



2D 法等の高度な手法を含めた XAFS 法の理解を深めるための測定

Lin Yunli、岩井由宇賀、鈴木啓斗、鈴木凌輔、久能俊介、箱木響、田淵雅夫
名古屋大学

キーワード：XAFS 測定の基礎、2D XAFS 測定、データ解析

1. 背景

我々は XAFS 法を応用した研究のみならず、XAFS 測定そのものを研究対象として、測定法や測定原理をより深く理解することや、測定法自体の発展を目指した研究を行っており、その一環として、あいち SR BL11S2 に整備されたプレーンミラーと X 線カメラを用いた 2D-XAFS 測定を適切に行う条件や、そのデータ解析についても研究を行っている。2D-XAFS 測定の実現は XAFS 分野全体の高度化の流れの中で進められているが、得られるデータの扱いにはまだ問題が残っている。

2D 測定の対象は必ず「不均質」であるが(均質なら 2D 測定する意味がない)、「不均質」な試料の XAFS 測定を行うと程度の差はあれスペクトルが歪むことが懸念される。また 2D-XAFS 測定では 1 ピクセルあたりの光量は全体の光量の 1 万分の 1 程度以下になるので必然的にデータの質が下がる。一方で、2D-XAFS 測定で得られる数万から数百万のスペクトルの一つ一つを人間が検討し、そのクオリティを確認することは不可能である。従って 2D XAFS 測定を行ったときに得られる大量のデータ一つ一つが解析に適したデータかどうかを判断する方法の開発が必要になる。ここではこの様な方法の開発を目指して行った検討の結果を報告する。

2. 実験内容

試料として、Cu₂O を BN で希釈したペレットを準備した。その際、Cu₂O の分布にむらができるよう、意図的に混合時間を短くした。得られた試料の透過像の一部を拡大したものを図 1 に示す。この様にむらの大きな試料に対して、あいち SR BL11S2 にて、非集光(平面)の M1 ミラーと、X 線カメラを用いることで 2D-XAFS 測定を行った。得られたスペクトルをモデルとして、解析に適したデータかどうかを機械的に判別する技術の開発を試みた。

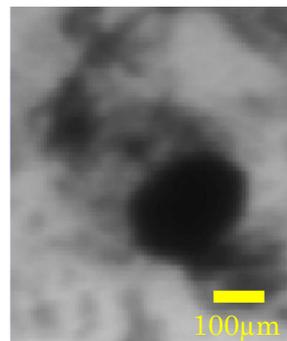


図 1. 準備した試料の透過 X 線像。Cu₂O を BN で希釈する際、あらく混合したので Cu₂O の分布にむらがあり、画面全体に濃淡の模様変化が見える。

3. 結果

試料の状態を表現する「厚さ」と「密度むら」を「パラメータ」として持つモデルを考えた。この時、モデルに対応する XAFS スペクトルは比較的簡単に計算できるが、もしこの逆ができて、測定スペクトルからモデルのパラメータが推測できれば「解析に適さない」スペクトルを判断できる可能性がある。しかし実際には、スペクトルから逆算して直接モデルのパラメータを得ることは難しい。そこでスペクトルに対して「特徴量」を定義し、パラメータの値(パラメータ空間の中の点)と、特徴量の値(特徴量空間の中の点)の対応関係を表すマップを作成した。一方で、2D-XAFS 測定で得られた実空間の各点のスペクトルがどのような特徴量を持つかわかるので、「実空間の点」 \Leftrightarrow 「特徴量空間の点」 \Leftrightarrow 「パラメータ空間の点」という対応付けができて、実空間の各点のスペクトルの質の判断が可能になると期待した。

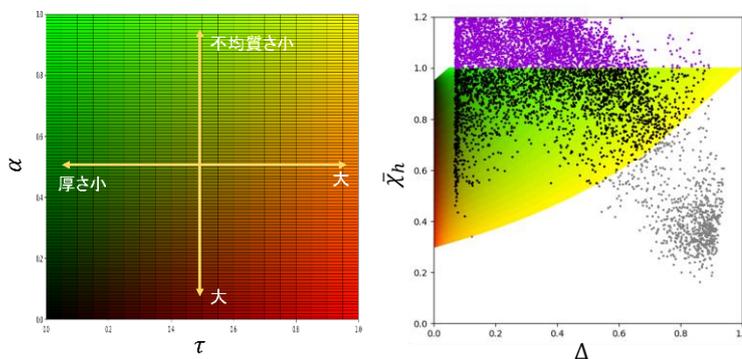


図 2. 左の図はパラメータ空間、右の図は特徴量空間を表す。右の図には、左の図のパラメータで計算されたスペクトルがプロットされる領域を同じ色で塗ってある。また右の図にプロットした点は、実際に測定されたスペクトルから抽出した特徴量が与える点である。

図2左は、モデルが含むパラメータ α (試料密度むら), τ (厚さ)で張られる空間に適当に付けた色付けを示す。図2右は特徴量空間を示しており、定義の詳細は省くが χ_h はおおよそエッジジャンプの大きさに対応し(この値が大きいほどジャンプは小さい)、 Δ はホワイトラインの高さに対応する。右図内に塗られた黄、赤、緑のグラデーションは左図の色に対応していて、パラメータ空間中のある点のパラメータでシミュレーションしたスペクトルの特徴量が、特徴量空間内のどの場所に来るかの対応を示している。さらに、右図にプロットされた紫、黒、灰色の点は図1に示した試料を実測し、その各点(実空間中の点)のスペクトルの特徴量をプロットしたものである。紫、灰色の点は特徴量空間中でモデルのパラメータで表現できるスペクトルの範囲外にある。紫の点は「エッジジャンプが小さすぎ or ない」点に対応し、灰色の点はここで考えた単純なモデルでは表現できない「歪んだ」スペクトルを表している。黒い点はモデルで表現できるスペクトルに対応しているが、黄/緑の領域のスペクトルは試料のむらが小さい点のスペクトルで、赤/黒に近い色の領域にプロットされた点(グラデーション領域の中の左/下)は試料のムラが大きく質の悪い点に対応するスペクトルだということになる。

ここまで準備ができると、図1の各点を色付けすることができる。図3は、図2右で、紫、灰色だった点はそのまま紫、灰色で、黒だった点是对應するパラメータ空間の色で色付けを行った結果である。

結果を見ると図3の面積の半分程度は紫色に塗られていて、対象物質がないまたは少なすぎて解析対象にならない領域だということがわかる。また、図1中央右下にある濃い影の領域は、図3では灰色の島になっていて、(おそらく試料が厚すぎて)スペクトルが歪んでしまっていることが分かる。黄色か明るい緑の「良好なスペクトル」を表す点は、「厚すぎる」領域の周辺「中間的な厚さの領域」に分布している。暗い緑や赤色の点は、見た目にも試料が薄く分布のムラが多い領域に現れている。

今回の結果では、当初の目的どおり「解析に適さない」スペクトルを与えている領域を比較的うまく捉えることができた。しかし、ここで対象とした試料は、対象物質を一種類だけ含んでいて、その分布にむらがある比較的単純な試料であってより一般的な複雑な試料についても同様の判断が行えるかどうかはわからない。今後、より複雑な試料に対して同様のアプローチが適用可能かどうか検討を進めたい。

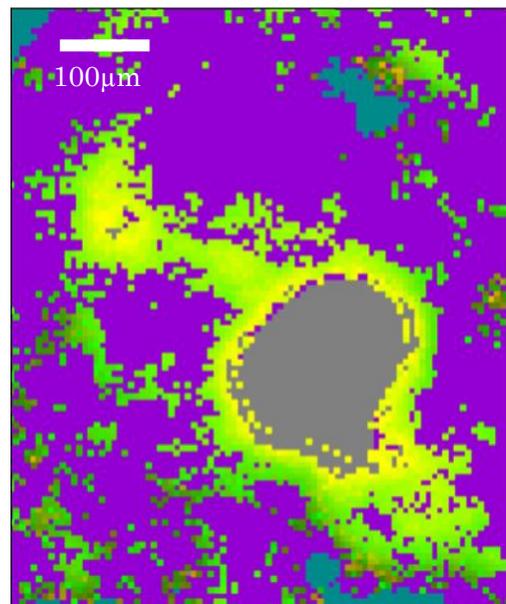


図3. 実空間の各点を、特徴量空間ならびに特徴量空間を通じて対応づいたパラメータ空間の位置で定義される色でプロットした結果。