

2023年11月22日(水)
第1版

Q&A

(XAFS入門講習会、EXAFS解析講習会)

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター

XAFS入門講習会 事務局

EXAFS解析講習会 事務局

【Q&A index】

Q01: 透過法、蛍光収量法、電子収量法の特徴は？

Q02: 電子収量法、蛍光法に対しての透過法のメリットについて

Q03: EXAFSとXANESで使用するシミュレーションソフトについて

Q04: XANESスペクトルの定量やピーク分離の際のスタンダードな方法

Q05: 二次元マッピングの最小測定間隔は？

Q06: CEYでスペクトルを得るためにはどの程度の濃度が必要か？

Q07: 蛍光収量法で測定した場合のプリエッジの引き方について(直線にならない場合など)

Q08: 動径分布関数でゴーストピークが出る場合の対処方法(主に0~1 Åの領域を指す。)

Q09: 軟X線領域のXAFSの解析方法は硬X線XAFSと基本的に同じか？
軟X線特有の解析方法や解析のコツ・注意点等があれば教えて下さい

Q10: LCFでFit E0に✓を入れても良いのか？

Q11: (実習テキスト)のLCF結果のエラーバーは何から算出した値か。

Q12: EXAFSのバックグラウンドがうまく引けない場合の対処方法について(吸収端付近で極端に下がる場合や、高エネルギー側(測定の最後あたり)でズれる場合など。)

Q13: 測定可能な元素は周期表のどこからどこまでか？

Q14: FeOなど、鉄と酸素の両方の元素を測定し対応をとることは可能か？

Q15: 軽元素を測定できるか？その際の注意点はあるのか？(試料セッティングを含む)？

Q16: 測定時の試料の雰囲気や、試料の制限について。(試料セッティングを含む)

Q17: 測定費用や測定時間について

Q18: 他の施設に比べた時どのようなメリット、デメリットがあるか

Q19: 液体中の分析の注意点

Q20: 一つの対象の解析にXANES解析とXAFS解析をどのように総合的に使用するか

Q21: EXAFSの理論式を用いた解析で” σ と λ は適当に仮定”とある。考え方や参考値は?

Q22: EXAFSの現象として「光電子波が強め合う→励起されやすい→吸収大」という記述をみかけた。波が強め合う前に電子が励起しているのではないか

Q23: EXAFS解析は通常どの程度の精度(距離、配位数 等)があるか。測定条件(サンプル、測定時間 等)が同じ場合、御施設とSPring-8で(光の強度の違いで)どの程度変わるのか

Q24: EXAFSではチャージアップは起きない・もしくは影響は考えなくて良いのか?

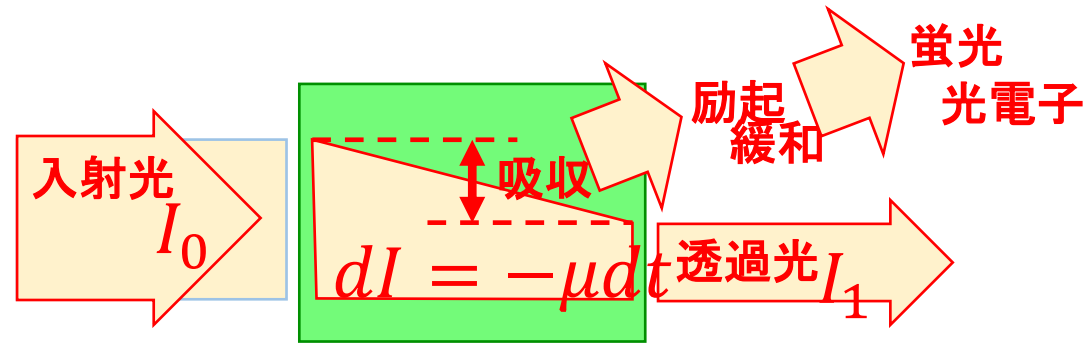
Q25: サンプル作製の注意点について

Q26: 放射光照射によるサンプルダメージについて

Q27: K吸収端およびL吸収端XAFS測定のメリット・デメリットについて

Q01

透過法、蛍光収量法、電子収量法の特徴は？



- 透過法：透過光強度
 1. 基本の測定
 2. 光が透過しないとイケない
 3. 適切な吸収量になる様に試料調整が必要

- 蛍光法：蛍光強度
 1. 光が透過しない場合、または、対象元素濃度/量が小さく透過法ではシグナルが弱い場合
 2. 正しいXAFSスペクトルが得られる条件がある
(0.1 μ m程度以下の薄さ or 0.1%程度以下の希薄さ)

- 電子収量法：光電子/二次電子強度
 1. 光が透過しない場合でも OK
 2. 正しいXAFSスペクトルになる条件が緩い(大体なんでも OK)
 3. 表面敏感(数十nmオーダー)

【問】

電子収量法、蛍光法、透過法と複数の測定がありますが、前回の測定の相談の際、「できるならば透過法でやりたいけれども、濃度等の制約でほかの方法にする」という風に言っているように感じました。透過法のメリットを教えてください。

【回答】

○ スペクトルの正しさ

- ・ XAFSスペクトルは「吸収係数」のスペクトル
- ・ 正しくこれを与えるのは「透過法」のみ
- ・ 蛍光法や電子収量法はそれぞれ決まった条件を満たした時だけ近似的に「吸収係数」のスペクトルを与える

○ スペクトルの質の良さ

- ・ 透過スペクトルがきちんと測れる条件で測った透過スペクトルは、ノイズやひずみが少なく良質
- ・ 蛍光法はどんなにいい条件で測っても、透過法よりもずっとノイズが多くなる
- ・ 電子収量法はノイズに関しては透過法と蛍光法の間ぐらい表面敏感に「なってしまう」のが許せるなら比較的良い選択

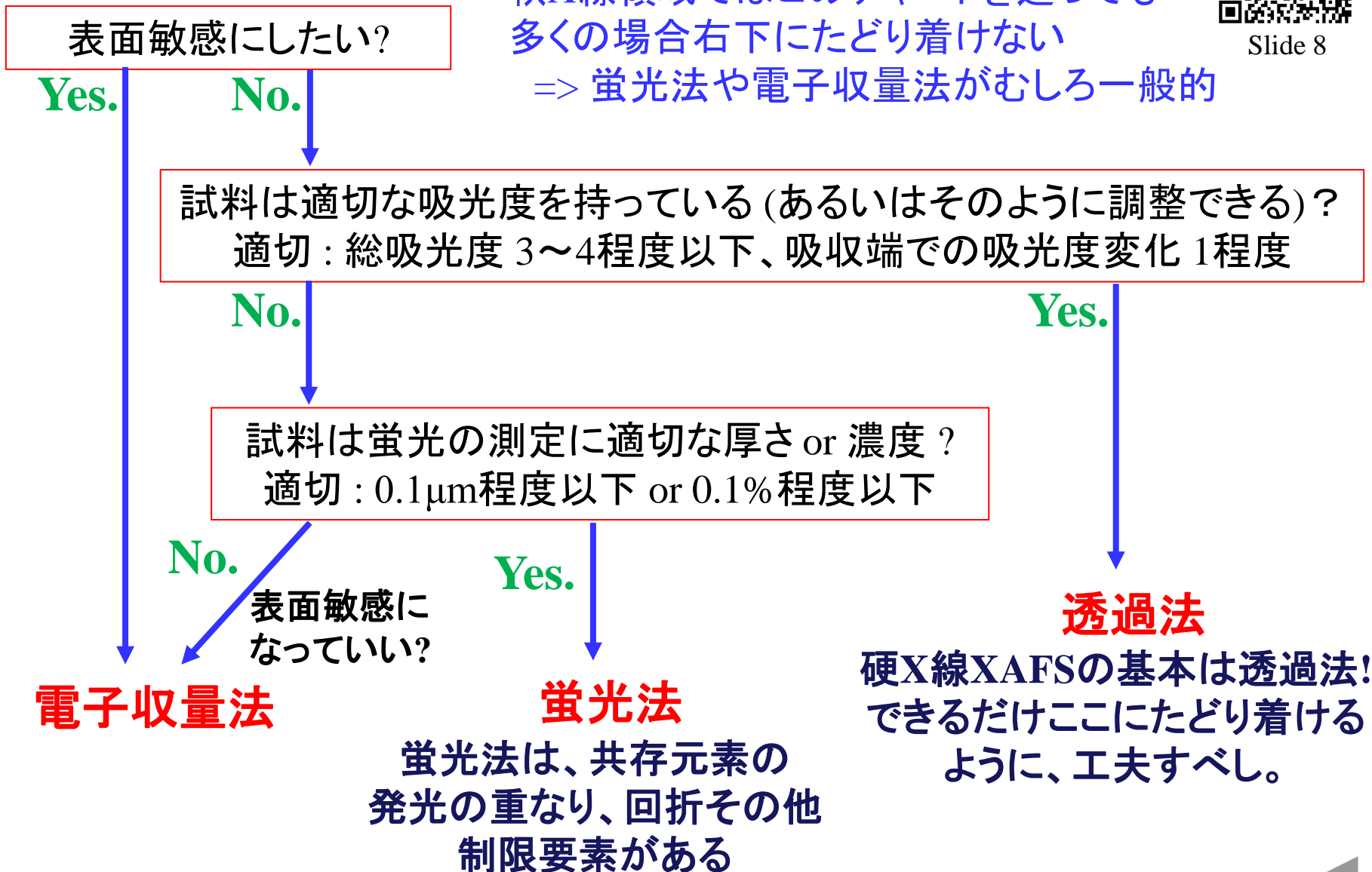
* 軟X線領域では、透過法が難しいことが多く、
蛍光法や電子収量法がむしろ一般的な選択肢

測定法の選択



Slide 8

軟X線領域ではこのチャートを辿っても
多くの場合右下にたどり着けない
=> 蛍光法や電子収量法がむしろ一般的



Q03 EXAFSとXANESで使用するシミュレーションソフトについて

【質問】

学会等ではXANESスペクトルと計算で求めたXANESスペクトルを突き合わせるのがスタンダードな手段として使われていました。しかしながら、計算で求めるのに使われるソフトウェアがそれぞれのグループで全く異なり、どのソフトウェアを調査すればよいのか判断に困っております。スタンダードなソフトやメリットをご存知でしたらご教示ください。

また、EXAFSとXANESで使用するシミュレーションソフトに強み弱みがあるのでしたらそこもお聞かせ願えれば幸いです。

【回答】

- ・ XANESスペクトルを良く計算できると広く認められているプログラムはない。
(EXAFSスペクトルなら FEFF6 で十分)
- ・ 標準試料との比較が無難
- ・ それでもXANESスペクトルを計算するなら
 - FEFF9 (有料。無料版のFEFF6 は EXAFSのみ)
 - CASTEP その他の「第一原理計算プログラム」
(大学の計算機センターとかで利用できることが多い)
 - CTM4XAS (無料)
 - FDMNES (無料。SPring-8が講習会を開催しており、テキストもダウンロード可)

【質問】 XAFSで価数を定量する際、「Athenaで標品同士を重ね書きして計算で求めるやり方」を聞きました。その後、学会などで「XANESスペクトルをアークタンジェントのベースラインを取ってピーク分離して定量した」との発表を聞いたことがあります。定量やピーク分離の際のスタンダードな方法はどのようなものなのでしょう？

【回答】

- **スタンダードな方法はない。**
- 未知試料が、標準試料の混合で構成されると考えられる場合
⇒ 標準試料のスペクトルを用いてLCFを行うことが簡単でお勧め。
(価数の割合を大まかに調べたい場合もお勧め。)
- 未知試料が、標準試料と異なる物質の混合で構成されると考えられる場合
⇒ ピーク関数とアークタンジェント関数で波形分離を行う必要が出てくると思われる。

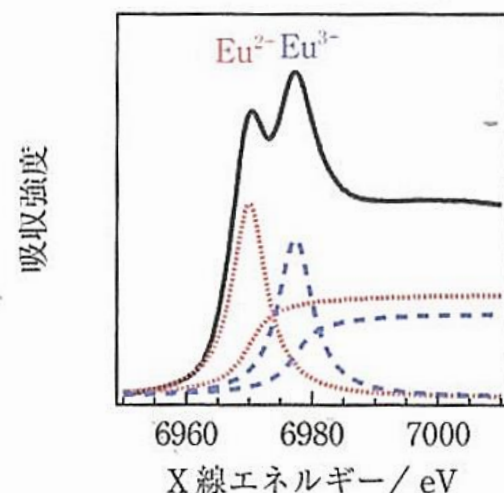


図3.4.5 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.05}\text{Ge}_{0.95})_2$ のEu L_3 吸収端 XANES スペクトルおよびその価数評価シミュレーション⁴¹⁾.

p.3(G) 日本XAFS研究会編
「XAFSの基礎と応用」より

Q05 二次元マッピングの最小測定間隔を教えてください。

【回答】

- ・ 試料スキャン型の2次元マッピングでは、意味のある最小間隔は光(集光光)のサイズ
 - ⇒ あいちSR の硬X線XAFSビームラインでは、
 - 集光素子なし : 0.5mm 程度
 - 集光素子あり : 25 μ m 程度
 - あいちSR の軟X線XAFSビームラインでは
1mm 程度
- ・ 中間の間隔が欲しい時は要注意
 - 例えば、集光素子(25 μ m)を入れて、100 μ m ステップのマッピングを行うと $100 \times 100 = 10,000\mu\text{m}^2$ の面積の中で $25 \times 25 = 625\mu\text{m}^2$ の範囲(約6%)しか見ないことになる
 - それで目的にかなうかどうか、要検討

【回答】

- 10 wt% 程度だそうです

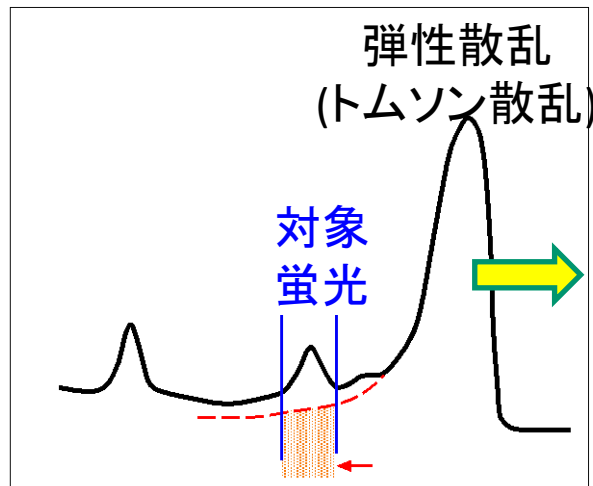
http://www.spring8.or.jp/wkg/BL01B1/instrument/lang/INS-0000000406/instrument_summary_view

- 感覚としては「濃度」が意味を持つような固体試料なら透過法での測定が検討できそうな気がします。
- CEY(Conversion Electron Yield: 転換電子収量) を使うことに意味があるか(表面が見たい等)、使わざるを得ないか(透過しない等)、もう一度検討しても良いかも



Q07

蛍光収量法で測定した場合のプリエッジの引き方を教えてください。
(直線にならない場合など)

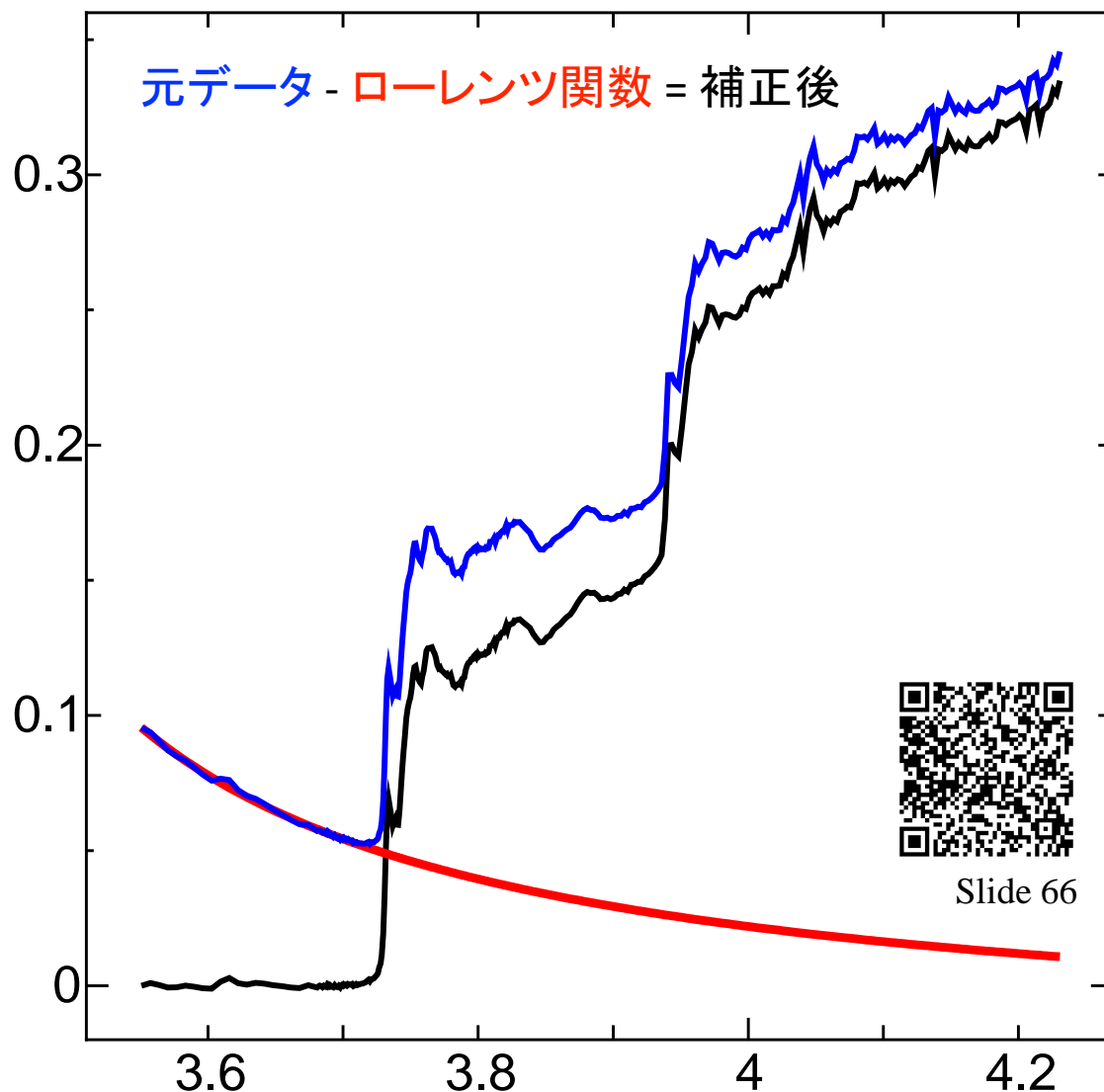


ウインドウに入る散乱の裾野がバックグラウンドになる

このようなタイプのバックグラウンドはたいていローレンツ関数 α

$$\frac{\alpha}{(x - x_0)^2 + \beta}$$

で良く近似できる

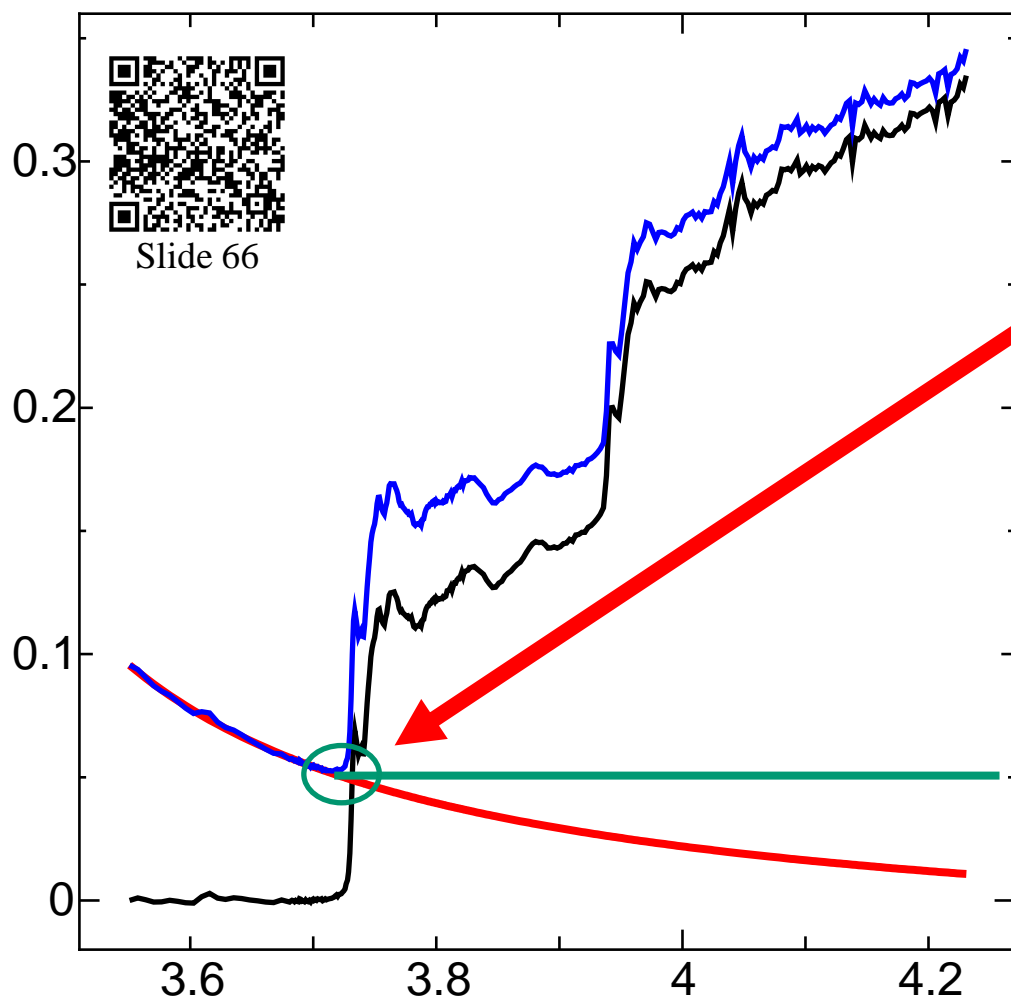


Slide 66

Q07

蛍光収量法で測定した場合のプリエッジの引き方を教えてください。
(直線にならない場合など)

Athena はローレンツ関数でプリエッジを引くことはできないので...



スペクトルの底になる
辺りの狭い範囲の2点を
プリエッジの開始・終了点
として選択し、
水平の直線になるように
頑張る調整する

Q08

動径分布関数でゴーストピークが出る場合の対処方法を教えてください。
(主に0~1 Åのところのことを指す。)

【回答】

- ・ **すでにあるデータに対して、ゴーストを消す適切な方法はない**

Athena では R が小さい領域のゴーストを消す機能を持っているが、端的に言ってしまうと単に消しているだけなので画像操作プログラムで見た目を修正するのと意味的には同じ。

- ・ 「そこにピークがあるはず」の場所にゴーストが出る場合

=> 質の良いスペクトルを得るために再測定を検討すべき

- ・ 興味があるピークとゴーストが重ならない場合

1) 気にしない

2) 論文、プレゼン等に使うデータで外見が大事な場合

A) 再測定

B) Athena のゴーストを消す機能等を利用する

Q08

動径分布関数でゴーストピークが出る場合の対処方法を教えてください。
(主に0~1 Åのところのことを指す。)

- Rbkg の値を大きくする。(但し、最近接原子の距離の半分程度が経験則としてちょうど良いらしい。)

Rbkg

Rbkg = 1

Rbkg = 2.5

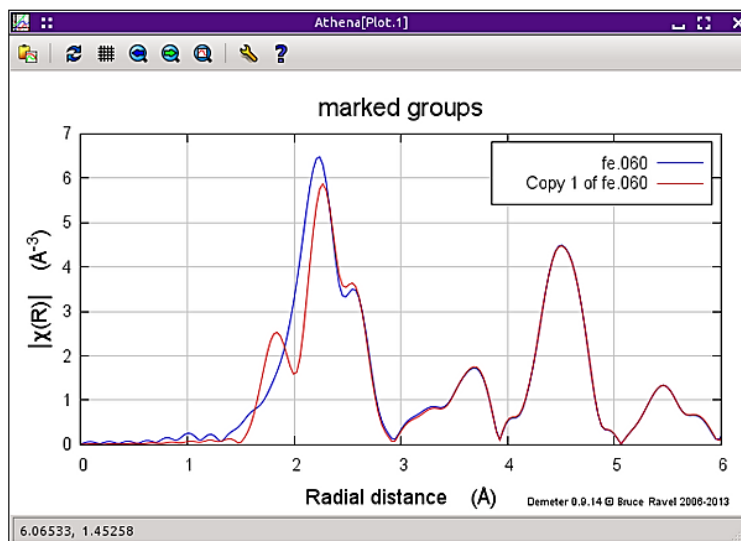


図 4.19 《rbkg》の値を 1 および 2.5 にした時の $\chi(R)$ の比較

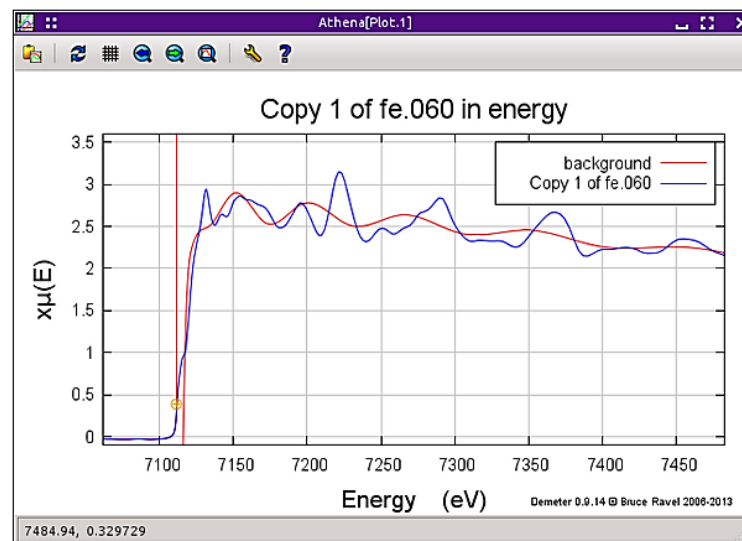


図 4.20 《rbkg》の値を 2.5 にした時の $\mu(E)$ とバックグラウンド



【参考資料】 B) Athena の本家マニュアルの日本語訳 (作成：近畿大学 朝倉博行先生)

4.2 <https://www.apch.kindai.ac.jp/laboratory/asakura/personal/ja/others/aug/index.html>

Q09

軟X線領域のXAFSの解析方法は硬X線XAFSと基本的に同じでしょうか？軟X線特有の解析方法や解析のコツ・注意点等があれば教えてください。

- 軟X線XAFS と 硬X線XAFSの解析方法は基本的に同じ。
- ただ、軟X線の場合は、以下の点を注意していただくと良いと思う。
 - 測定前の準備で、サンプルに不純物が付着しないように気を付ける。（手袋をつける、器具をエタノールで洗浄する等。）
 - サンプル内に多数の元素が含まれる場合、測定対象“以外”の元素の吸収スペクトルが重なる可能性がある。
（エネルギーが低くなるほど、各元素の K端、L端、M端に注意。）
 - EXAFSで取得できる波数の範囲が、硬X線と比べて短くなる場合がある。
 - 有意なエネルギーのシフト量
$$= \sqrt{\{ (\text{入射光のエネルギー分解能})^2 + (\text{検出器のエネルギー分解能})^2 \}}$$
 - L端、M端の場合、酸化したとき、NEXAFS(XANES)のピークが低エネルギー側へシフトする場合がある。

Q10 LCFでFit E0に✓を入れても良いのか教えてください。

- Fit E0 に ✓ を入れることはお勧めしない。
- 全て同じ E0 の値 に揃えておき、Fit E0 に ✓ を入れずにフィッティングを行うことをお勧めする。

規格化された $\mu(E)$ あるいは $\mu(E)$ の一次微分スペクトルについてフィッティングする場合には、それぞれの標準スペクトルについて E_0 を独立に動かすかどうか選ぶことができます。

これは、それぞれのスペクトルについて、エネルギーについての整列が不十分な場合に何とかすることを意図しています (しかし、線形結合フィッティングを行う前にデータを正しく行っておく方が遙かによいです。)

これらの E_0 変数は、標準スペクトルの表にあるチェックをつけることで有効になります。

【参考資料】

B) Athena の本家マニュアルの日本語訳 (作成 : 近畿大学 朝倉博行先生) 10.1.2

<https://www.apch.kindai.ac.jp/laboratory/asakura/personal/ja/others/aug/index.html>



Q11

(実習のテキスト)のLCF結果のエラーバーは何から算出した値か？

- フィッティング後の () の部分で、標準誤差と考えられるが、不明。

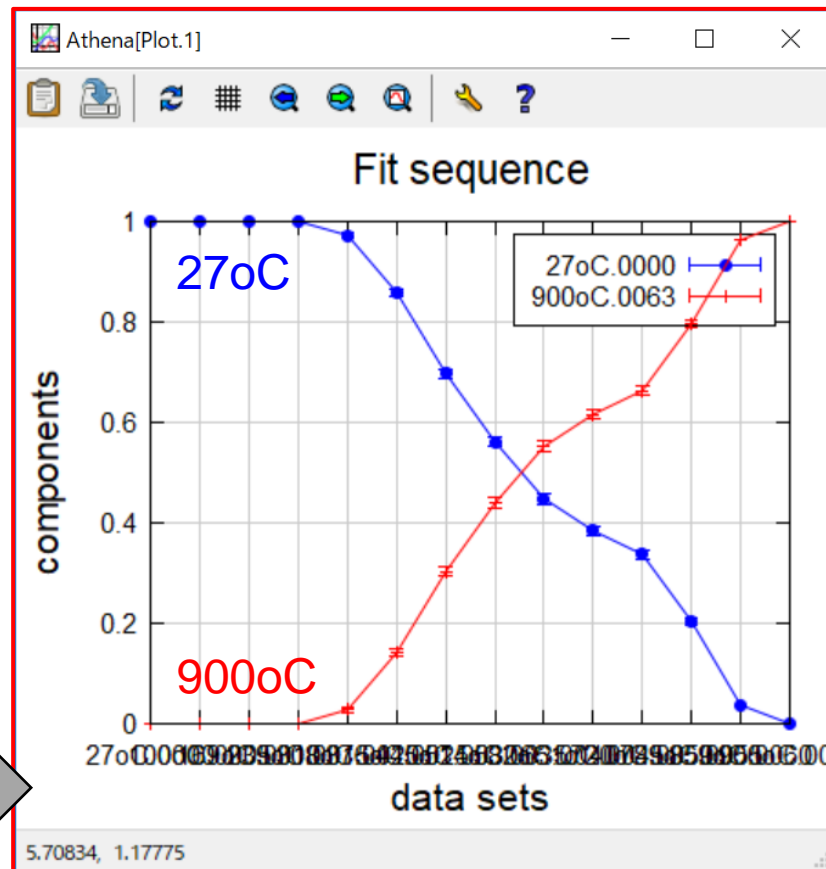
Data	R-factor	Red. chi-sq...	27oC.0000	900oC.0063
27oC.0000	0	0	1.000(0.000)	0.000(0.000)
100oC.0005	2.47e-005	5.3e-006	1.000(0.000)	0.000(0.000)
169oC.0010	0.0002007	4.26e-005	1.000(0.000)	0.000(0.000)
239oC.0015	0.0006755	0.000142	1.000(0.000)	0.000(0.000)
308oC.0020	0.001185	0.0002473	0.972(0.006)	0.028(0.006)
376oC.0025	0.0019122	0.0003965	0.858(0.007)	0.142(0.007)
445oC.0030	0.0028176	0.0005889	0.697(0.009)	0.303(0.009)
514oC.0035	0.0037237	0.0007904	0.561(0.010)	0.439(0.010)

LCF fit of 100oC.0005 as flattened mu(E) from 7101 to 7151

Fit included 175 data points and 1 variables, and approximately 0 measurements
 Weights sum to 1: yes
 Weights forced between 0 and 1: yes
 Overall e0 shift used: no
 Noise added to data: 0
 R-factor = 0.0000247
 Chi-square = 0.00092
 Reduced chi-square = 0.0000053

Plot components from fit sequence

Save fit sequence report as an Excel file



Q 12

EXAFSのバックグラウンドがうまく引けない場合の対処方法について教えてください。
吸収端付近で極端に下がる場合、高エネルギー側(測定の最後あたり)でズれる場合など。

- 吸収端付近で極端に下がる場合

⇒ 気にしない。

EXAFS解析で重要な部分は、波数 $k = 3 \text{ \AA}^{-1}$ 程度以降のため。

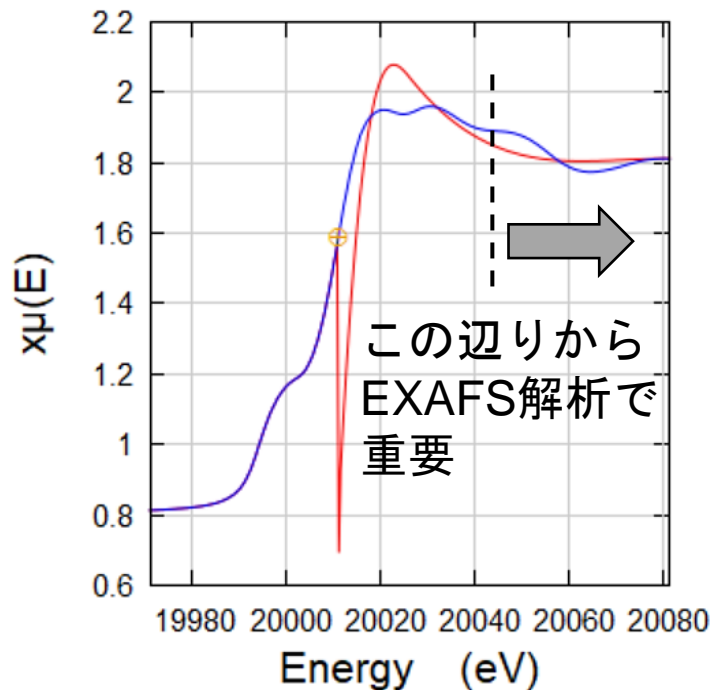
(つまり、吸収端 E_0 から 34 eV程度以降。)

$$k/\text{\AA}^{-1} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} = \sqrt{0.2625(E - E_0)/\text{eV}}$$

【上式の参考資料】

G) XAFSの基礎と応用 (日本XAFS研究会[編]、
講談社) p.76

解析するデータの E_0 を全て揃える方が重要！

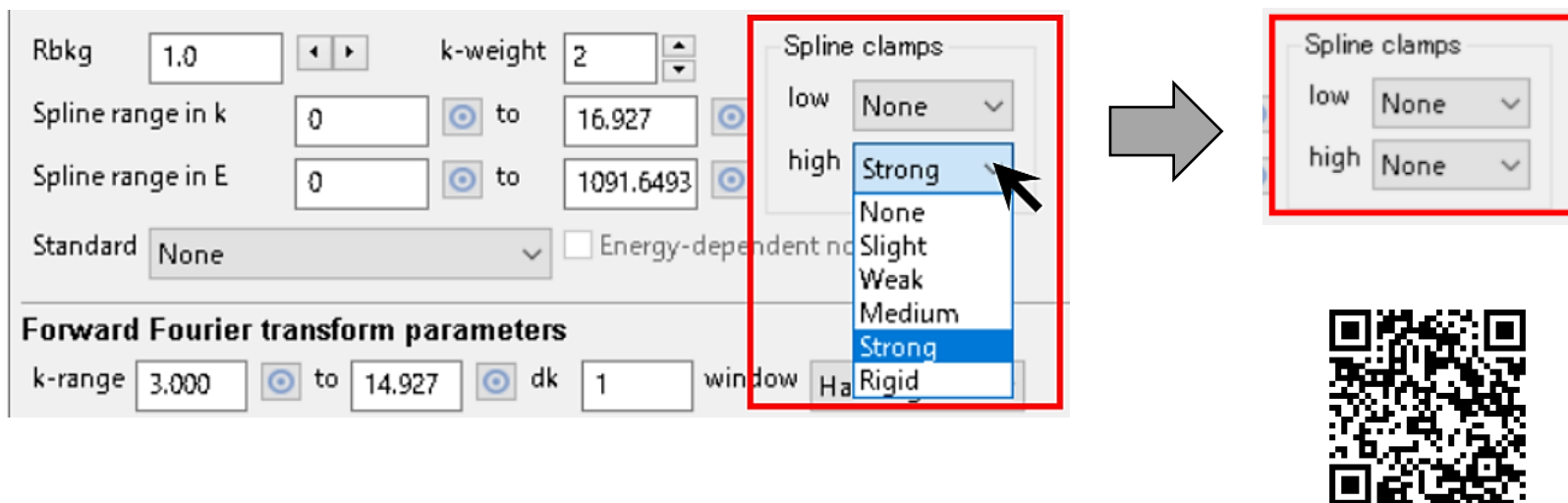


Q 12

EXAFSのバックグラウンドがうまく引けない場合の対処方法について教えてください。
吸収端付近で極端に下がる場合、高エネルギー側(測定の最後あたり)でズれる場合など。

- 高エネルギー側でズれる場合
(Athenaで読み込んだとき、Edge stepが非常に小さいと、バックグラウンドが上手く引けないことがある。)

⇒ Spline clamps の high を、Strong → None へ変更する。



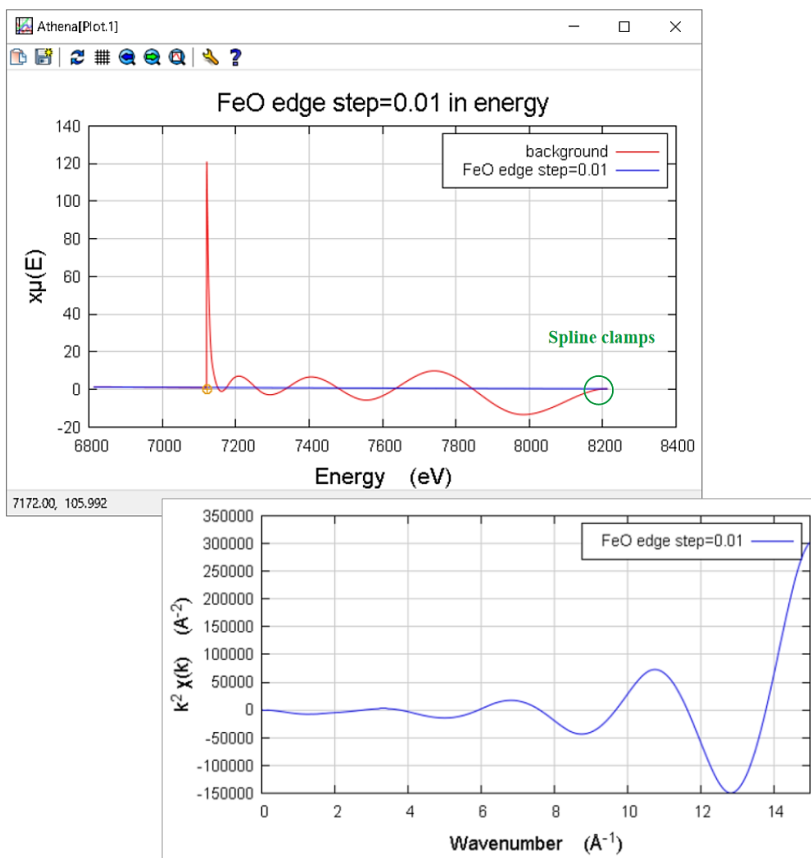
The image shows a screenshot of the Athena software interface. The 'Spline clamps' section is highlighted with a red box. The 'low' dropdown is set to 'None'. The 'high' dropdown is open, showing a list of options: None, Slight, Weak, Medium, Strong, and Rigid. A mouse cursor is pointing to the 'Strong' option. An arrow points to the right, showing the final state where both 'low' and 'high' dropdowns are set to 'None'. Below the screenshot is a QR code.

【参考ページ】 E) Athena の便利な使い方 (作成 : AichiSR BL5S1 担当者) pp.31-33
https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/Athena_utilities.pdf

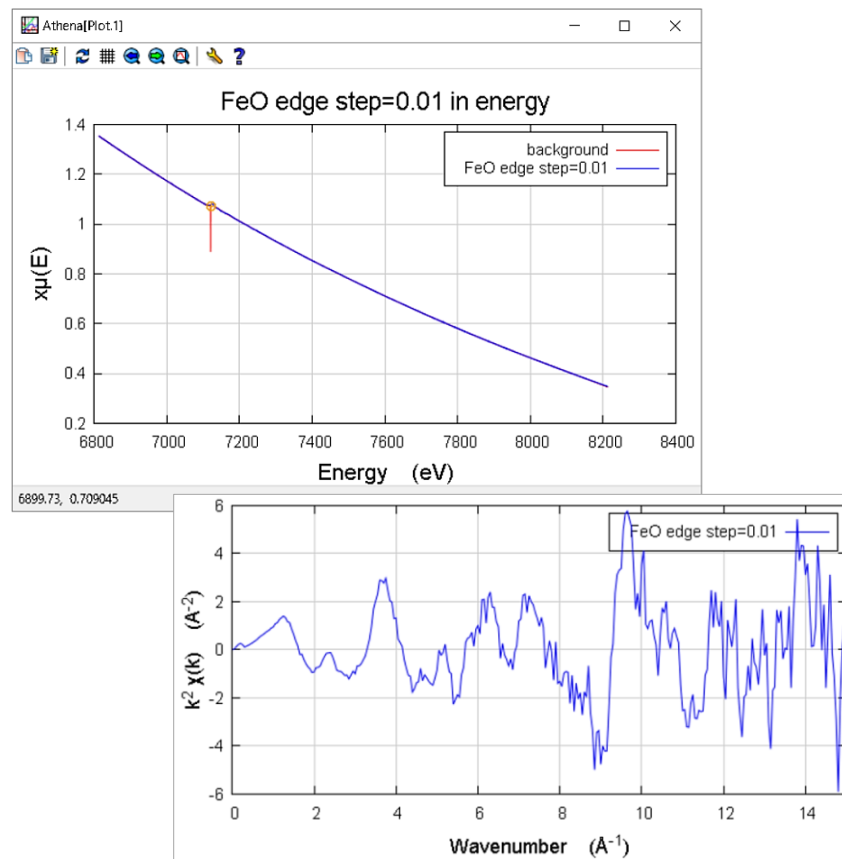
Q 12

EXAFSのバックグラウンドがうまく引けない場合の対処方法について教えてください。吸収端付近で極端に下がる場合、高エネルギー側(測定の最後あたり)でズれる場合など。

Strong のとき



None のとき



Q13

測定可能な元素は周期表のどこからどこまでですか？

リチウム(Li)からビスマス(Bi)までのXAFS測定が可能です。

ただし、放射性物質など、あいちシンクロトロン光センターへの持ち込みが許可されない物質は除いています。また、すべての元素および吸収端を1つのビームライン(以降、BLと記載)だけで測定することはできません。測定内容によっては複数のBLをご利用いただくことになります。

K吸収端 : ■ L3吸収端 : ■ M5吸収端 : ■

あいちシンクロトロン光センターXAFSビームライン

BL7U	H																			He
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				
BL7U	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne			
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				
BL7U	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar			
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				
BL7U	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				
BL7U	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				
BL7U	Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				
BL7U	Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				
BL7U	*1	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				
BL7U	*2	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
BL1N2																				
BL6N1																				
BL5S1																				
BL11S2																				

各BLで測定可能な元素および吸収端

Q14

FeOなど、鉄と酸素の両方の元素を測定し対応をとることは可能ですか？

複数のBLをご利用いただければ、可能です。

各吸収端は以下のBLで測定可能です。

O K吸収端	Fe L吸収端	Fe K吸収端
BL7U or BL1N2	BL7U or BL1N2	BL5S1 or BL11S2

軟X線BLで測定可能です。

軟X線BLで測定する際の注意点の一例を記載いたします。

- ① **液体試料、蒸気圧の高い試料、揮発性の高い試料は注意が必要です。**
真空下では、液体試料や蒸気圧の高い試料の測定は原則不可です。He大気圧雰囲気下でも、揮発性が高く測定チャンバーを汚染する可能性のある試料を測定する場合は、軟X線透過率の高い薄いフィルムなどで試料を密封し、フィルム越しに測定を行う必要があります。
- ② **チャンバー内に導入可能な試料サイズである必要があります。**
- ③ **透過法は使えません。**
包装や蒸着膜など、硬X線では無視できるものも、測定を阻害する可能性があります。
- ④ **高波数までのEXAFS測定ができない場合が多いです。**
硬X線領域に比べて軟X線領域では吸収端が密集しているため、注目する吸収端と次の吸収端までのエネルギーが近くなり、高波数までのEXAFS測定ができないケースが多くなります。
- ④ **絶縁物を電子収量法で測定する場合、チャージアップに注意が必要です。**
試料を薄く塗る、カーボンブラックに混合する、試料表面から試料プレートへの導通を取るなどの対策が必要になる場合があります。
- ⑤ **試料自体の汚染にも注意が必要です。**
試料を取り扱う際に使用するゴム手袋から試料へ硫黄(S)が移ることもあります。

軟X線BLは真空中(一部、He大気圧雰囲気中)、硬X線BLは大気圧です。

また、試料には制限が掛かる場合があります。

- ① 安全性が確保された試料である必要があります。また、生物、放射性物質は原則持ち込み不可です。
- ② 軟X線BLにおける試料制限はQ15に記載しました。
- ③ 硬X線BLにおける試料制限は、軟X線BLに比べて少なく、安全性が確保されていれば、大部分の試料を測定可能です。

ただし、スペクトルをより良く測定するという意味では、例えば以下のような注意点があります。

- 透過法で測定できるように試料を調整する。
- 試料濃度や厚みが適切であり、ムラも無い。
- 試料の状態(化学状態や試料位置)が測定時間内で安定である。
- 透過法の場合、イオンチャンバーを適切なレンジにする。
- 蛍光収量法の場合、計測する蛍光X線強度が適切であること。
- 転換電子収量法で測定する場合、試料は平らである方が良い。また、試料表面に対するX線の入射角度が浅いため、試料の面積は広い方が良い。

試料の濃度計算など、XAFS実験に関する参考資料のご紹介
XAFS実験(名古屋大学 シンクロトロン光研究センター 田淵雅夫先生)

<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/lib/exe/fetch.php?media=tabuchi:pf-school-20190307-4-public-1.pdf>



Q17 測定費用や測定時間について教えてください。

BL1本、1シフト(4時間)の利用料は以下の通りです。

利用区分	対象	BL1本 1シフト(4時間)の利用料(税込)	
一般利用	一般企業等		167,600円
		トライアル利用料	83,800円
中小企業利用	中小企業		83,800円
		トライアル利用料	41,900円
公共等利用*	大学・公設試等		83,800円

*公共等利用については、実験終了日から50日以内に成果報告書を提出いただきます。成果報告書は公開されます。



ビームラインのご利用案内の詳細

https://www.aichisr.jp/userguide/using_beamline.html

測定代行の場合は、BL1本、1時間の利用料は以下の通りです。

利用区分	対象	BL1本 1時間の利用料(税込)
一般利用	一般企業等	62,800円
中小企業利用	中小企業	41,900円
公共等利用	大学・公設試等	41,900円

測定内容が複雑であったり、測定条件が決まっていない場合にはご利用できません。

測定時間は、測定内容や測定試料によって異なります。

数分で測定可能な場合もあれば、1時間以上必要な場合もあります。また、測定チャンバーの真空引きや光学系の切り替えなど、測定以外の作業に数十分必要な場合もあります。**無料の利用相談**をお申込みいただければ、産業利用コーディネータとBLスタッフが測定内容や試料の詳細をお伺いし、測定に必要な時間をご連絡いたします。

Q17 測定費用や測定時間について教えてください。

利用料金の補足

中小企業利用

中小企業の利用を対象としており、一般利用と同様に、利用に係る一切の情報を非公開とすることができます。なお、中小企業とは、**中小企業基本法に定める中小企業者又は法人格を有する中小企業者の団体**をいいます。ただし、大企業又はその役員から2分の1以上の出資を受けている企業は除きます。

トライアル利用

一般企業や中小企業の初回利用を対象としており、**同一企業の同一ビームライン初回2シフトまで**の利用につき、低額の利用料でご利用いただけます。「一般利用」等と同様に利用に係る一切の情報を非公開とすることができます。

例) 同じ所属で別の研究グループの人が既にトライアル利用をしている→×

例) 1シフトはBL5S1で、もう1シフトはBL6N1で測定する→×

Q18

他の施設に比べた時どのようなメリット、デメリットがあるか

・性能

中堅的、標準的、通常利用には必要十分。

先端的ではない。

空間分解能や時間分解能追及の面では他施設に利があることも多い。

・環境

ガス利用、高温、低温環境の利用はサポート有。

歴史が短い分、多様な実験に対応する準備の蓄積は少ないかも。

ユーザーサポート、実験サポートが手厚い。

事前の相談で色々なことが実現できる可能性が高い。

駅から5分。

・制度

2ヶ月に1回の定期申し込み。

定期申し込みで埋まっていなければ随時申し込み可能。

夜間運転がない。連続運転は最大8時間。

学術利用でも利用料金が発生。

利用申込に受理に際して、実施内容の(学術的な価値などの)審査が無い

(安全審査、実施可能性の判断はある)。

Q19 液体中の分析の注意点

- ・窓材、セル厚等の合計が大きくなりがち。
(透過法に適さない場合が発生しがち)
- ・きちんとしたセルを組まないと、
窓のたわみや窓の振動の影響でスペクトルが悪くなりやすい
- ・液面、界面の測定は難しい
- ・沈殿等、不均一の発生に注意

あいちSR BL5S1, BL11S2 の web ページ

https://www.aichisr.jp/userguide/beamline_lists/BL5S1.html

https://www.aichisr.jp/userguide/beamline_lists/BL11S2.html



上記ページ内で紹介されている液体試料準備に関する注意点をまとめた文章

https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/liquid_sample_preparation.pdf

上記ページで紹介されている液体試料測定用セルの概要

<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php?id=tabuchi:liqtranscell>

注意点



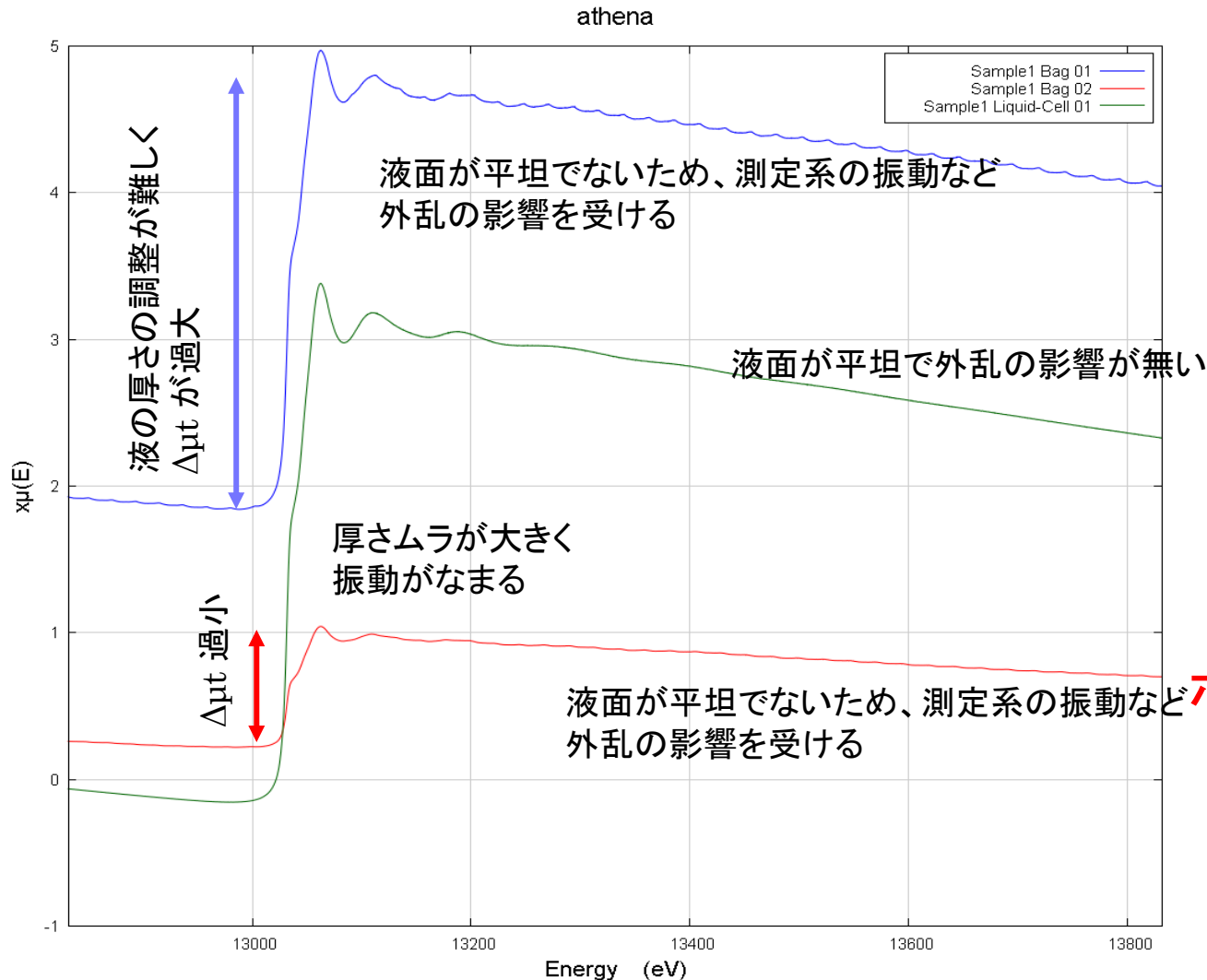
液体セル概要



Q19

液体中の分析の注意点

Pb を含む溶液のPb エッジのXAFSスペクトル ポリ袋詰めと新規溶液試料用セル使用の比較



ポリ袋使用 A

新規溶液セル使用
(液厚調整前)

ポリ袋使用 B

- ・目的が絞れていて、例えば
 - 「対象元素の価数が知りたい」(by XANES)
 - 「結合距離の変化を知りたい」(by EXAFS)の様に、はっきりしているなら単独の実行でも問題はない
- ・もう少し大きな枠組みの疑問があるなら、総合的に使うに越したことはない。情報が増える、正しいかどうか相互に確認できる、もし矛盾するなら悩み/楽しみが増える

Ex. 配位子の種類を決めたい

XANES で指紋照合的に決めた

==> EXAFS で距離や配位数、第二配位まで確認できると信憑性が増す

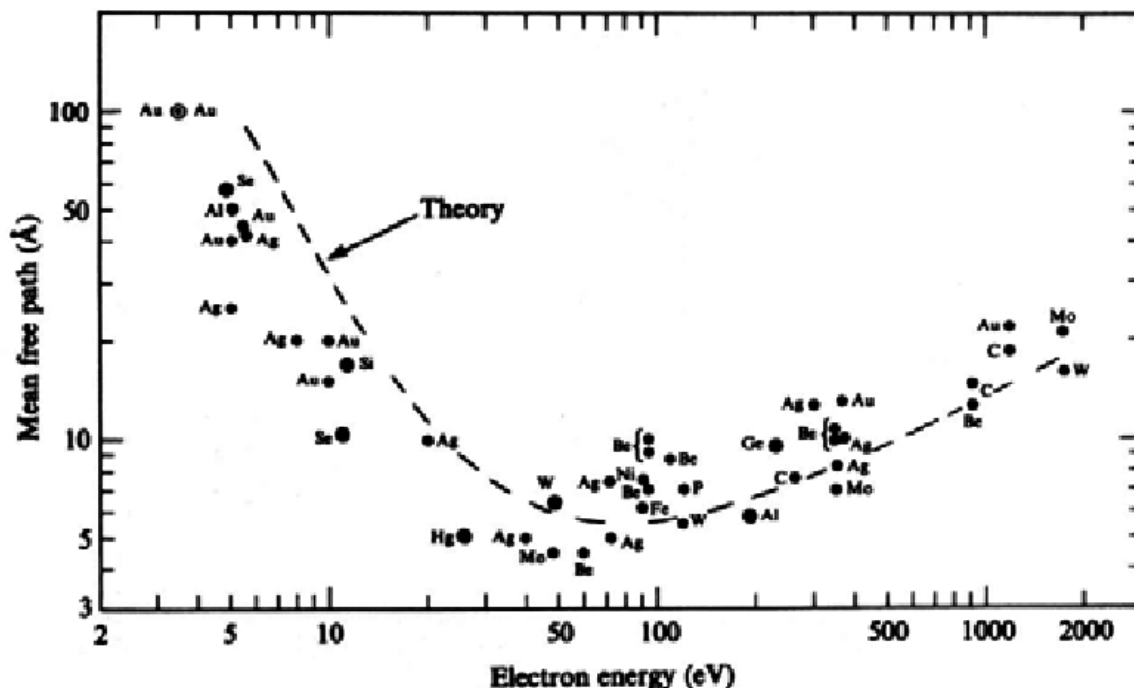
Q21

EXAFSの理論式を用いた解析で” σ と λ は適当に仮定”とある。考え方や参考値は？

・ λ : EXAFS解析では λ は無有限大としてほぼ問題ない。

($R/\lambda = 0$ と考えてよい)

もし有意に違いが表れる場合は配位数の誤差、もしくは S_0^2 の補正に押し込め可。



・ σ : 標準試料の解析の際には値が必要になるが、

通常 0.05 ぐらいの数字をとれば大きく間違っていない。

標準物質の回折データがあればそこから σ を借用することも可 (本当は同じではないが)。

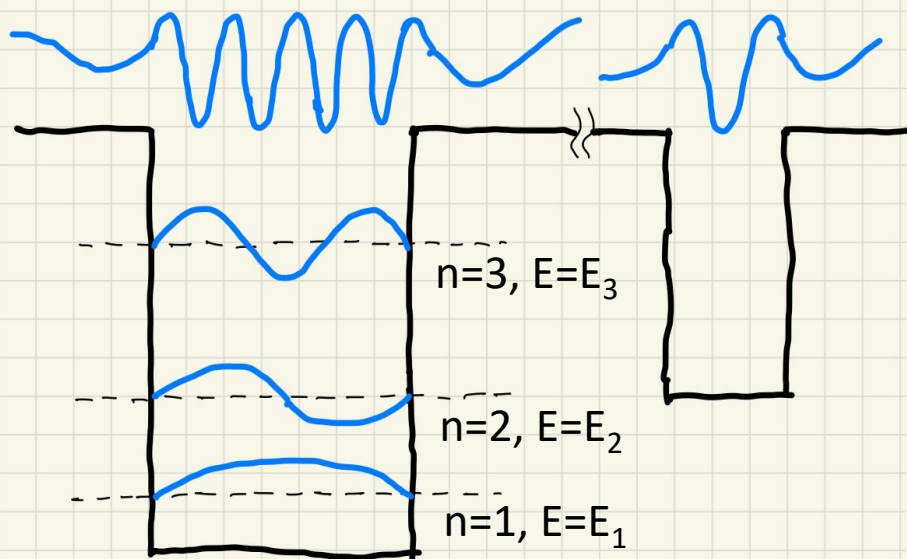
未知試料の解析には解析対象のパラメータとして含めればよい。

Q22

EXAFSの現象として「光電子波が強め合う→励起されやすい→吸収大」という記述をみかけた。波が強め合う前に電子が励起しているのではないか

・まっとうな疑問。

説明するときに「ダイナミック」な表現を選んだための誤解で、励起前後の電子の状態は(ある近似の範囲で)あらかじめ決まっている。



・量子井戸(ポテンシャル)の形が決まった時点で、もし電子があれば存在し得る $n=1, 2, 3$ の状態は決まる。

・束縛エネルギーを超えた連続状態では各エネルギーに対して、 $\exp ikx$, $\exp -ikx$ に対応する2つの状態が存在し得るが、周囲に他のポテンシャル井戸が存在するとそこでも境界条件を満たすために $\exp ikx$ と $\exp -ikx$ の比が固定される ==> 定在波が発生

系に電子を加えたこと、電子が励起されたこと、等による全体の電子/電荷配置の変化や、励起された電子の伝搬なども考慮するなら問題はずっと複雑になり「あらかじめ決まる」とは言えなくなるが...
あまり気にしないでください。

Q23 EXAFS解析は通常どの程度の精度(距離、配位数 等)があるか。
測定条件(サンプル、測定時間 等)が同じ場合、御施設とSPring-8で(光の強度の違いで)どの程度変わるのか

解析精度について

データの質にも依存するので一概に言えないが、おおよその目安として
(田淵の個人的な感覚として)

・距離

0.1 Å の精度 : 間違いなくある

0.01 Å の桁の議論 : 通常/多くの場合可能

0.001 Å の桁の議論 : 良質のデータで注意して行えば可能

・配位数

4配位、6配位、8配位の区別 : 可能

20% 程度の変化の議論 : 注意すれば可能

10% 程度の変化の議論 : 限界に近い

施設間の相違

特殊な実験(空間分解能や時間分解能を求める等)でない限り無い。

・透過法 : 1×10^8 [photon/s] の光があれば 4桁の精度が期待でき問題ない。

各施設で「利用可能」としている光のエネルギー範囲内では

通常これよりも 1~2桁以上強い光が利用可能

・蛍光法 : 検出器(のカウントレート)が律速になるので施設間でそれほど差が出ない

XAFS測定(XANES, EXAFS 測定)でも場合によってチャージアップの影響は出る。

- ・「XAFS」という現象そのものにチャージアップの影響はまずない。
(素過程としての光の吸収を抑制するほどのチャージアップが起こるとは考え難い)
- ・影響が出るなら「測定」のプロセス。
「電子(あるいは荷電粒子)」を検出する測定法では影響があり得る。
 - ・透過法 : 影響なし
 - ・蛍光法 : 影響なし
 - ・電子収量法 : 影響する可能性あり
チャージアップが起こると電極と試料間の電位が変化し、
集電効率が変わる可能性があるため。
 - 1) 硬X線領域での測定 : 通常影響なし
大気圧下(気体の存在下)での測定では試料から放出される電子によって
電離した気体イオンと電子のペアが作る電流で試料電荷が中和されるため
 - 2) 真空中での測定(硬/軟X線領域を問わず) : 影響あり

【質問】

価数分析を目的としたXAFS分析の際に、標準試料を用意すると思います。

例えば酸化物で+3価と+5価を標準試料とする際、+3価と+5価の比率を変えてBNなどと混合しペレット化して測定することがあります。その際、吸収端やピーク強度が比率に対して定量的な変化することが期待されると思いますが、実際測定するとそうならないことがあります。

可能性として①そもそもそういうものである、②サンプル作製にミスがある、③**その他** があると思います。ここでは特に②、③に注目して、何かアドバイス(BNペレット作製、その他気を付けること)を頂けると嬉しいです。

【回答】

(サンプル作製に問題がない場合) **サンプルAとBの粉末粒子径が著しく異なる可能性があります。**

同じ物質の組み合わせでも、粒子径を変えるだけで算出される比率が大きく変わることが分かっています。電子収量法で特に顕著ですが、蛍光収量法と透過法でも同様の現象が起きることを確認しました。相対的に粒子径が小さなものが、多く見積もられる傾向にあります。同等の粒子径にすれば、仕込値通りの数値に近づきます。

まずは混ぜる前の粉末の粒子径をそれぞれ確認されることをお勧めします。次に、ペレット化した状態で粒子が十分に微細化されているかどうか確認する必要があります。

以上を確認しても、仕込値通りとならなければ、混合によるサンプルの変質などを考える必要があります。(野本豊和、村井崇章、杉山信之、“XAFS スペクトルの定量的解析に影響を与える主要因の研究”)

Q26 放射光照射によるサンプルダメージについて。

【質問】

価数分析を目的としたXAFS分析の際、試料に放射光をあてること自体による試料もしくは目的元素の変質がある場合があると思います。

具体的な例の提示、およびその対策をご教授願えないでしょうか。

【回答】

考えられる対策は以下の通りです。

- Quick XAFSで短時間測定にする。
- アッテネータで光を減衰させる。
- サンプルが均一である場合は測定場所を変える。
- 光を斜入射にする。 ※要相談
- 光の集光を弱める。 ※要相談

Q27

K吸収端およびL吸収端XAFS測定のメリット・デメリットについて。

【質問】

K端XAFS、L端XAFSについて、メリットデメリットの比較が知りたい。

【回答】

K吸収端を測定するメリット

● **光の透過能が高い。**

厚いサンプルでも光が透過するので、サンプルの取り扱いが容易。

セルや溶媒など、サンプル以外による吸収が少ない。

● **高波数までのEXAFS測定が可能。**

L_{III} および L_{II} 吸収端に近い元素を測定する場合(例:ランタノイド)

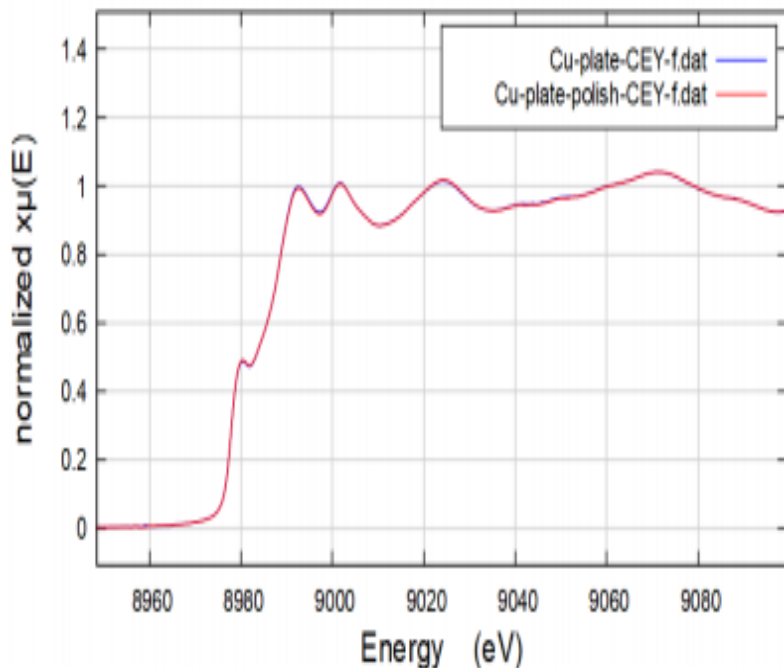
化合物で他元素の吸収端が邪魔になる場合(例:Pt/Au触媒)

L吸収端を測定するメリット

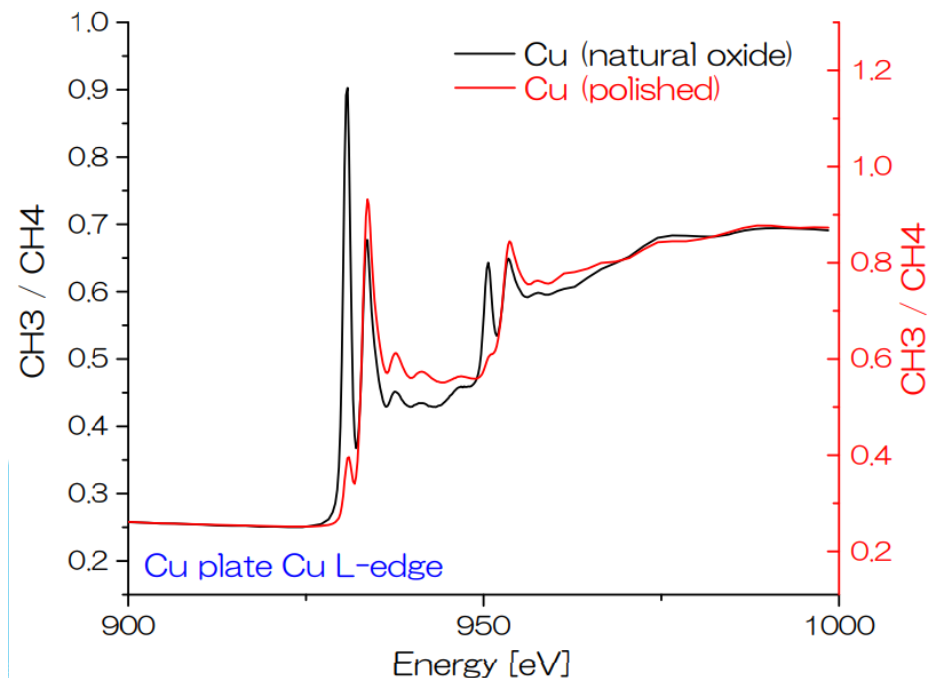
- 触媒を評価する際にdバンドに関する情報を得られる。
- サンプル表面の情報を得られる場合がある。

例: Cuの自然酸化膜の評価

K吸収端(硬X線)



L吸収端(軟X線)



出典: 第1回シンクロトン光産業利用セミナー・BL1N2の紹介 杉山陽栄氏

K吸収端スペクトルでは表面情報が埋もれていたが
電子の脱出深さが浅いL吸収端だと分離できた。

改訂履歴

2023/11/22

初版

本稿作成。