

CT XAFS への MLCF 法の応用

○田渕雅夫¹, 桜井郁也², 花田賢志², 竹田晋吾³,
加藤弘泰³, 小野泰輔⁴, 森下賢一⁴, 永見哲夫²

¹名大 SR センター, ²科技交流財団, ³スプリングエイトサービス, ⁴株式会社デンソー
m.tabuchi@nusr.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

近年、二次元、三次元の XAFS 測定が行われるようになってきている。3次元の XAFS 測定を行う方法の一つとして CT 測定を応用し、XAFS スペクトルを得るために入射 X 線エネルギーを変えつつ、各エネルギーで CT 再構成の為に必要な複数の画像を撮像する方法が考えられる。この方法の短所として撮像枚数が非常に多くなることが挙げられる。典型的に考えて CT 再構成の為に各エネルギー点で 1,000 枚程度の画像を撮像し、XAFS スペクトルの形を得るために 200~300 点の測定を行うとすると、合計の撮像枚数は 20 万~30 万枚に及ぶ。時間で見ても、CT 再構成のための 1000 枚の撮像が 5 分で終わったとしても、合計の撮像時間はおよそ 20 時間にもなる。

一方で我々は、XAFS 測定の目的を XANES 領域で良く行われる「状態の混合比(価数変化等)を知ること」に限るなら、XANES 領域で高々数点の測定を行えば解析可能なことを示してきた[1]。その解析は linear combination fitting (LCF)法類似の modified LCF(MLCF)と名付けた方法で行える。

MLCF 法を CT XAFS 測定に応用すれば、必要な撮像枚数と時間を大幅に減らせると期待される。本講演では、モデル的な試料に対してこれを実行した結果を報告する。また、実験を行ったあいち SR のイメージングビームライン BL8S2 が持つ 2 次元、3 次元の XAFS 測定のポテンシャルを示したい。

2. 実験

試料として、CuO, Cu₂O 混合粉末(重量比 1:1) 20mg を 500mg の BN で希釈し、50mg を取って直径 7mm のペレットに成形したものを準備した(図 1-a)。均一に混合していれば、 $\Delta\mu t = 1$ 、吸収端直後の吸光度 2 程度になる割合だが、あまり混合せず CuO, Cu₂O 紛体の塊を残すようにした。X 線 CT 測定はあいち SR BL8S2 で行った(課題 2019a0001)。BL8S2 の分光光には場所に依存したエネルギー分布があるが、中心のエネルギーを Cu K 吸収端近傍の 8960, 8980, 8990, 9000, 9010, 9020, 9030, 9040, 9060, 9080, 9100, 9120 eV (12 点)に設定して、各エネルギー点で CT 測定を行った。カメラの視野は 13mm 角、ピクセルサイズは 6.5 μm である。CT 測定としては 180 度の範囲を 0.15 度で刻み、各 25msec で 1200 枚の撮像を行った。180 度 1200 枚の撮像に要した時間は約 5 分であった。同じエネルギー点で試料が無い状態で I_0 に相当する測定も行った。エネルギー較正には Cu フォイルを用いた。

3. 解析

3.1 データ処理

データセットは 1200 \times 12 枚の画像を含む。これを処理して試料内の Cu の価数分布を 3 次元データ化することを目標とした。その際、先に同じ角度で撮像されたエネルギー違いの 12 枚の像を XANES 解析して 1200 枚の Cu 価数分布のデータを得、これを 3 次元再構成して 3 次元の価数分布にする方法を採用した。

3.2 MLCF

XANES 領域で LCF 類似の解析を行おうとするとき、測定点(エネルギー)数を減らして最も問題になるのは、スペクトルの規格化に必要なプリ/ポストエッジラインを見

積もれなくなることである。MLCF 法は規格化に必要な情報も未知パラメータとして解析対象にする方法である。

エネルギー $E_i (i = 1, 2, 3, \dots, N: \text{測定点数})$ で測定された未知試料のスペクトル(非規格化)を (E_i, Y_i) とし、規格化された標準スペクトルを $F_j(E_i) (j = 1, 2, 3, \dots, M: \text{標準試料数})$ とする。通常の LCF では、 F_j の混合比 α_j が未知量であるが、MLCF では、未知試料のポストエッジラインを決めるパラメータ(直線で近似するなら $AE_i + B$ の A, B) とエッジジャンプ $\Delta\mu t$ も未知パラメータに加える。解くべき問題は

$$S = \sum_j \left\{ \frac{Y_j - A - BE_j}{\Delta\mu t} - \alpha_1 F_1(E_j) - \alpha_2 F_2(E_j) - \dots - \alpha_M F_M(E_j) \right\}^2$$

を最小にする最小二乗問題であるが、全体に $\Delta\mu t^2$ をかけ、 $\alpha'_j = \alpha_j \Delta\mu t$ と表記すると、

$$S' = \sum_j \{ Y_j - A - BE_j - \alpha'_1 F_1(E_j) - \alpha'_2 F_2(E_j) - \dots - \alpha'_M F_M(E_j) \}^2$$

という線形の最小二乗問題に落ち着く。

4. 結果と考察

図 1-b に、9120eV で撮像した角度 0 の透過像を示す。期待通り粒子が残った試料になっていた。図 1-c, 1-d は同じ角度 0 度でエネルギーが違う透過像 12 枚を使い、MLCF 法で得た Cu_2O (1 価)、 CuO (2 価) の量のマップである。1 価の Cu が少し下に偏り、2 価はやや上側に多いものの全体に存在するのがわかる。個々の粒状のコントラストを丁寧に見比べるとほとんどは図 1-c か 1-d の片方にのみ現れていて、価数判別がうまくできていることがわかる。わかりやすい点を 3 点 A, B, C として図中に矢印を入れた。A は 2 価のマップにのみ現れていて、逆に C は 1 価のマップにだけ見られる。B は芯が 1 価のマップで観察され、2 価のマップでは殻の様に見える。この紙面には 3 次元像を示す余地が無いが、図 1-c, 1-d に示したような、1 価、2 価それぞれのマップ 1200 枚を再構成することで、各価数の粒子が 3 次的にどのように配列しているのかの観察にも成功した。その詳細は当日発表したい。

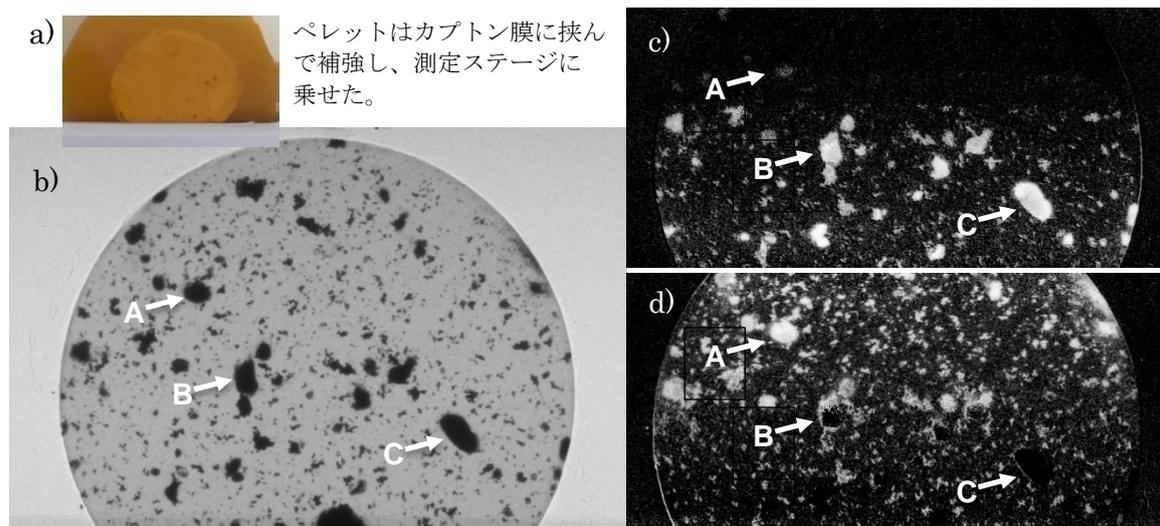


図 1 a) 測定したペレットの外観。b) 9120eV の X 線による透過。c) Cu_2O のマップ。d) CuO のマップ。
c), d) はどちらも二次元像。ほとんどの場合、相補的に片方に無いコントラストがもう一方に観察され、正しく価数判別ができていることが分かる。

4. 参考文献

[1] "Modified linear combination fitting for large-area two dimensional chemical state mapping", Radiation Physics and Chemistry, to be published.