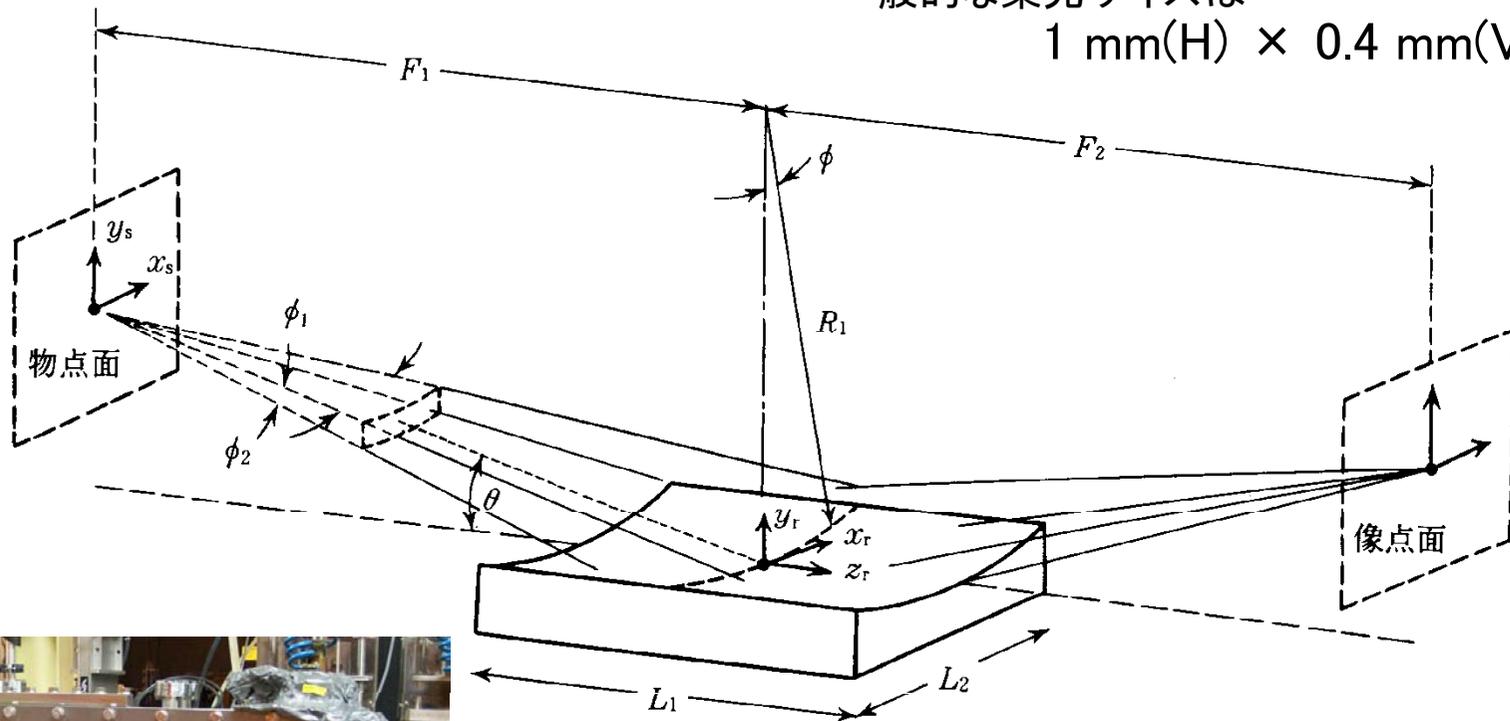
多くは**ミラー**を用いて集光

水平発散: 0.2 mrad、垂直発散: 0.02 mradとすると
光源から30 m地点の光のサイズは

6 mm(H) × 0.6 mm(V)

一般的な集光サイズは

1 mm(H) × 0.4 mm(V)



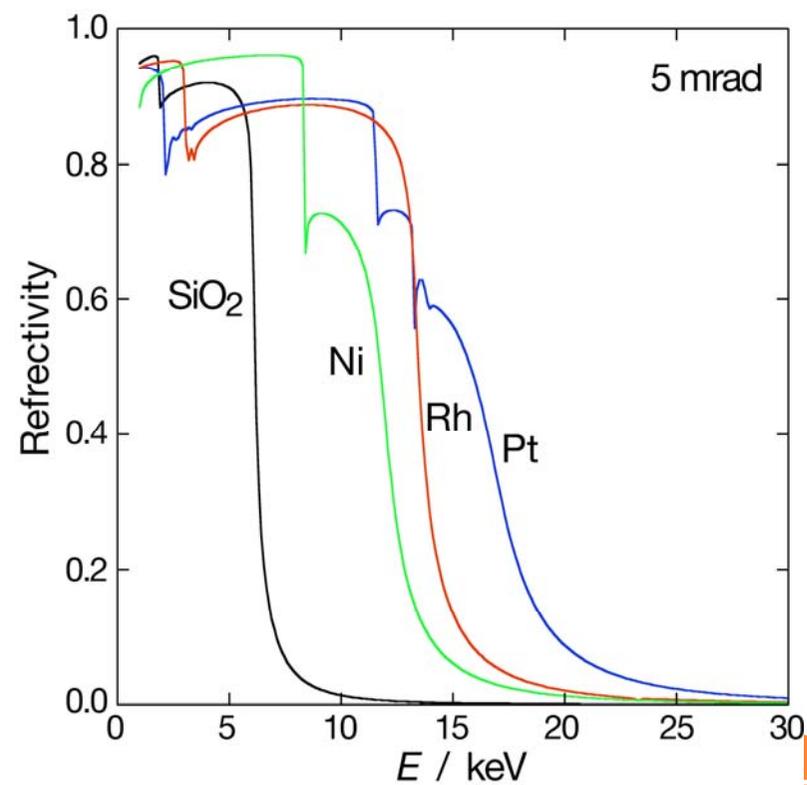
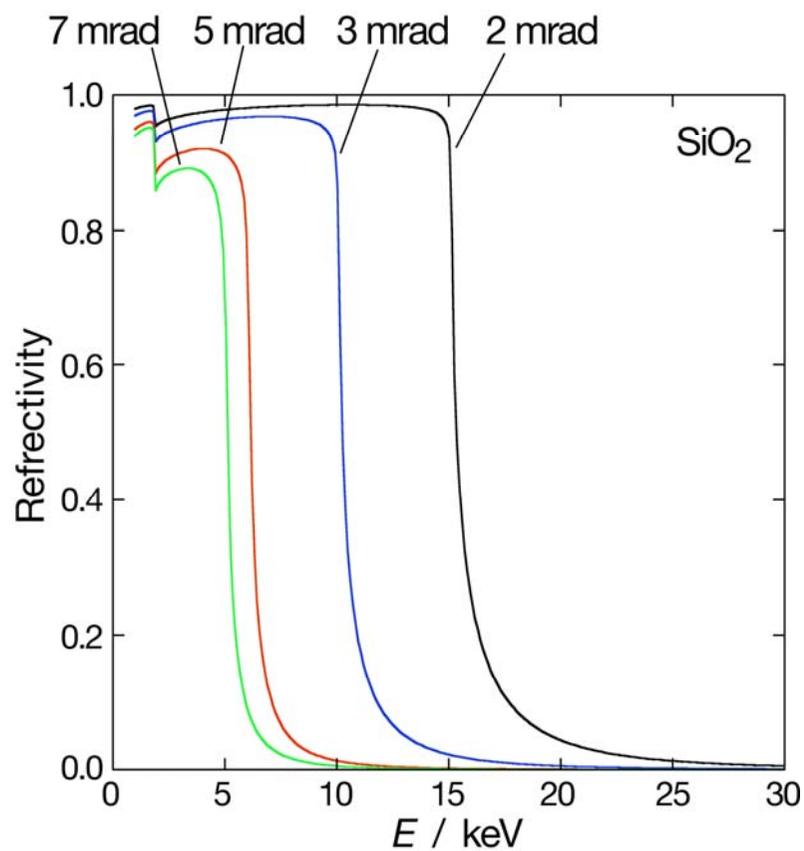
円筒面
湾曲円筒面
トロイダル面
回転楕円面

汎用的な縦横集光

ビームラインと光学素子

放射光の集光

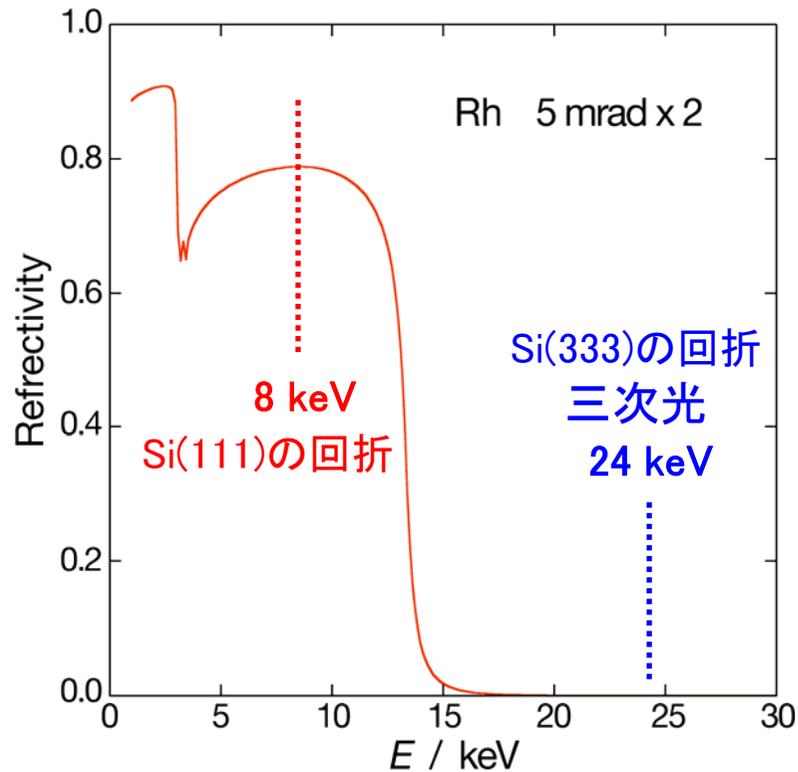
ミラーの反射率



ビームラインと光学素子

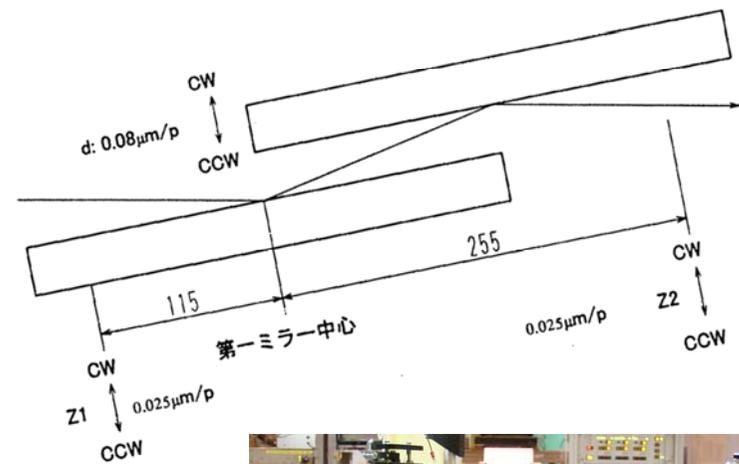
放射光の純化

ミラーの反射率



高次光が反射しないような角度
でミラーを設置する

ダブルミラーシステムにすれば
光の傾斜も変化しない



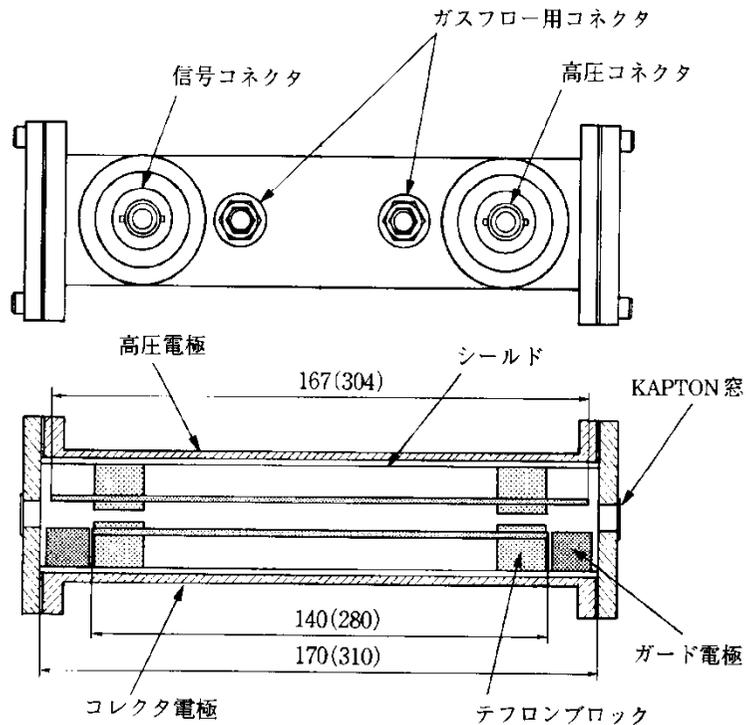
X線の検出

様々なX線検出器

| | 0次元 | 1次元 | 2次元 |
|------|---|--|-----------------------------|
| 積分型 | 電離箱 (=イオンチャンバ) 蛍光収量用電離箱 (=ライトル検出器) | フォトダイオードアレイ (PDA) 一次元電離箱 マイクロストリップ検出器 | X線フィルム イメージングプレート CCD |
| パルス型 | シンチレーションカウンタ プロポーショナルカウンタ フォトダイオード アバランシェ フォトダイオード 固体半導体検出器 (SSD) シリコンドリフト検出器 (SDD) | 位置敏感プロポーショナル カウンタ(PSPC) 一次元SSD | |

X線の検出

電離箱検出器(イオンチャンバ)【0次元・積分型】



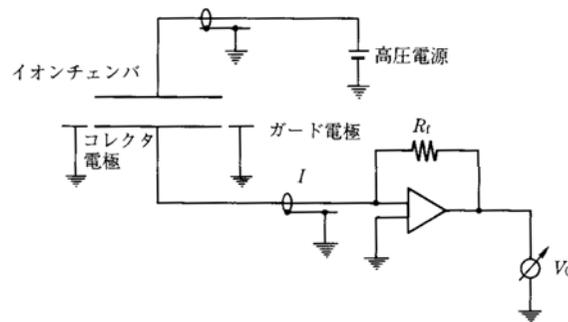
X線がガスをイオン化して生じる電荷を計測

例えば、
窒素ガスのイオンチャンバで8 keVのX線を測定する場合の検出電流(i)は

$$i = \alpha E e N / W$$

- α : 検出効率(0.2)
- E : 光子エネルギー(8000 eV)
- e : 電荷素量(1.6×10^{-19} C)
- N : 入射光子数(10^9 photons/s)
- W : 窒素ガスのイオン化エネルギー(30 eV)

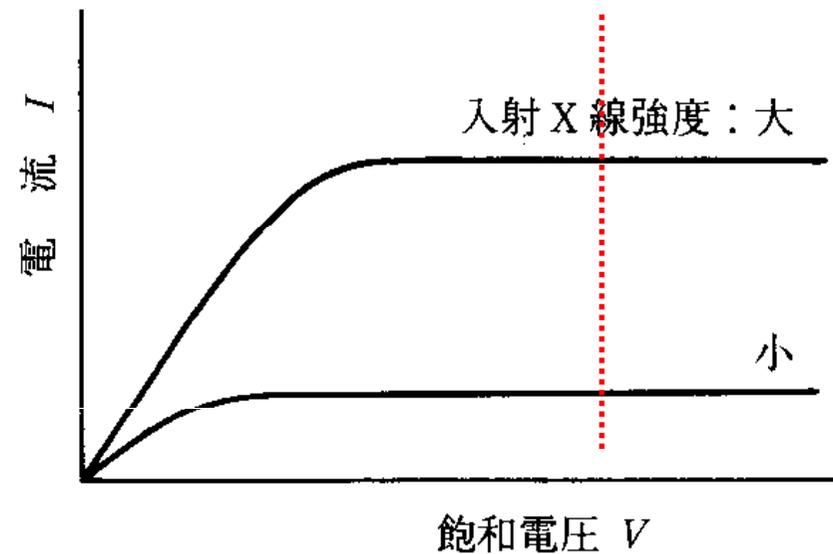
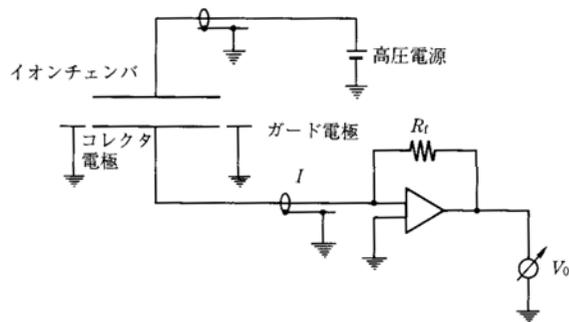
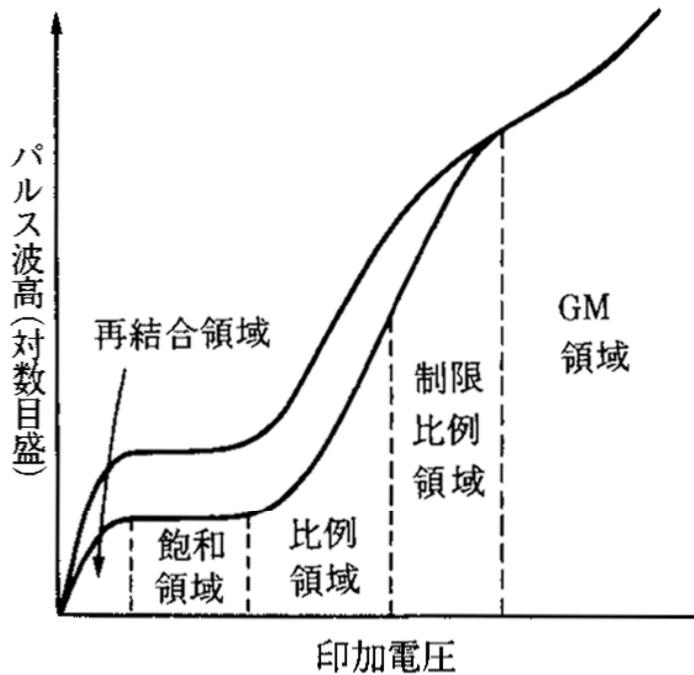
$$i = 8.5 \times 10^{-9} \text{ A}$$



- 透過型検出器となる
- 感度が場所に均一
- 受光面が大きい
- ガスを選択して検出効率を最適化できる
- × 時間分解能と位置分解能が低い
- × エネルギー分解能がない

X線の検出

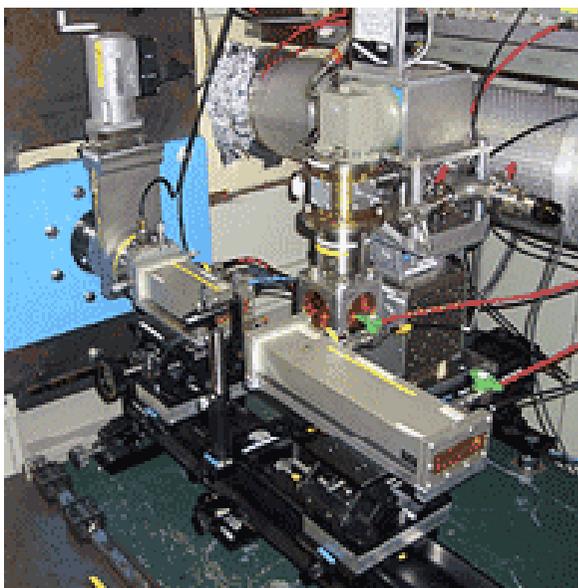
電離箱検出器(イオンチャンバ)【0次元・積分型】



飽和領域の電圧を印加すると高い直線性

○ 電流増幅アンプ

- 電離箱の出力は微弱な電流(数ナノA)であるため、増幅する必要がある。
- アンプには増幅率(ゲイン)の切り替えスイッチがついており、ゲインの変更が必要なときは手動で変更する。
- 増幅された信号はハッチ外の計測機器により記録される。



スペクトルの測定

○ 測定プログラムの立ち上げ

- 現行バージョンはPFXAFS Version3
- QXAFSで測定する場合はQXAFS Version8
- どちらもWindowsベースで、マニュアルも準備している。



○ エネルギーキャリブレーション

- 通常は標準物質のXANES測定を行い、得られたスペクトルから吸収端のエネルギーを決定し、エンコーダをリセットする
- ユーザーによって吸収端エネルギーの基準が異なるため、エンコーダの読み値は毎回変更されている
- ビームラインに用意してある金属フォイル、もしくは毎回同じ標準試料を持ち込んで基準としないと過去のデータとの整合性がなくなる

○ 本番スペクトルの測定

- 電離箱はX線が入射しなくてもある程度のシグナルを出すので、あらかじめアンプのオフセットを測定する必要がある
- 測定はソフトウェアの指示に従えば問題なく完了するはずである

データの処理①

○ データフォーマット

- 9809フォーマット…PF・SPring-8での標準フォーマット

ptfoil.std - メモ帳

ファイル(E) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)

9809 KEK-PF BL12C
 ptfoil.std 07.10.13 10:35 - 07.10.13 11:03
 ptfoil

測定場所・日時 →

蓄積リング運転状況 → Ring : 2.5 GeV 430.7 mA - 429.2 mA
 モノクロメータの結晶 → Mono : Si(111) D= 3.13551 Å Initial angle= 9.90030 deg
 BL12C Transmission(2) Repetition= 1 Points= 625
 Param file : pt13.par angle axis (1) Block = 5

測定パラメータ →

| Block | Init-ang | Final-ang | Step/deg | Time/s | Num |
|-------|----------|-----------|--------------|--------|-----|
| 1 | 10.12300 | 9.89980 | -1.800000E-3 | 1.00 | 124 |
| 2 | 9.89980 | 9.81430 | -5.000000E-4 | 1.00 | 171 |
| 3 | 9.81430 | 9.64690 | -1.800000E-3 | 2.00 | 93 |
| 4 | 9.64690 | 9.56410 | -1.800000E-3 | 2.00 | 46 |
| 5 | 9.56410 | 8.95610 | -3.200000E-3 | 2.00 | 191 |

Ortec(-1) NDCH = 3

| Angle(c) | Angle(o) | time/s | 2 | 3 |
|-----------|-----------|--------|---------|----------|
| Mode | 0 | 0 | 1 | 2 |
| Offset | 0 | 0 | 834.500 | 2483.600 |
| ①10.12300 | ②10.12300 | ③1.00 | ④497177 | ⑤97527 |
| 10.12120 | 10.12120 | 1.00 | 495547 | 97299 |
| 10.11940 | 10.11930 | 1.00 | 496635 | 97603 |
| 10.11760 | 10.11770 | 1.00 | 495649 | 97496 |
| 10.11580 | 10.11580 | 1.00 | 495217 | 97524 |

①Calc. Angle
 ②Obs. Angle
 ③1点あたりの測定時間
 ④I₀電離箱の強度
 ⑤I電離箱の強度

データの処理②

○ XAFSデータ処理ソフトウェア

- よく利用されるソフトウェア

- Athena & Artemis [IFEFFITパッケージ] (Win/Mac/UNIX、フリー)

<http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/Downloads>

XAFSのデータ処理(XANES、EXAFS解析)は、ほぼこれだけで行える

- REX2000 (Win、有料)

リガクが開発しているソフトウェア

PFの共用PCにはインストールしてある

○ 詳細なXANES解析を行いたい人向け

- FEFF [Version 8, 9] (Win/Mac/UNIX、有料)

<http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>

XAFS理論計算プログラム

Version6はフリーでIFEFFITパッケージに含まれている

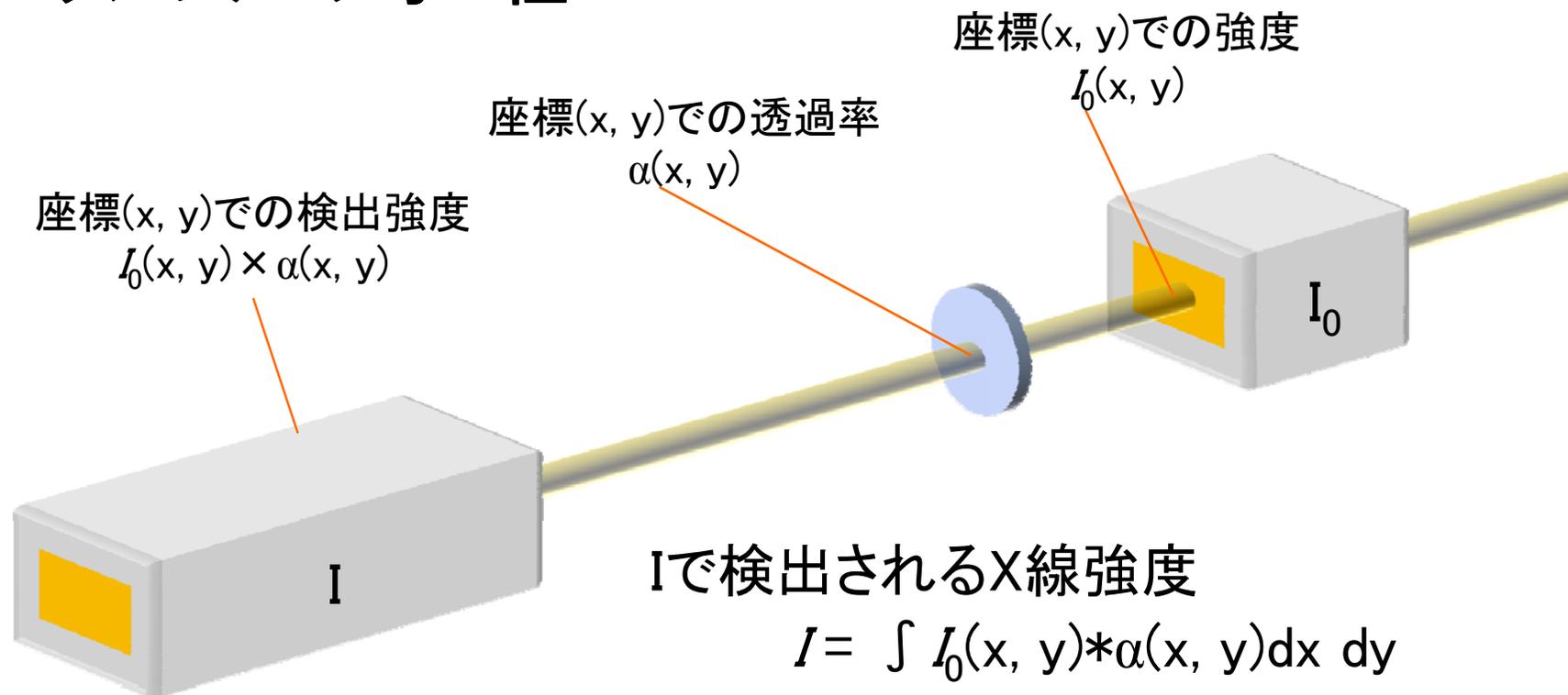
(EXAFS解析はVersion6で十分)

日本語ドキュメント <http://pfwww.kek.jp/jxs/feff82j.pdf>

よりよいデータ取得のために①



サンプルの均一性



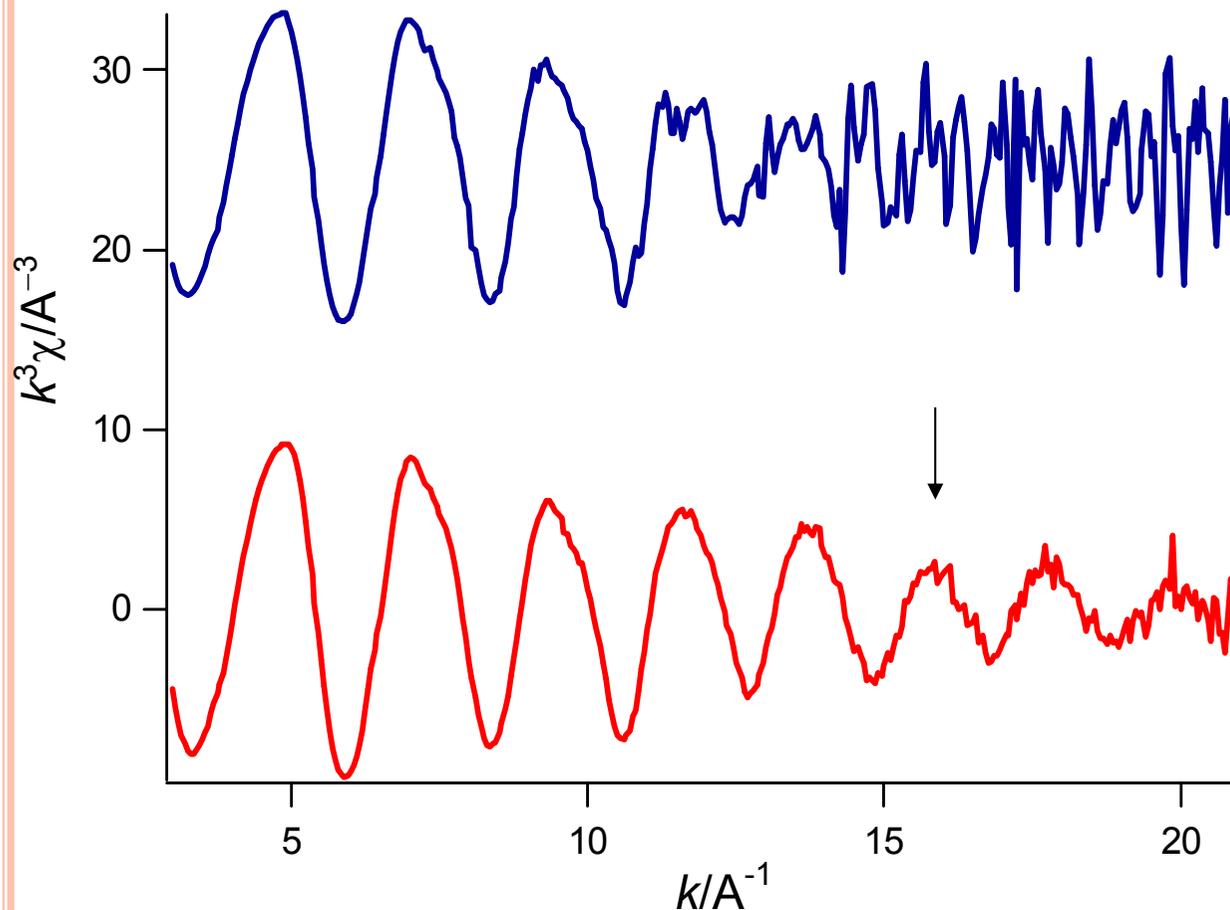
試料薄い→Iは大きくなる

試料厚い→Iは小さくなる

XAFSは $\alpha(x, y)$ の加重平均を測定しているので不均一があると正しい吸収係数を測定していない。

エネルギー掃引中には強度分布が変化→S/Nが劣化

透過法実験でのサンプル調整の重要性



BL-12Cで1点1秒の蓄積

Ge K吸収端

GeサンプルとBNを混ぜ、
メノウ乳鉢ですり潰し、
混合した後、油圧式プレスで成型した試料

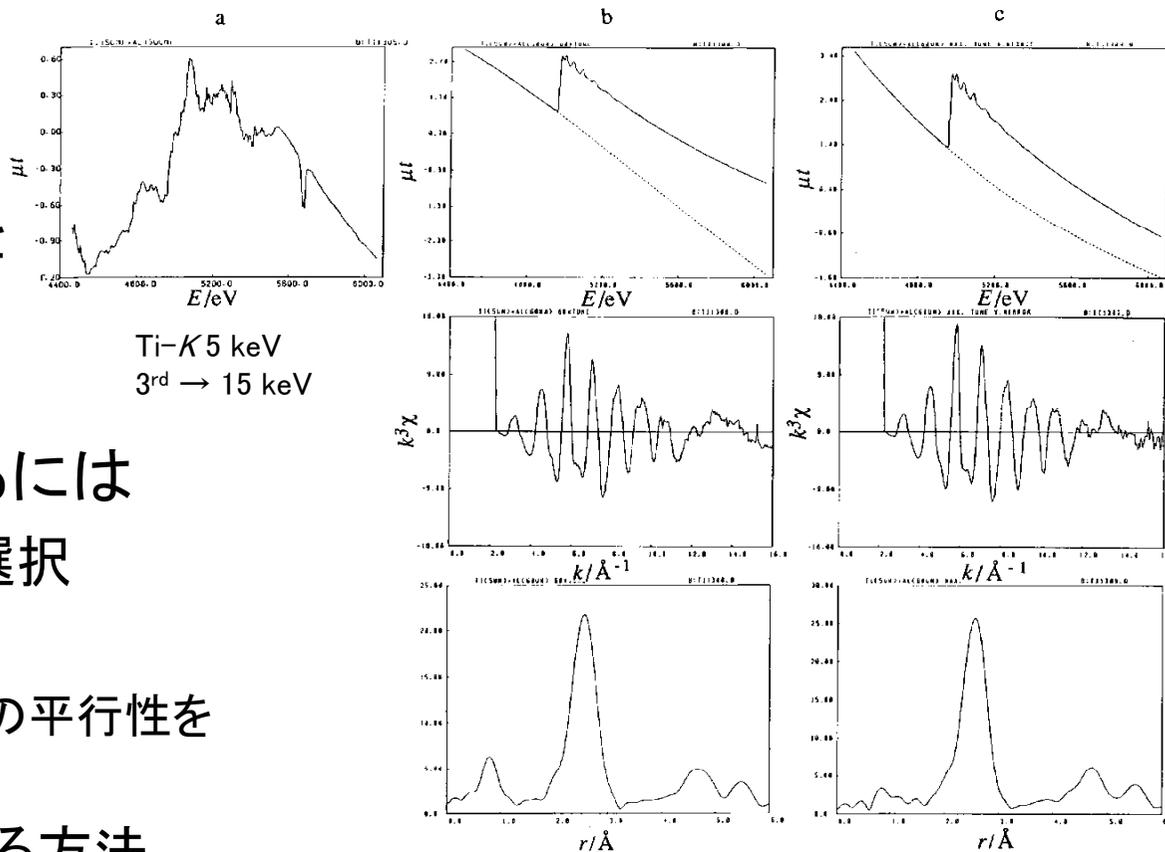
上記の試料をメノウ乳鉢
で20分すり潰し、手動加
圧のペレット成型器でディスク成型

同じ試料でも、試料調整へのちょっとした配慮でスペクトルの質が向上する場合がある。多くの場合、XAFSスペクトルの質は光子束ではなく、試料の均一性で決まる。

よりよいデータ取得のために②

○ 高次光の影響

電離箱に入射する
高次光割合が増加すると
スペクトルが大きく歪む



○ 高次光の影響を抑えるには

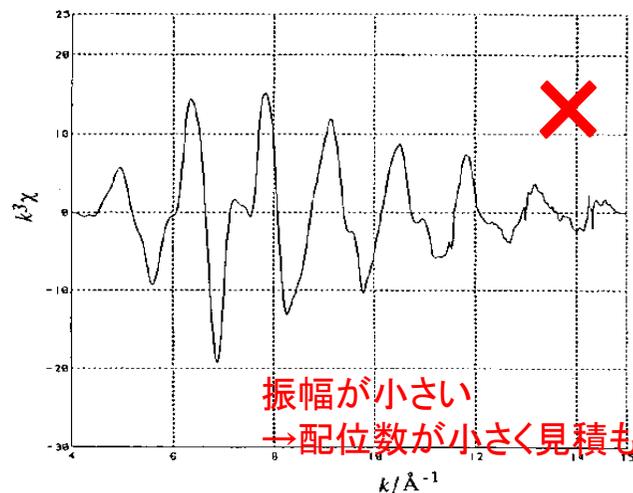
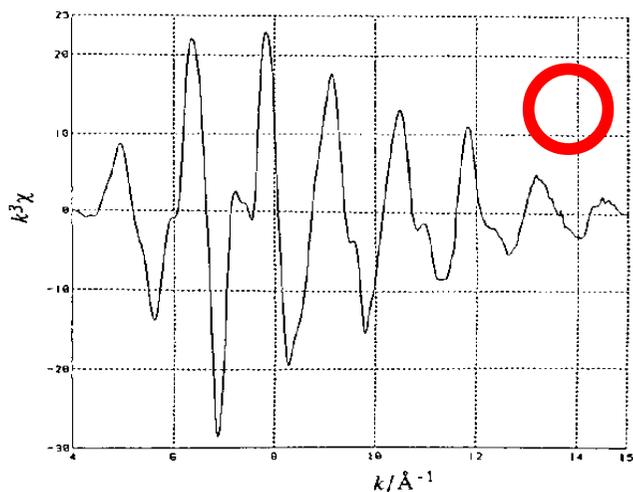
- 最適な電離箱ガスの選択
- デチューンによる方法
 - モノクロメータの2結晶の平行性をずらす
- 高次光除去ミラーによる方法
 - ミラーによるX線の反射率のエネルギー依存性を利用する

5.6.1 種々の条件下でのTi箔のXAFSスペクトル
 a : Ti(5 μm) + Al(30 μm) 最大tune、ミラーなし
 b : Ti(5 μm) + Al(60 μm) 60% tune、ミラーなし
 c : Ti(5 μm) + Al(60 μm) 最大tune、ミラーあり

よりよいデータ取得のために③

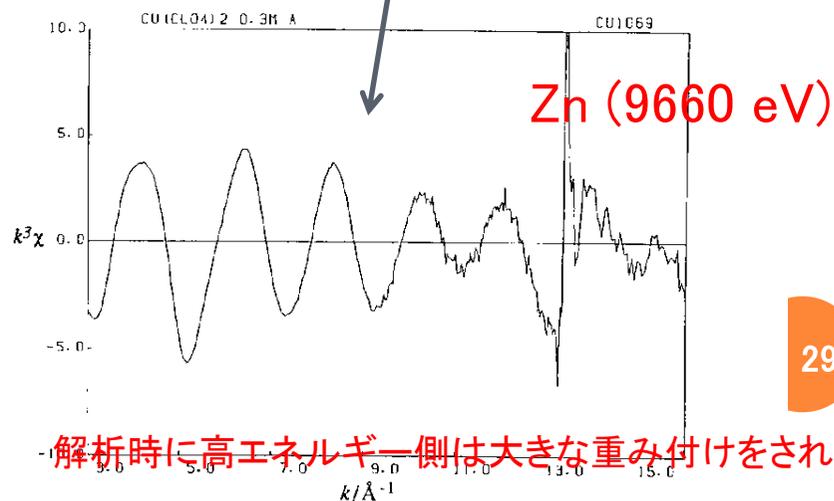
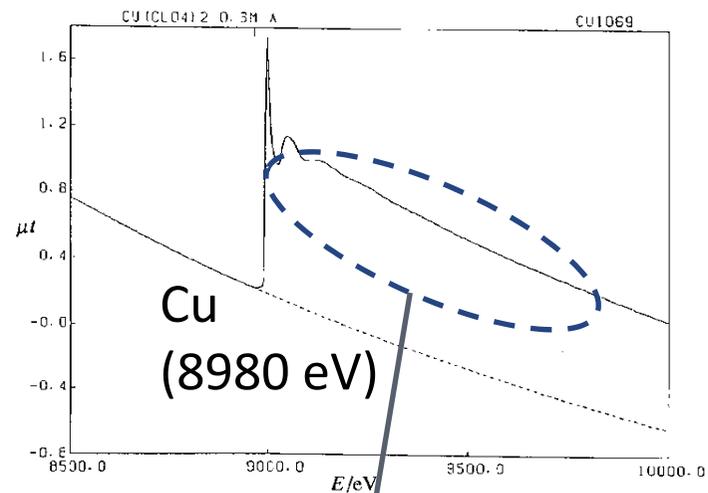
失敗例1

不均一な試料



振幅が小さい
→配位数が小さく見積られる

試料中の不純物

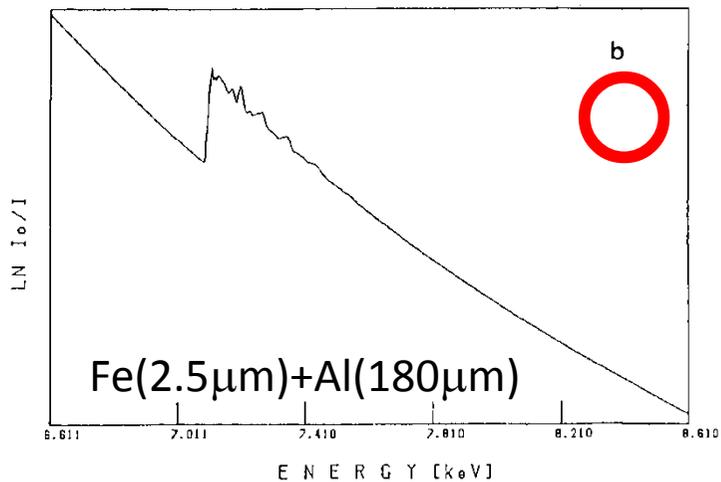
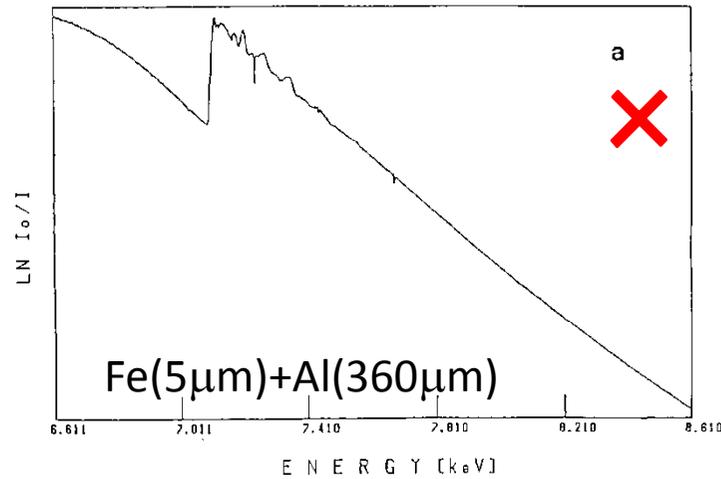


解析時に高エネルギー側は大きな重み付けをされる

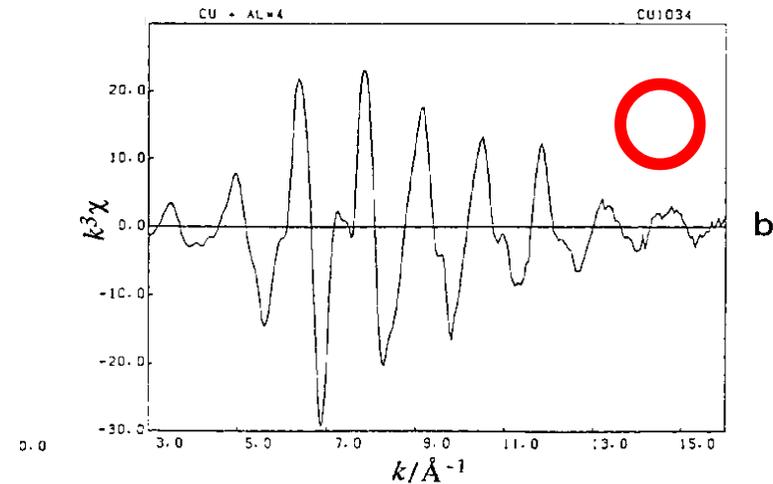
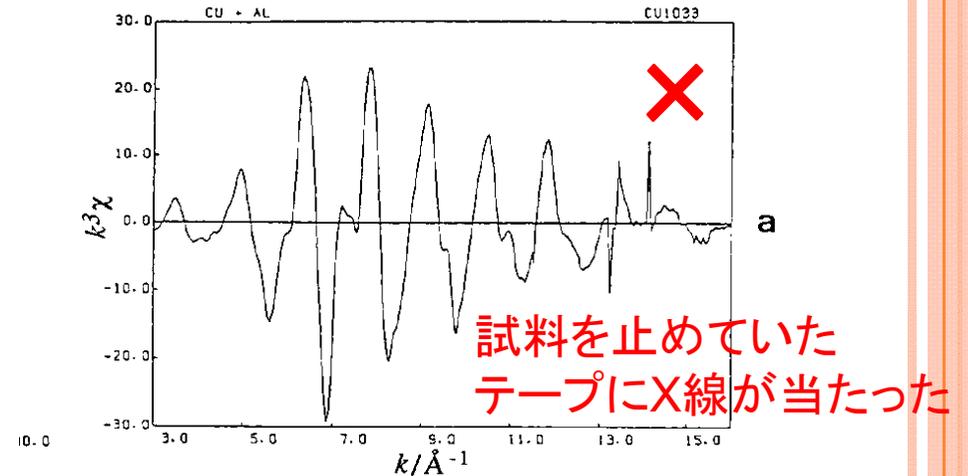
よりよいデータ取得のために④

失敗例2

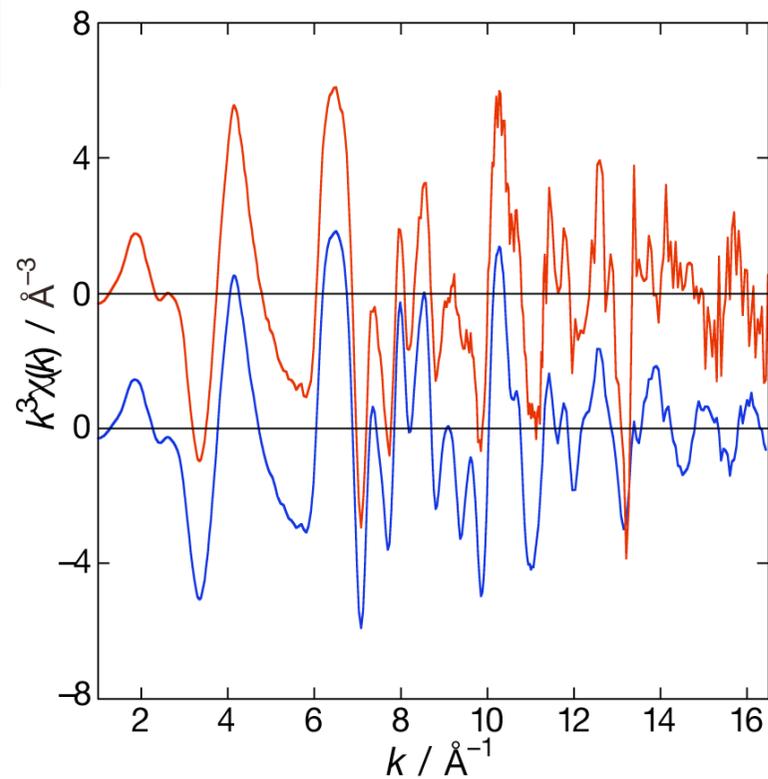
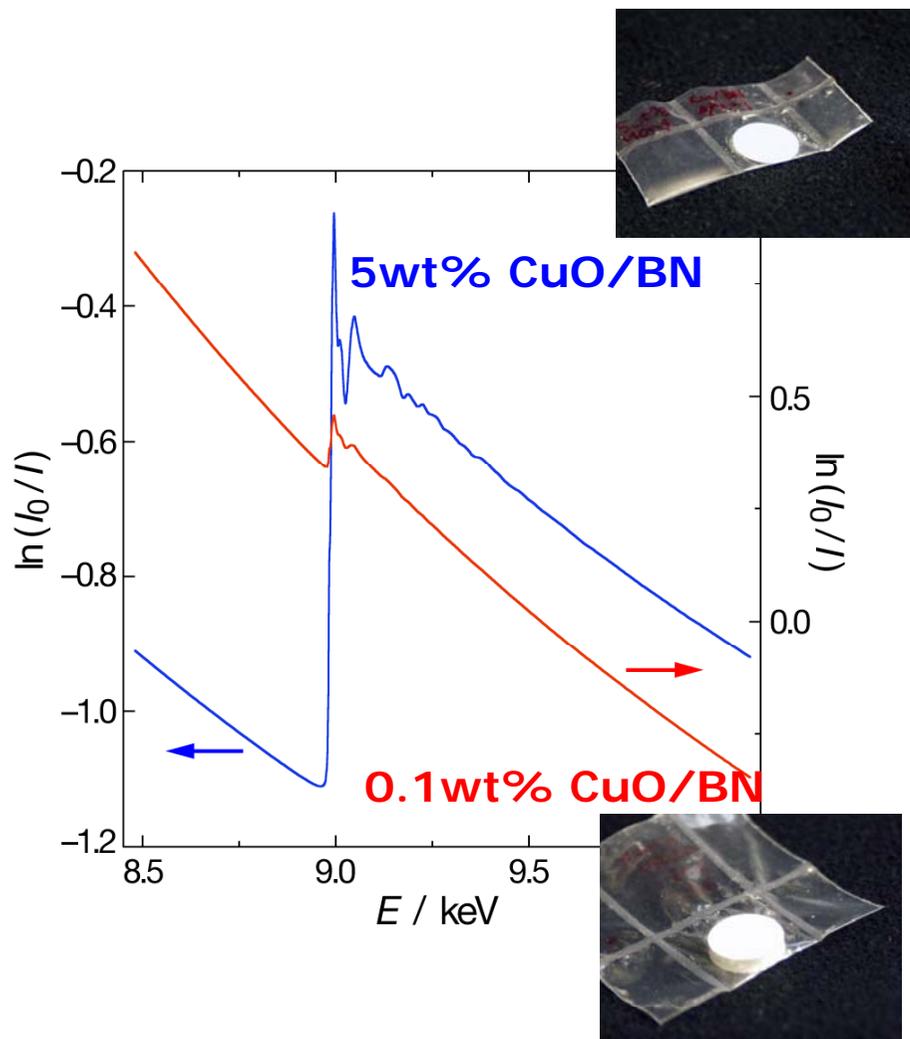
厚すぎる試料



妨害物

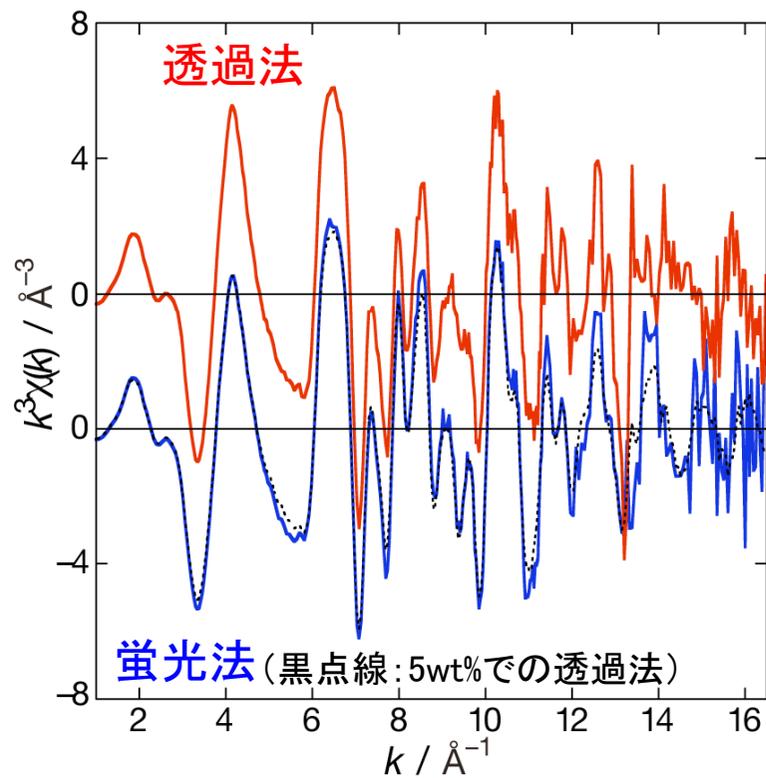
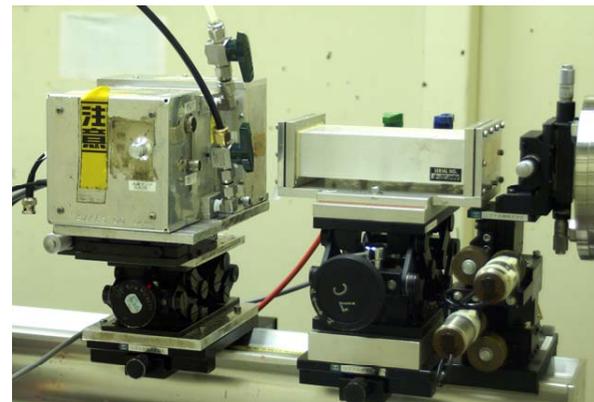
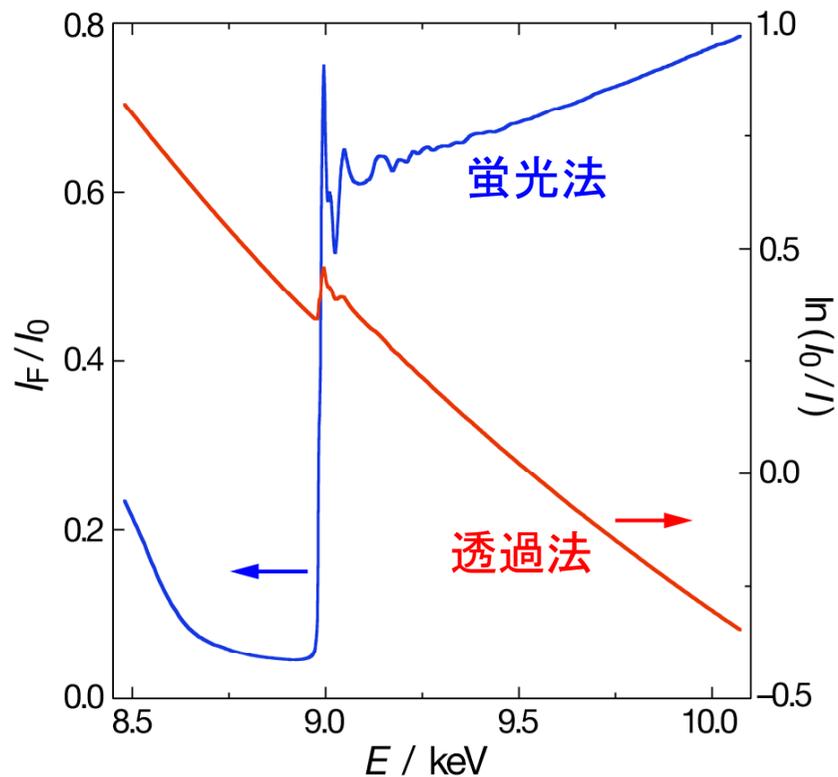


透過法の限界

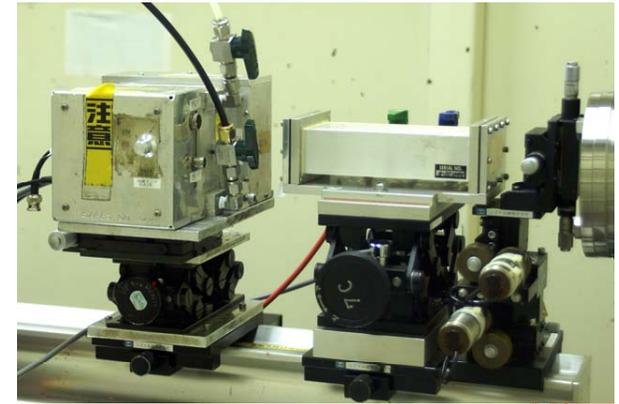
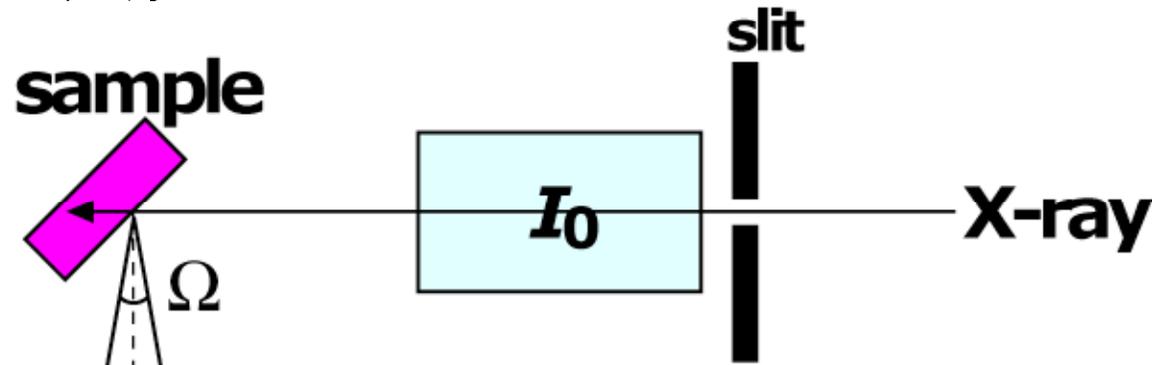


透過法の限界と蛍光法

0.1wt% CuO/BN



蛍光XAFS

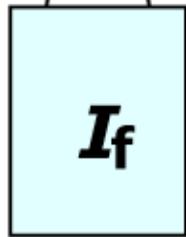


蛍光量子収率 (Fe: 0.30 ~ Mo: 0.75、原子番号順に単調増加、Sn以上はほぼ1.0)

検出器が見込む立体角

目的原子の線吸収係数

試料の厚さ



$$I_f = I_0 \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\mu_x(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)} \left[1 - \exp\{-(\mu_t(E) + \mu_t(E_f))d\} \right]$$

試料の全吸収係数

蛍光X線のエネルギー

入射X線のエネルギー

infinitely thin limit

$$\mu_t(E) + \mu_t(E_f) \ll 1$$

$$I_f = I_0 \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \mu_x(E) d$$

infinitely thick limit

$$\{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)\}d \gg 4.6$$

(exp項が0.01未満)

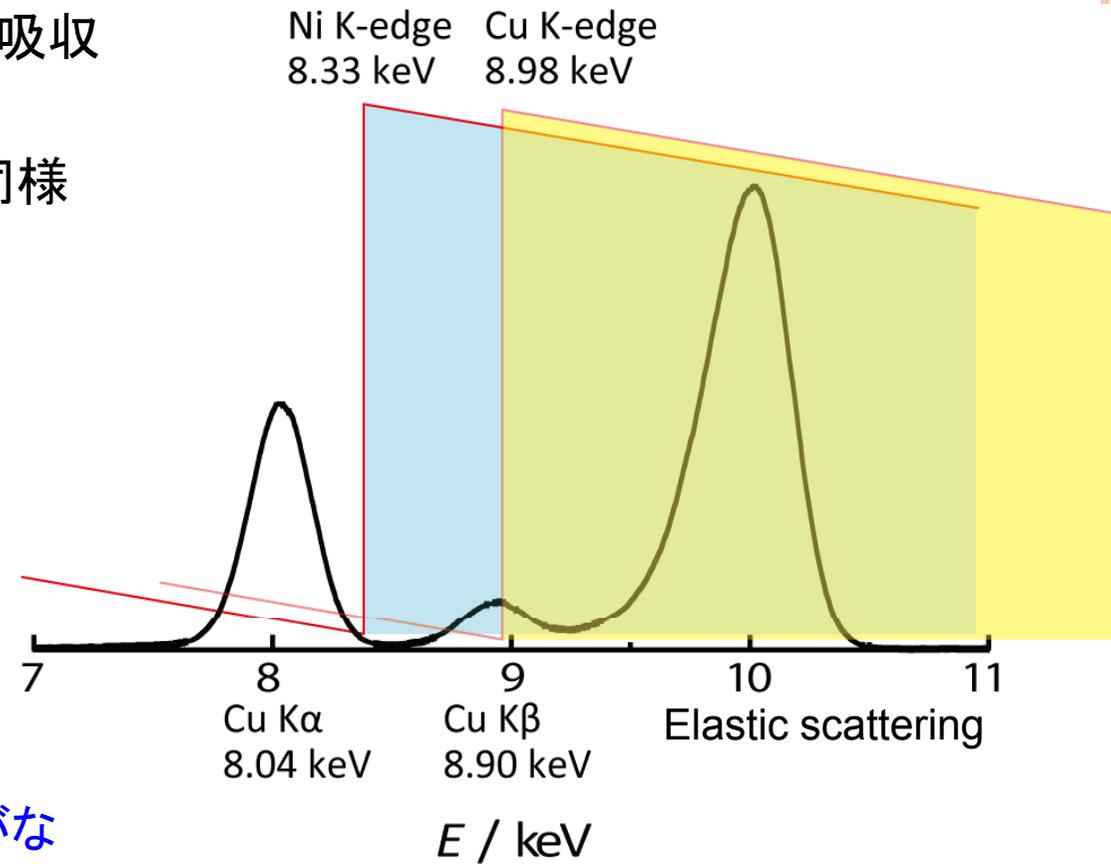
$$I_f = I_0 \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\mu_x(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)}$$

$$\left. \begin{array}{l} I_f = I_0 \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \mu_x(E) d \\ I_f = I_0 \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\mu_x(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)} \end{array} \right\} \frac{I_f}{I_0} \propto \mu_x(E)$$

FILTERの機能(1)

蛍光X線を透過し、弾性散乱を吸収

X線回折で使う β フィルターと同様

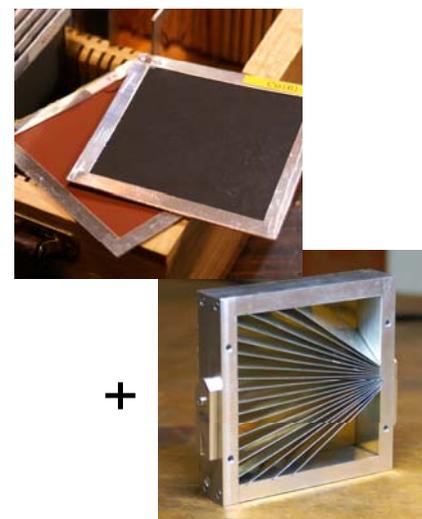
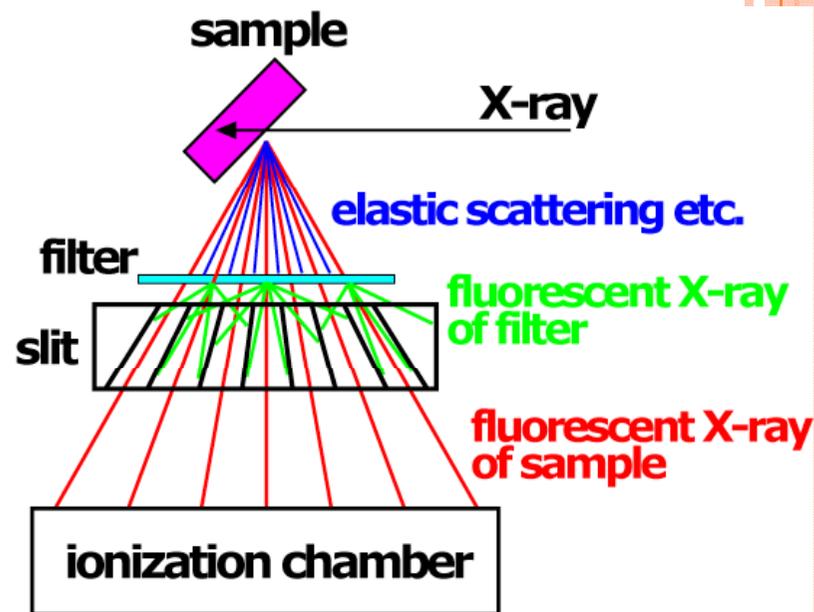
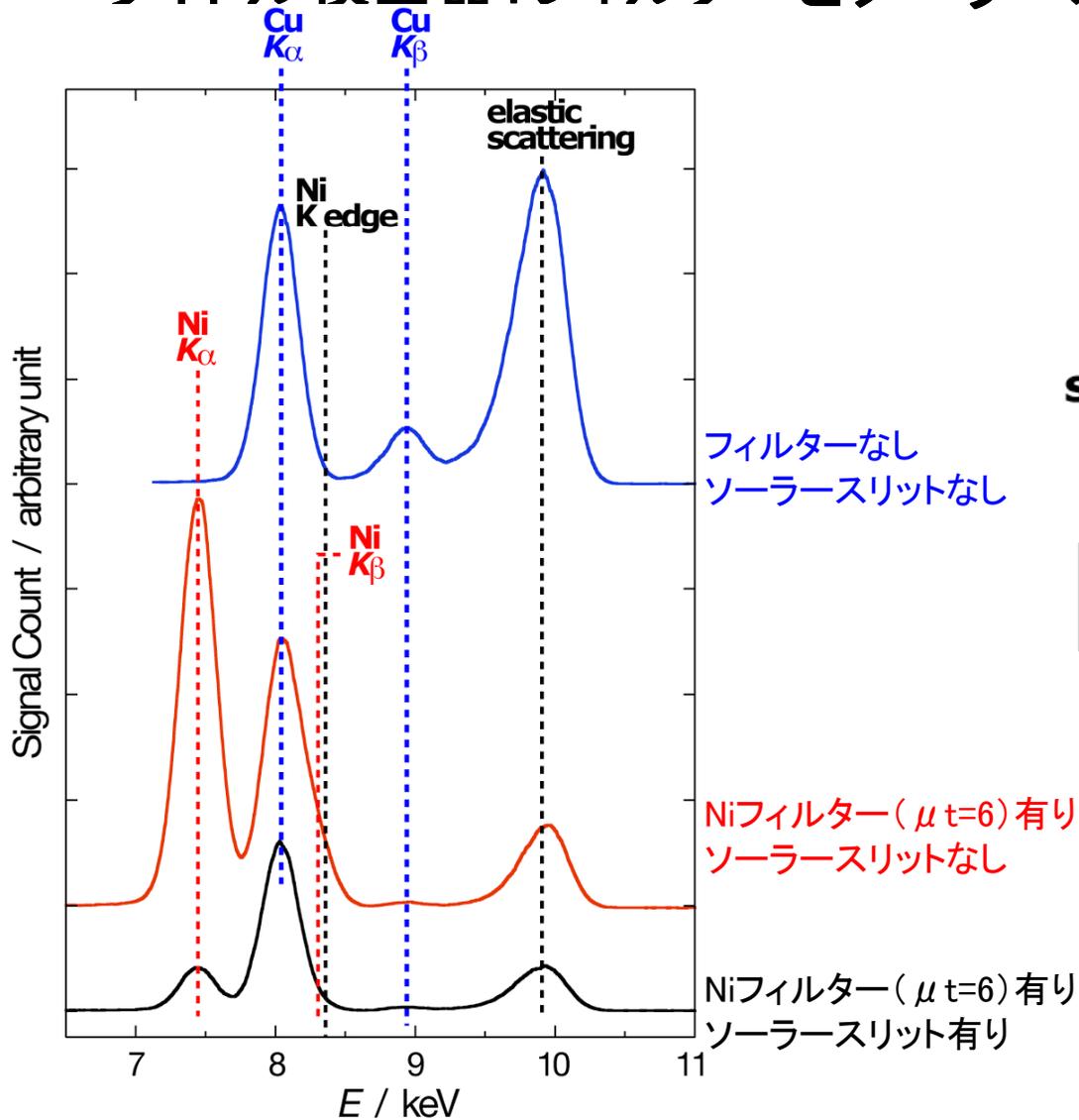


多くの場合、 $Z-1$ が適当

$Z=22$ (Ti)以下では適当な材質がない

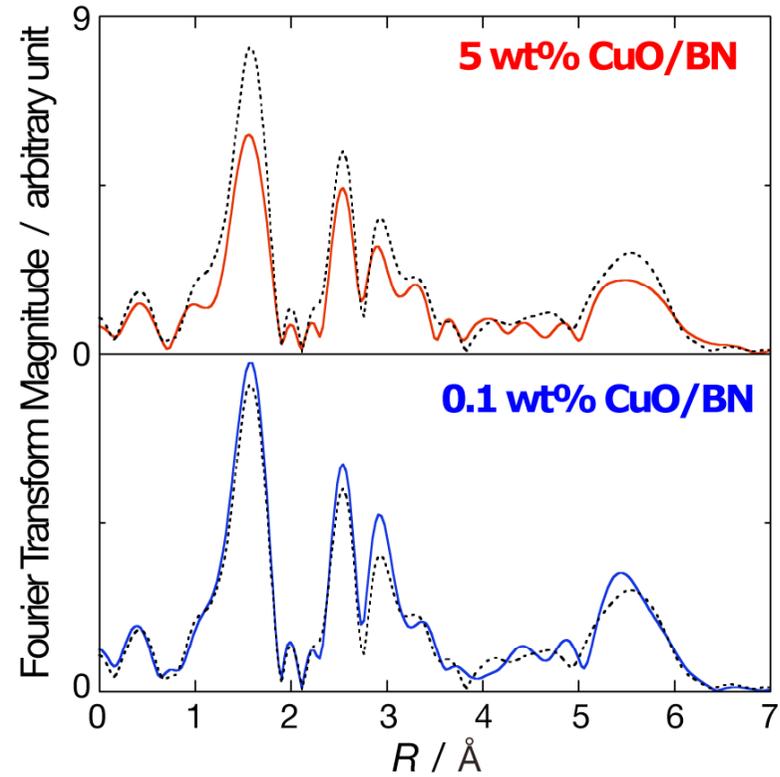
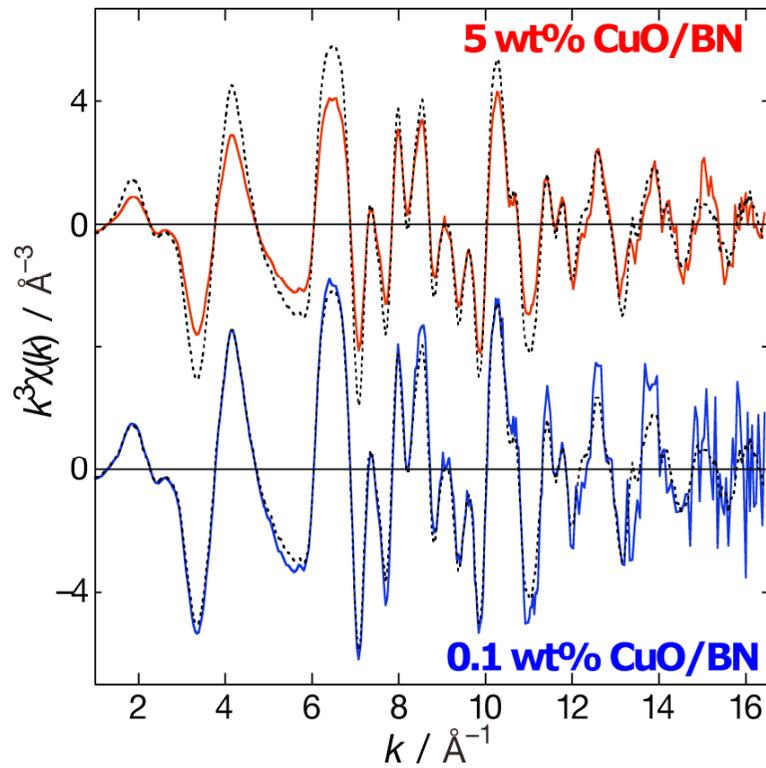


ライトル検出器：フィルターとソーラー slit の意味



2 mMの硫酸銅(II)水溶液からの発光X線を
SSDで測定(入射X線は9.92 keV)

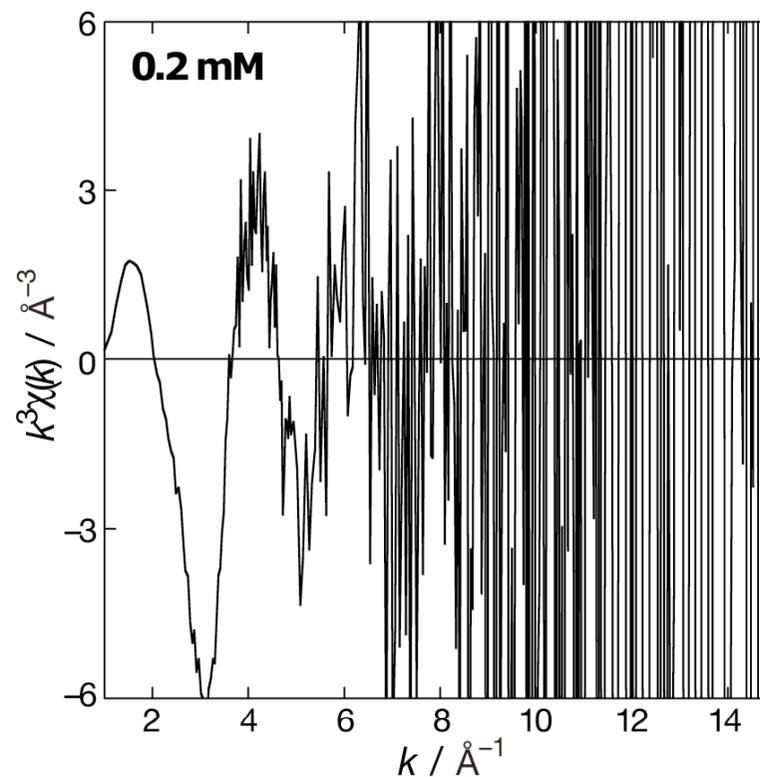
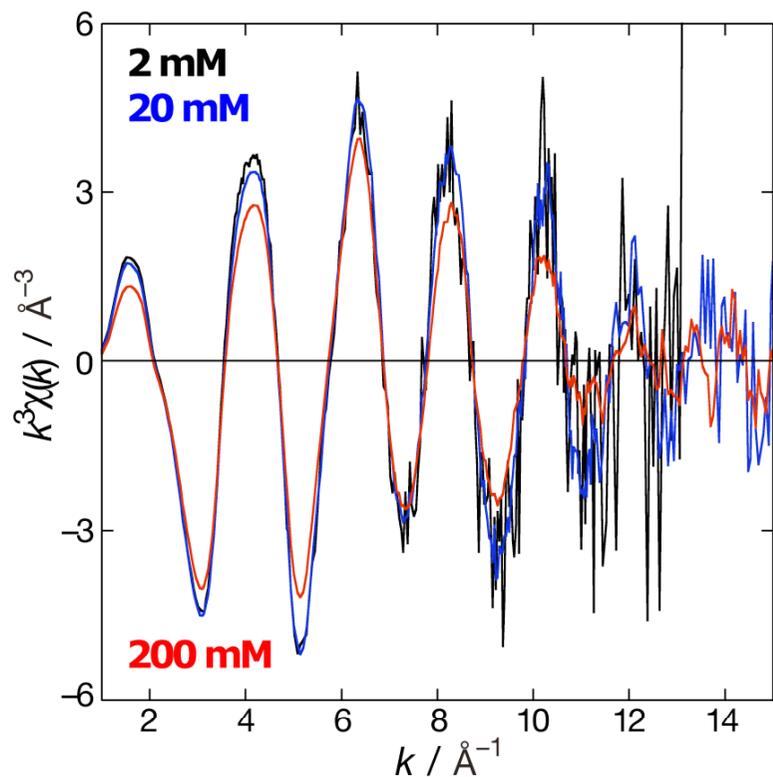
蛍光法が適用できる濃度条件



黒点線:5wt%での透過法

蛍光法が適用できる濃度条件

CuSO₄水溶液



| | | | | |
|---------|-------------|------------|-----------|----------|
| 容量モル濃度 | 0.2 mM | 2 mM | 20 mM | 200 mM |
| 重量パーセント | 0.0013 wt% | 0.013 wt% | 0.13 wt% | 1.3 wt% |
| 原子パーセント | 0.00036 at% | 0.0036 at% | 0.036 at% | 0.36 at% |

37

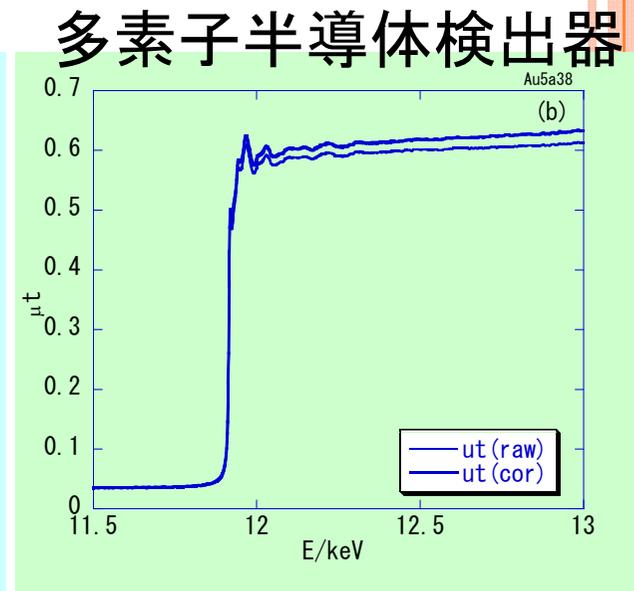
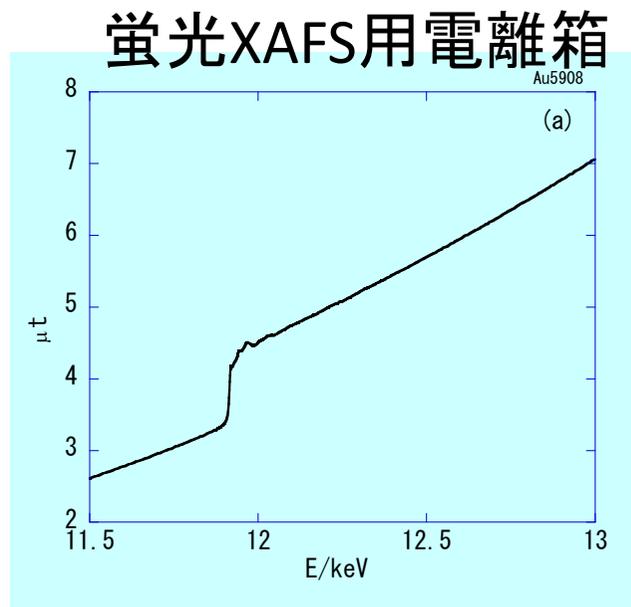
注意: Cu(II)イオン水溶液についての値

高度な測定法 蛍光法③

- 蛍光法で用いる検出器…半導体検出器(SSD)
 - MCAにより電氣的な波高分析が可能
 - 分析、調整、保守に手間がかかるがそれを上回るメリット



19素子SSD



※非常に高価であるため
使用前にはスタッフから講習を受けること

高度な測定法 蛍光法④

○ 透過法？ 蛍光法？

- 蛍光法が適用できる試料

- Thick and Dilute (希薄試料)

ex. 0.01mol/l aq.

- Thin and Concentrated (薄膜、吸着層)

ex. 100 Å の薄膜

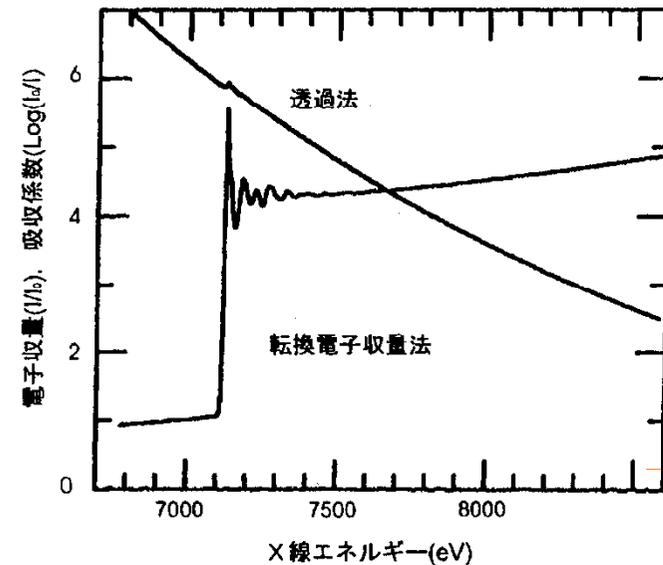
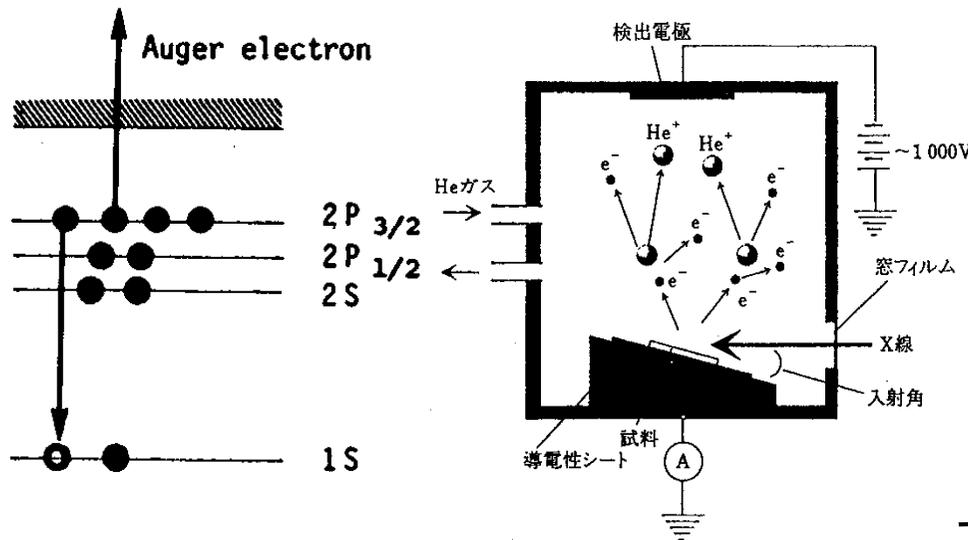
- 高濃度試料では蛍光測定において自己吸収によりスペクトルが歪む

○ 測定の基本は透過法

→ どうしても透過法で測定できない場合のみ蛍光法を用いる

高度な測定法 転換電子収量法

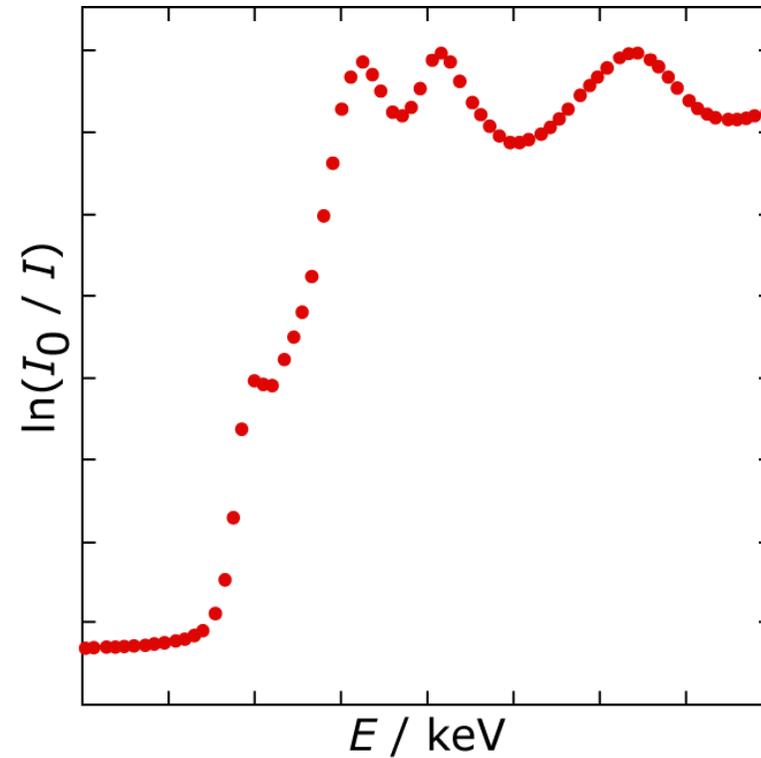
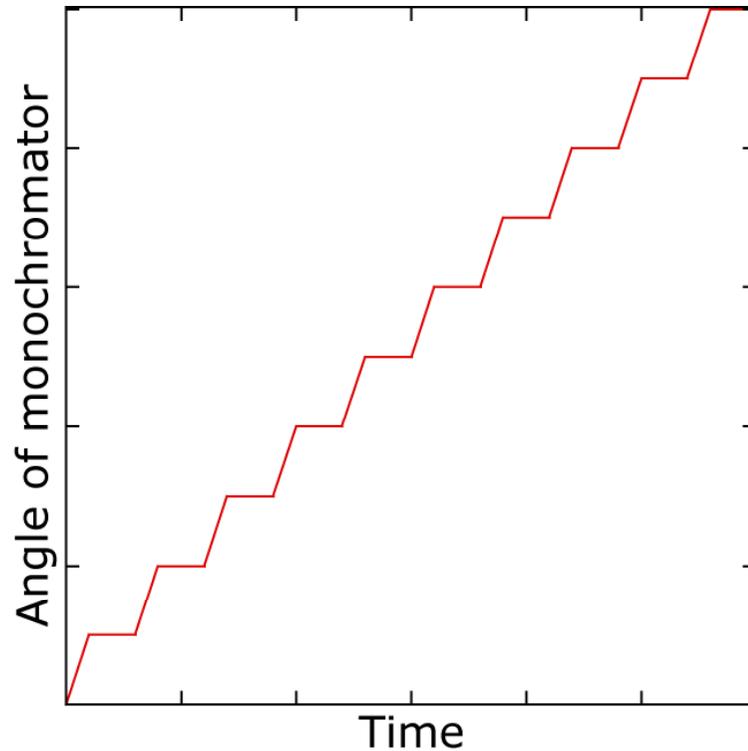
- X線を吸収して励起した原子から放出されるオージェ電子を測定
 - X線吸収とオージェ電子放出が比例することを利用する
 - 蛍光とオージェ電子放出は裏表の関係
軽元素ほどオージェ電子放出確率が高い
 - **表面敏感**



ガラス基板上のFe₃O₄ (t<1μm)

高度な測定法 QXAFS

■通常のXAFS測定 (Step Scan) の場合



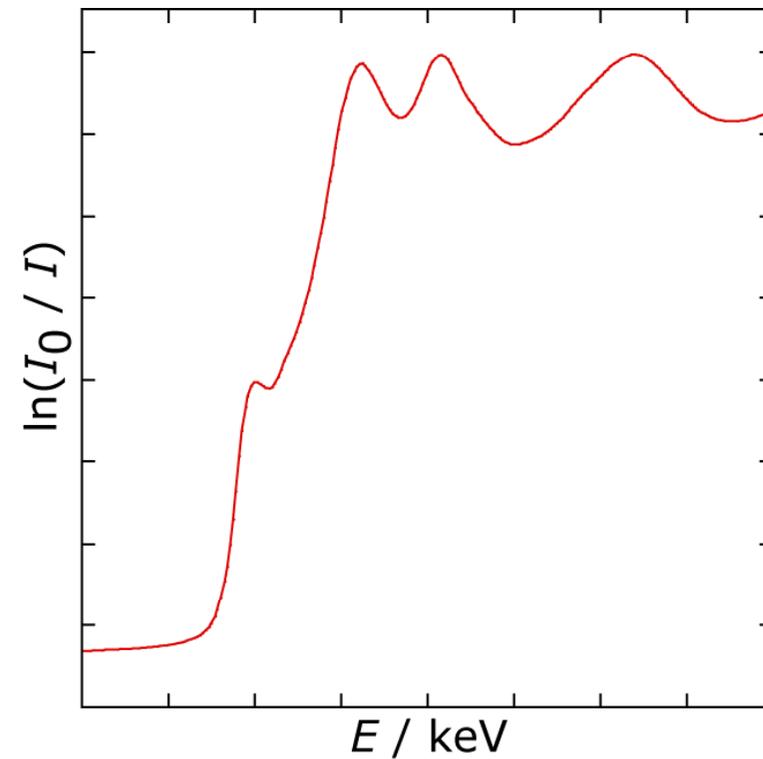
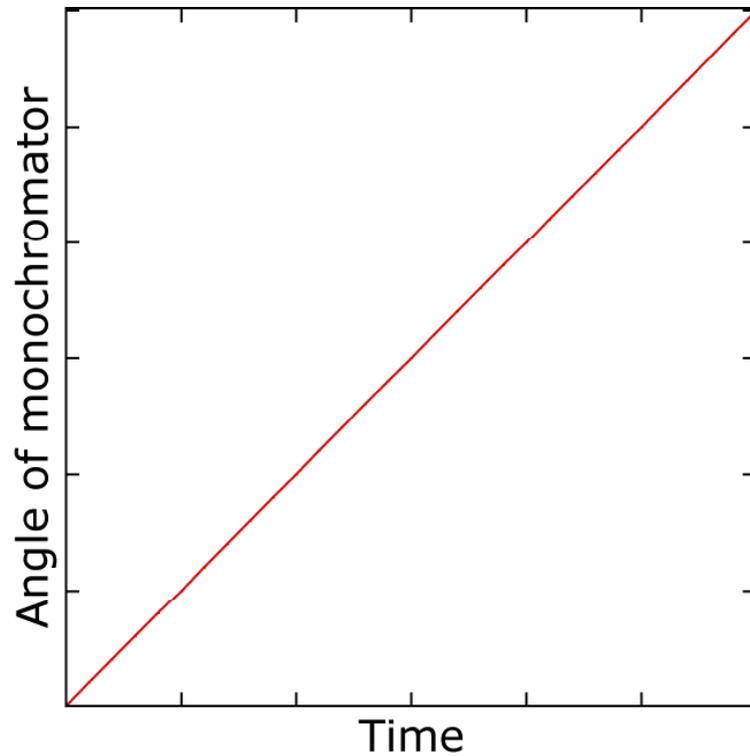
■モノクロメーターの角度を止めて、吸光度データを溜め込む。

■1スペクトルを得るのに最低でも数分かかる。



時間分解能は分オーダー

■ Quick Scan (QXAFS) の場合



■ モノクロメーターを止めることなく連続で角度を掃引。

■ 1スペクトルを得るのに数秒～分かかる。

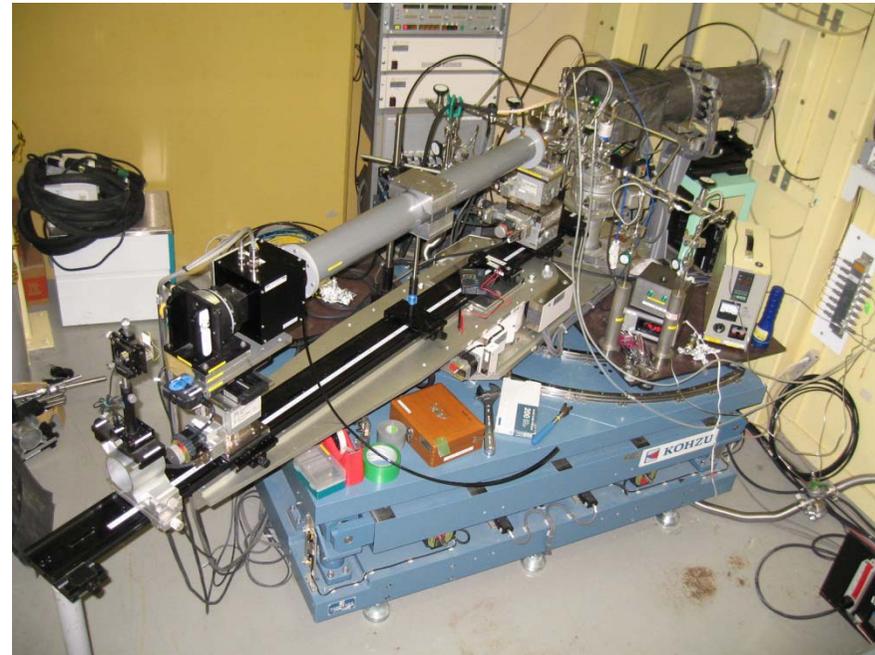
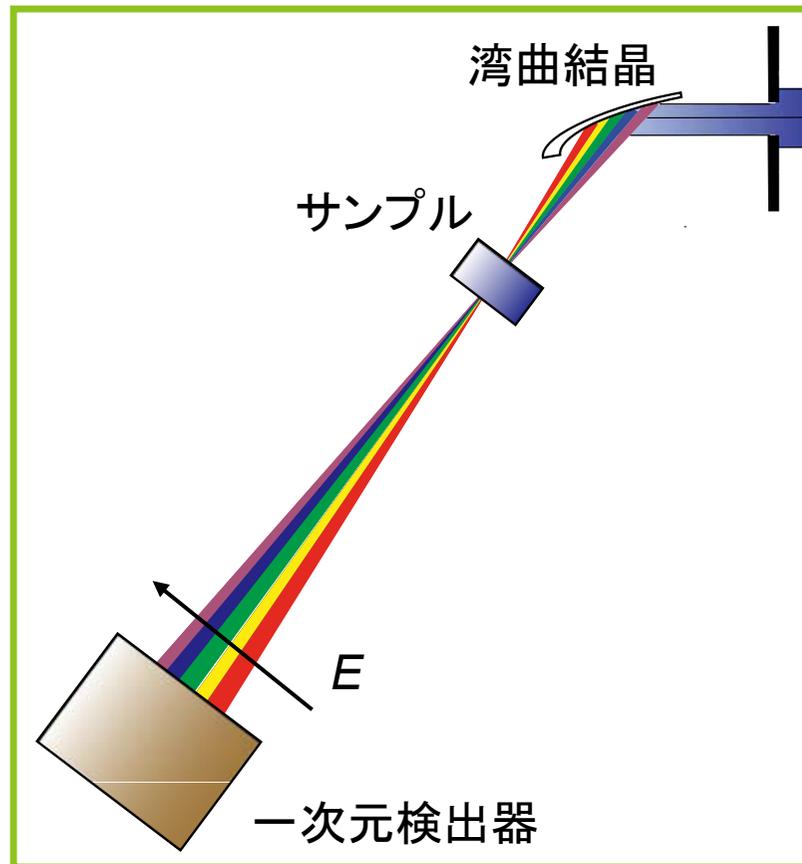
→ 時間分解能は秒～分オーダー

高度な測定法 QXAFS

- Quick Scan XAFS測定
 - 測定のロス時間が短縮され、最速で20秒間隔*での繰り返し測定が可能。
 - 比較的遅い化学反応の追跡等に利用できる。
 - *スペクトルのS/Nや測定範囲とのトレードオフ

高度な測定法 DXAFS

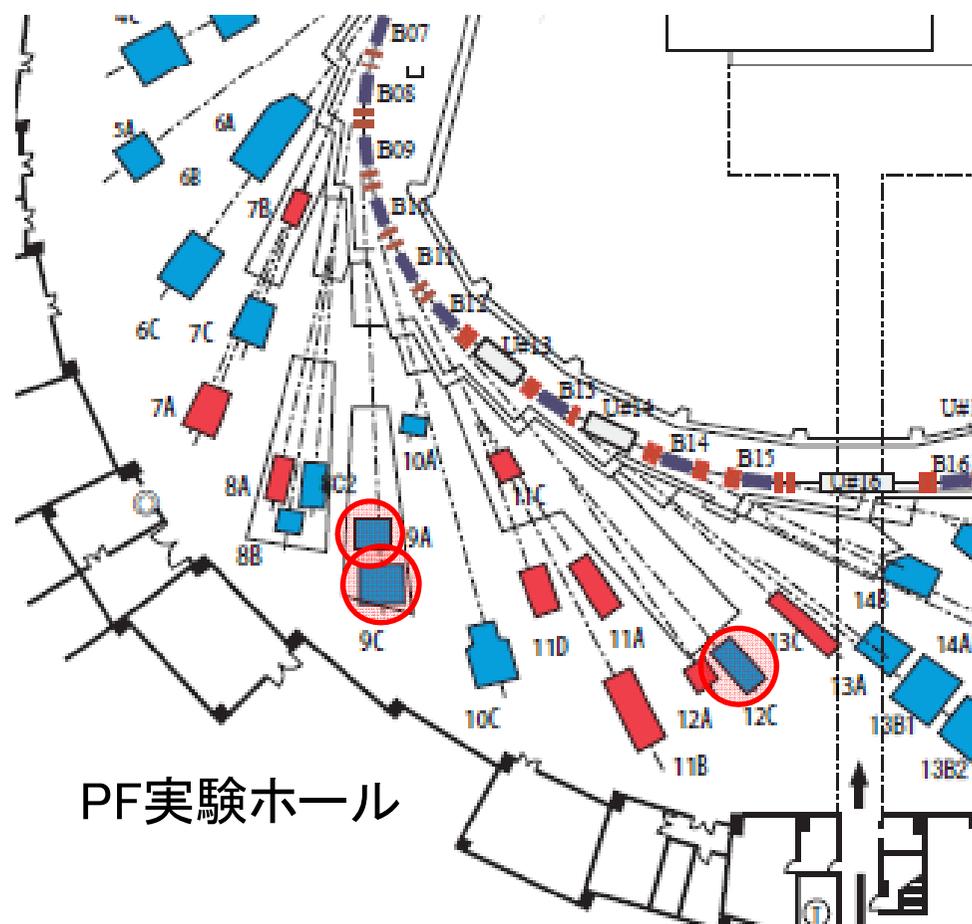
- 波長分散型XAFS(Dispersive XAFS)測定
 - 機械的な動作が無く、XAFSスペクトル全域を同時に測定。
 - 時間分解能はミリ秒～サブナノ秒



主要構成要素 湾曲結晶
一次元検出器

PFで利用できるXAFSステーション

- XAFS測定は硬X線～軟X線まで様々なステーションで実施できるが、XAFS専用ステーションの利用をおすすめする。



XAFS測定がメインで運用されている**硬X線BL**

◆PF

- BL-9A
- BL-9C
- BL-12C

◆PF-AR

- NW-2A
- NW-10A

特殊環境下でのXAFS測定

- 高温・低温測定 (10K~1000K)
- In-situ測定 (触媒反応、電池充放電反応)
- 蛍光法測定 (ライトル検出器、SSD)
- 転換電子収量測定
- 全反射XAFS測定
- 時間分解測定 (高速度測定)
 - QuickScan ~数秒
 - DXAFS ~数ミリ秒
- 軟X線XAFS (BL-7A, BL-11A,B, BL-13A, BL-16A)
- マイクロビームXAFS (BL-4A, BL15A(予定))
- 放射性物質のXAFS測定 (BL-27,B)

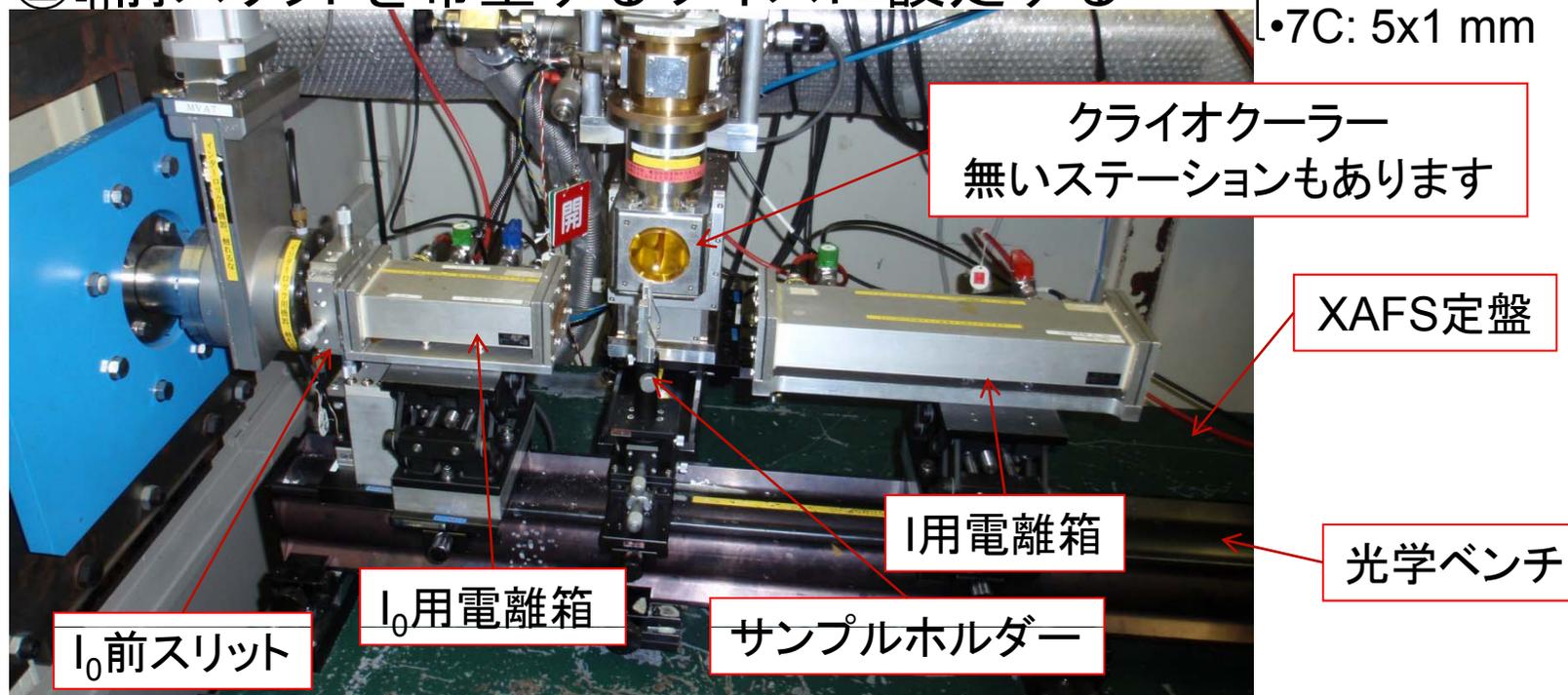
これらの測定は実績が多く、比較的容易に対応できる

付録
PF XAFS測定マニュアル
-透過法編-

XAFS測定マニュアル(透過法編)

- ①ハッチ内を確認して、透過法用XAFSセットアップになっていることを確認する。もし、セットアップがおかしければスタッフに連絡する。
- ② I_0 前スリットを希望するサイズに設定する

- 9A, 12C: 1x1 mm
- 9C, NW10A: 2x1 mm
- 7C: 5x1 mm



- サンプルホルダーはハッチ内の棚に置いてあることもあります

XAFS測定マニュアル(透過法編)

バイパスバルブ

- ③電離箱のガスを選択し、ガスの元栓を開きます。
 - ガスの選択は「利用の手引き」を参照。

表 6.2.6 Ar-N₂系ガスの検出効率(L型電離箱)
電極長 280mm、全ガス長 310mm

電離箱のサイズ

混合ガスの種類

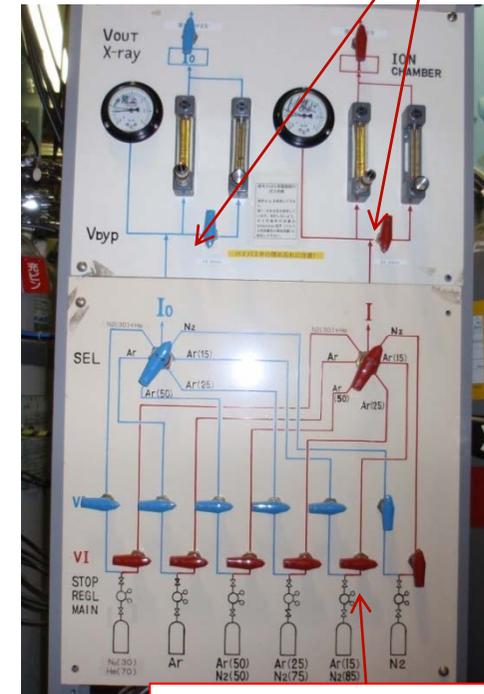
| | N ₂ | | N ₂ (85)+Ar(15) | | N ₂ (75)+Ar(25) | |
|-------|----------------|-------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|
| | 4000 | 0.895 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| 5000 | | 0.280 | 0.722 | 0.856 | | |
| | | 0.092 | 0.330 | 0.456 | | |
| | | 0.040 | 0.159 | 0.232 | | |
| | | 0.201 | 0.496 | 0.643 | | |
| エネルギー | | 0.063 | 0.190 | 0.273 | | |
| | | 0.027 | | | | |
| | | | | | | |

エネルギー

検出効率

高次光に対する検出効率、上から
1次VS2次、1次VS3次、1次VS4次

- 検出効率はI₀: 10~20%、I: ~90%
- Si(111)モノクロでは2次光は出ませんが3次光は出ます。
- ガスボンベの元栓は通常開いたままです。
- ガス置換の際は5分ほどバイパスを開く。(電離箱からの強度が安定するまで待つ)
- Krガスは高価なので無駄遣いしないこと。



混合ガスセレクター



電離箱の
ガス栓

XAFS測定マニュアル(透過法編)

- ④ サンプルをセットせずに一旦ハッチを閉めて放射光をハッチ内に導く。
 - ¹ 退出ボタン押す → ² ハッチ閉める → (音が止まる) → ³ 鍵を回す



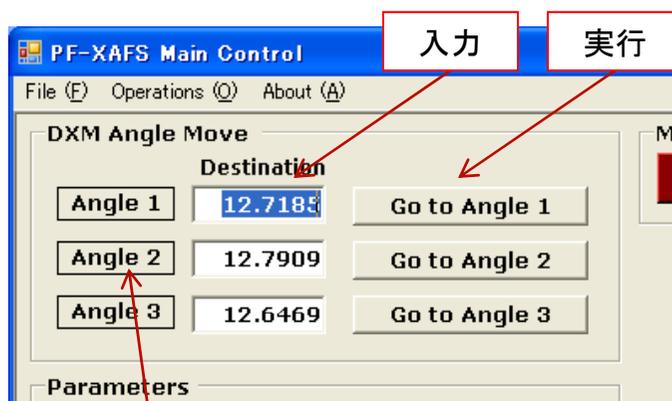
ここが点滅から点灯に変わると音が止まる



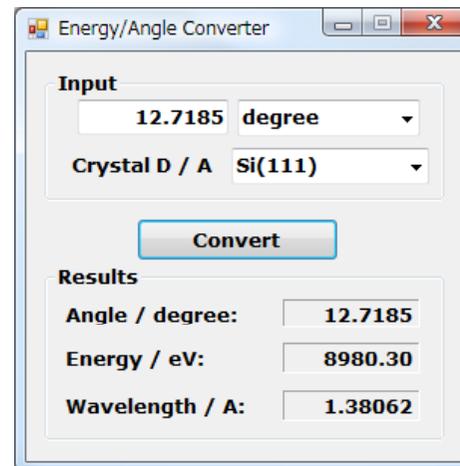
- ステーションコントローラにキーを挿してシャッターを開ける
- MBSはOpenのみ
- ハッチを開ける時はDSSのみ閉じればよい
- 長時間DSSが閉じているとBBSも自動で閉じる
- ハッチ・シャッターの開閉状態は状況表示盤で確認できる

XAFS測定マニュアル(透過法編)

- ⑤ 制御PCにおいてPF-XAFSプログラムを立ち上げる
 - モノクロメータを目的のエネルギーにセットする
 - 入力は角度で行う
(ブラッグの法則 $2d\sin\theta = n\lambda$ 、光のエネルギー $E = h\nu = hc/\lambda$)
 $d = 3.13551$ @Si(111), 1.63747 @Si(311)
 $n = 1$ (基本波)、 h プランク定数、 c 光速
 - 実際には $E = 12398.52 / (2 * d * \sin\theta)$ で計算している*
 - E2Aコンバータというソフトも準備している



1~3のどこでもよい



※継続性を考慮して
物理定数の更新はしていない

XAFS測定マニュアル(透過法編)

- ⑥ 電離箱の強度表示盤を確認し、 I_0 シグナル強度が適切かどうかを判断する。
 - 最適な測定環境は1~10V
 - 10V以上では測定不可能、1V以下では測定可能だがS/Nが落ちる
 - 最適範囲になればハッチに内にある電流増幅アンプのゲインを変更する。場合によっては電離箱の位置を調節する。
 - ゲインは10倍単位での変更になる

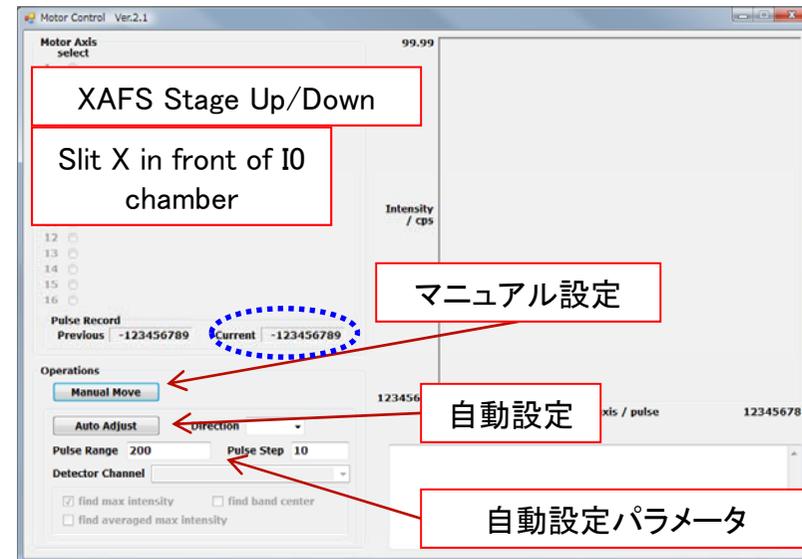


ゲイン調節
つまみ



XAFS測定マニュアル(透過法編)

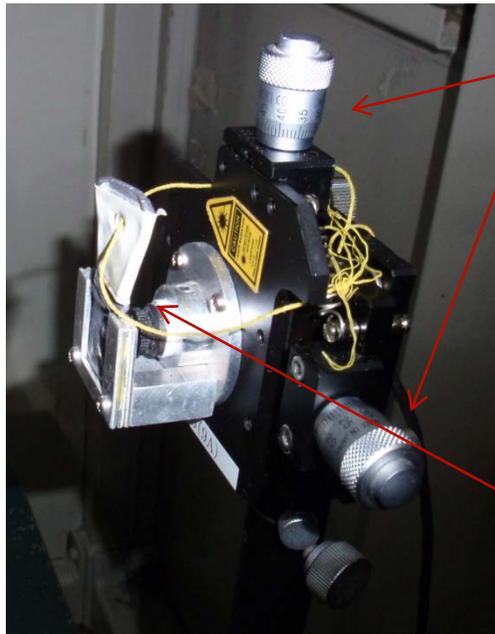
- ⑦ I_0 強度が最大になるように光学系の調整を行う
 - ピエゾ素子は直接つまみを操作する
 - XAFS定盤上下(z)と I_0 前スリット左右(x)はPC上のMotorControlソフトウェアから行う



- MotorControlでは自動設定をおすすめする
推奨 Step 100 μ m, Num 10
- 1回では最大値に収束しない場合もある
- 終わったらログブックに数値を記入しておく

XAFS測定マニュアル(透過法編)

- ⑧ サンプルホルダーにリナグラフ(感光紙)をセットしてサンプル位置に置き、放射光を照射する。
 - エネルギー&ステーションによって異なるが十数秒～1分程度
 - 感光後位置決めレーザーとリナグラフの感光した部分が一致しているかを確認する
 - ずれていれば位置決めレーザーの軸を微調整する



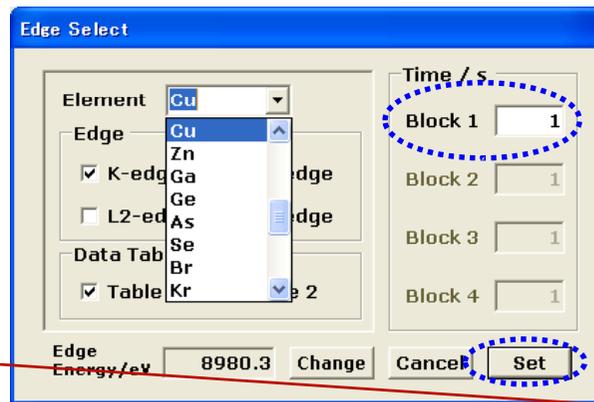
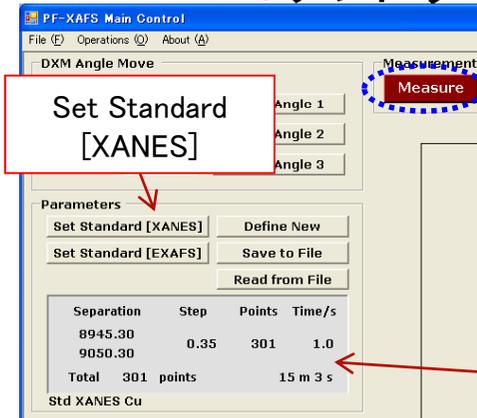
軸調整つまみ

・放射光を出すときは保護用の鉛版を差し込んでおく

鉛版

XAFS測定マニュアル(透過法編)

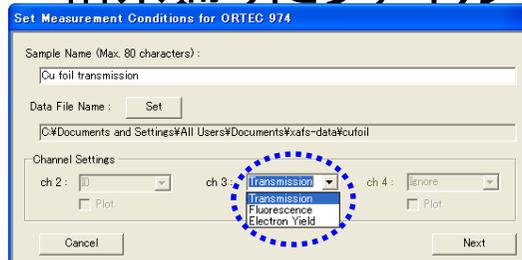
- ⑩標準サンプルをセットし、エネルギーキャリブレーション用のスペクトル測定を行う。
 - このときI電離箱の強度を確認してアンプのゲインを調整する
 - PFXAFSソフトウェアからXANES測定用のパラメータを読み出す



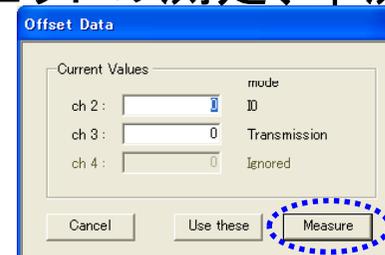
- 元素と吸収端を選択
- 積算時間は金属箔の場合0.1秒程度(試料によって異なる)
- 最後にSetボタンを押す

セットした測定パラメータはここに表示される

- Measureボタンを押すと測定画面になる
- 指示通りにファイル名の設定、オフセットの測定、本測定と続く



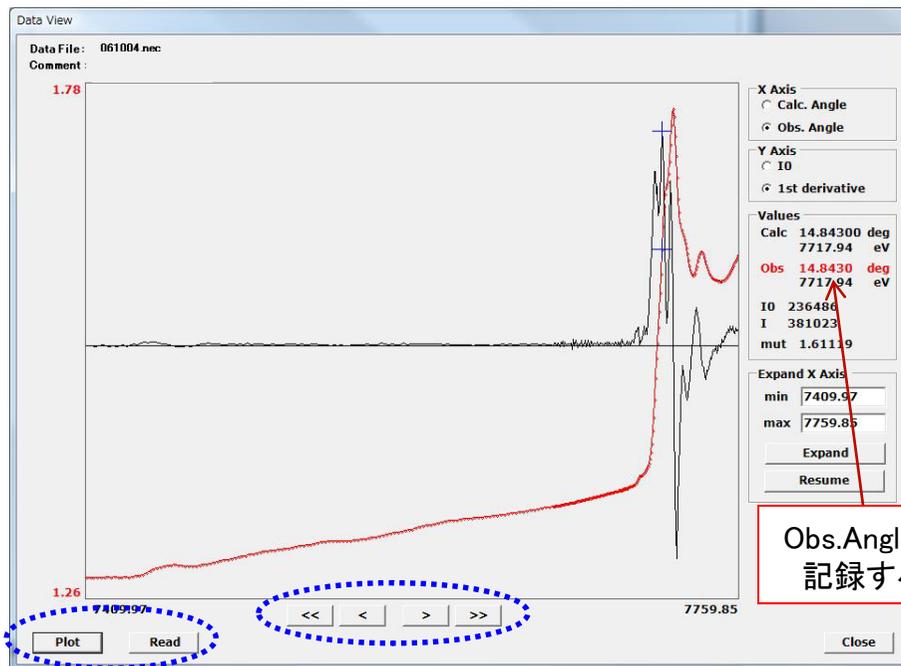
- ch3はTransmissionを選択



- 暗電流の測定時はシャッターを閉じる

XAFS測定マニュアル(透過法編)

- ⑪取得したスペクトルを分析し、エネルギーキャリブレーションを行う。(前編)
 - PFXAFSのOperationsメニューからDataViewを起動する
 - 測定直後であればPlotボタンを押せばスペクトルが表示される
 - 一旦閉じてしまった場合or過去のデータが見たい場合はReadボタンを押すと測定済みデータが読み出せる



- 画面をクリックor矢印ボタンでカーソルを移動させて吸収端としたい場所に持って行く
- 吸収端の定義は様々であるがホワイトラインのトップや立ち上がり的一次微分の最大値をとる人が多い
- 場所を決めたらその場所のObs.Angleをノートに記録する

XAFS測定マニュアル(透過法編)

- ⑫取得したスペクトルを分析し、エネルギーキャリブレーションを行う。(後編)
 - 先ほど記録したObs.AngleをPFXAFSに入力してモノクロメータをその角度に持って行く
 - エンコーダーが入力した角度を指していることを確認する(ただし、最後の一桁は±1程度の誤差は出る)
 - 数字キーを押して修正したい数値を入力後、ENTボタンで確定する
 - 吸収端のエネルギーは文献から探してくると良い
 - 利用の手引きにも掲載されている

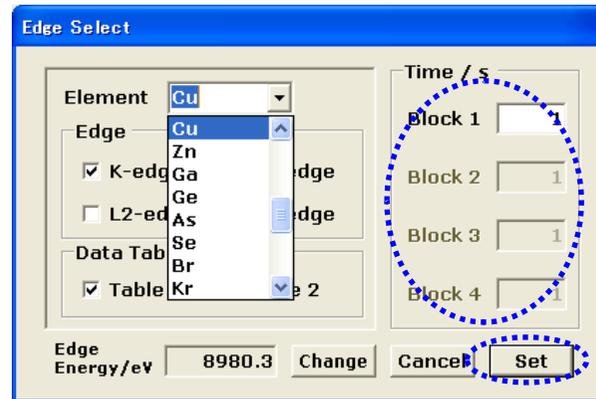
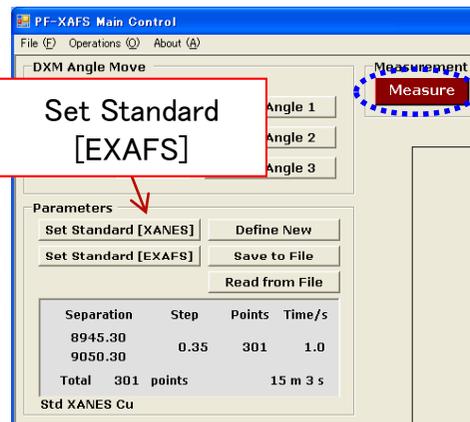


※文献によって多少数値が異なるので注意

XAFS測定マニュアル(透過法編)

⑬本測定を行う。(前編)

- サンプルホルダーに実サンプルをセットしてハッチを閉じる。
- I_0 およびIの強度を確認して必要であればアンプのゲイン調整。
- PFXAFSソフトウェア上で測定パラメータを設定する。



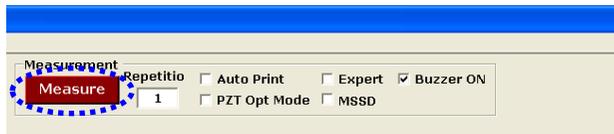
• 自分でパラメータを1から作成することもできる
詳しくはPFXAFSのマニュアルを参照

- キャリブレーションの時と同様だが、EXAFSの場合は測定ブロックが4つに分割されている。
- 積算時間は1~3秒程度、後ろのブロックほど長くとる

XAFS測定マニュアル(透過法編)

○ ⑭ 本測定を行う。(中編)

- オプションを設定しMeasureボタンを押す。
- コメントの入力、ファイル名の指定、Ch.3 Transmissionを選択。



「Repetition」

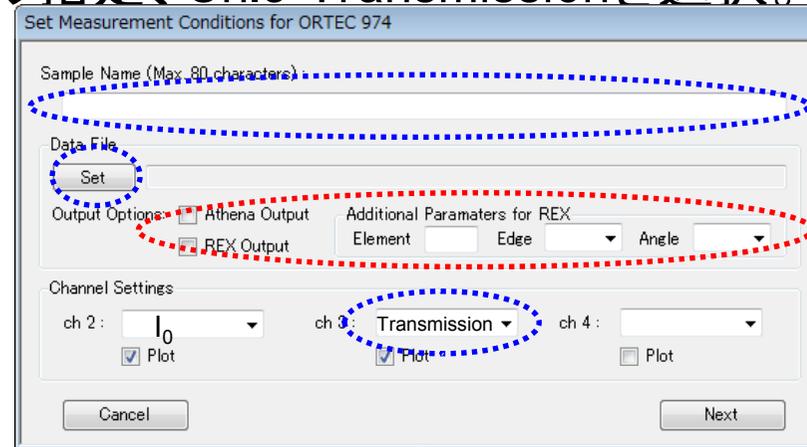
測定の繰り返し回数を設定。

「Auto Print」

測定終了時にスペクトルを印刷。

「Buzzer ON」

測定終了時にブザーが鳴る。

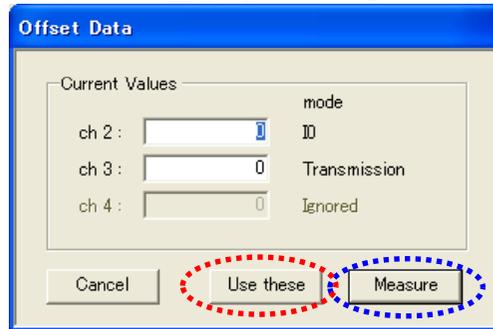


- 解析ソフトにAthenaもしくはREX2000を利用する場合は Athena Output、REX Outputを選択しておけばフォーマットの変換なしにこれらのソフトで読み込める形式のファイル”も”出力される

XAFS測定マニュアル(透過法編)

⑮ 本測定を行う。(後編)

- シャッターを閉じてオフセットを測定する。



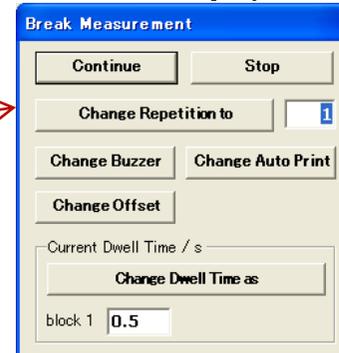
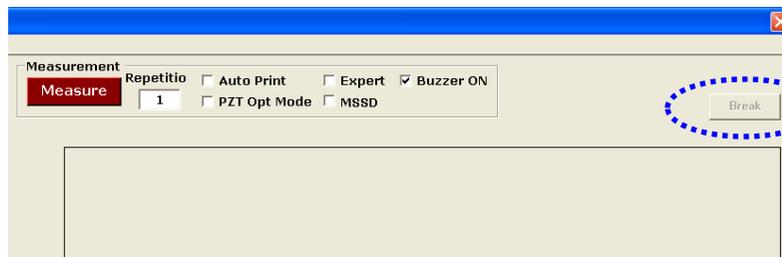
オフセットの再測定が必要となる場合

- アンプのGain、RiseTimeのいずれかを変更した
- 電離箱のガス、高圧電源のいずれかを変更した

- 前回の測定からアンプと電離箱の設定を変更していなければ測定ごとに再計測する必要はない。

→ Use Theseを押してスキップする

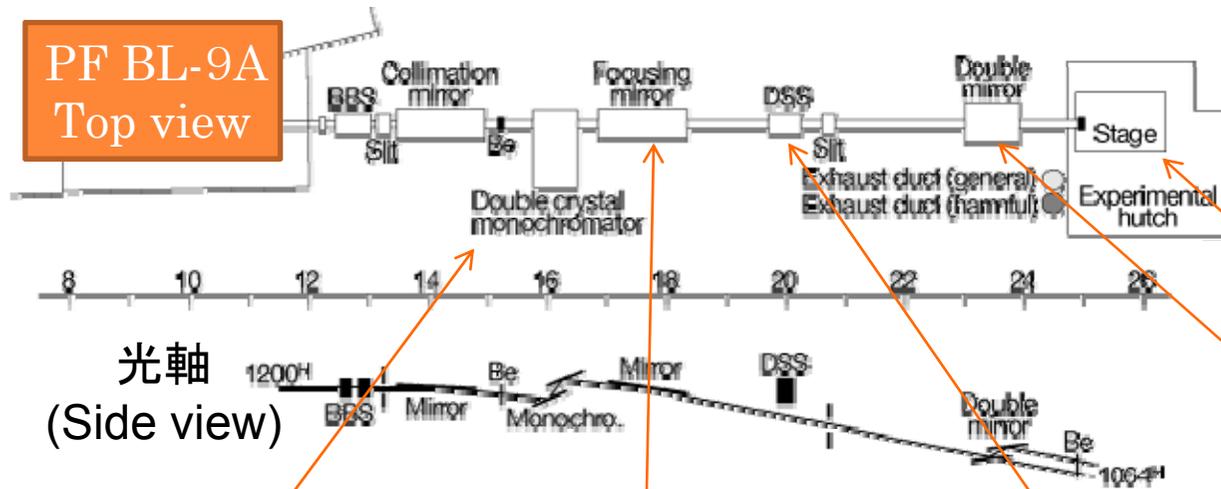
- 測定を途中でやめたい場合は右上のBreakボタンを押す



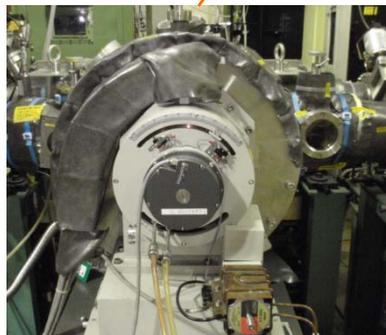
- 測定中断
 - 測定オプションの変更
 - 積算時間の変更
 - 積算回数の変更
- 60
が行える

参考資料 XAFS実験ステーションの全体図

PF BL-9A
Top view



実験ハッチ内部



モノクロメータ



集光ミラー



DSS



高次光除去ミラー

困ったときは

実験前の相談・実験中のトラブルはビームライン担当者にご連絡ください。

BL9A 阿部 仁
BL9C 阿部 仁
BL12C 仁谷 浩明
NW2A 阿部 仁
NW10A 仁谷 浩明

XAFS-Gr: 阿部仁、仁谷浩明、丹羽尉博、小山篤
産業利用: 西野潤一、脇坂祐輝