

# X A F S 実験ステーション利用の手引き

2001年7月

物質構造科学研究所 放射光研究施設

野村 昌治



## まえがき

本書はこれまでに出版した BL-10B 関係、BL-6B、7C 関係利用の手引（下記）の統合改訂版である。この間、BL-6B の閉鎖、BL-12C、9A の建設等に伴い光学系、検出系、制御ソフト等において多くの変化があり、また旧版も絶版となったことから新たに編集した。XAFS 実験の普及に伴い、ともすれば *cooking book* に対する要望が強くなり勝ちであるが、信頼しうる実験結果を得るためにはビームライン光学系、検出系や制御系に対するある程度の理解も必要であり、他にその様なことを学ぶ機会も少ないため、これらの点に重きを置いて書いたつもりである。XAFS 以外の実験をする方もモノクロメーター、ミラーを中心とする部分については理解しておく必要がある。

BL-10B が「誰にでも出来る XAFS」的な性格を持ち、高エネルギー分解能であったのに対して、それ以外のステーションは BL-10B 程高いエネルギー分解能は得られないが、「主に BL-10B で出来なかった実験を BL-10B に飽き足らない研究者が行う」という位置づけで考えている。従って、各ラインとも強度、ビームサイズ、測定エネルギー範囲等で特徴を持っている。また、この間、SPring-8 でもいくつかの XAFS 実験を出来るビームラインが共同利用を開始しているし、そのほか分子研の UV-SOR、立命館大学の Rits 等でも共同利用が行われている。これら他施設のビームラインを含め、その長所を生かしながらレベルの高い研究を行って頂くことを期待する。

本書は全体を二部構成とし、第 1 部 放射光利用実験編は主に PF での実験ステーションの構成、利用手引的な性格を、第 2 部 XAFS 実験編 は汎用的に XAFS 実験手引き書的な性格を持たせたつもりである。従って第 2 部は他の放射光施設、実験室における実験にも有用であることを期待する。また、本書は主に PF で XAFS 実験を行おうという相当レベルの研究・実験経験のある研究者、大学院生を対象と想定している。従って、ポンベの取扱法等の基本実験技術については別の書籍を参照して頂きたい。また、工作室の利用等の PF 全体に関することは、利用の手引きまたは該当する web site を参照されたい。

実験で得た know-how は各実験グループにとって貴重なものであろうが、利用記録や log book、メーリングリスト xsj を通して他のグループにも広めるだけの広い心を持って実験して頂きたい。国内の研究者が協力してお互いの研究レベルを上げないと海外との競争に勝つことは出来ない。XAFS 実験から良い結果・報告の出ることを期待している。

なお本書の内容は原則的に BL-7C、9A、10B、12C の全ステーションに適用される。ステーションは常に改良されているので、**最新の情報は log book、PF-XAFS ホームページを見て頂きたい。**

末筆ではあるが、本書の内容について貴重なアドバイスを頂いた渡辺巖（大阪大理）、朝倉清高（北海道大触媒セ）、柳瀬悦也（川崎重工業(株) 技術研究所）の各氏に感謝する。

野村昌治、小山篤、「PF-EXAFS 実験の手引」PF 懇談会講習会資料(1985).

野村昌治、「BL-7C 利用の手引」KEK Internal 87-1 (1987).

宇佐美德子、小山篤、野村昌治、「PF-XAFS 実験の手引(BL10B 用)」PF 懇談会(1991).

野村昌治、小山篤、「BL6B、7C 利用の手引き」KEK Internal 93-1 (1993).

## 本書の読み方

本書は BL-7C、9A、10B、12C を利用して実験する場合を想定して記してある。殆どの事項はこの四ステーションに共通しているが、一部、ステーションによって異なることがある。特定の実験ステーションにのみ適用される項目については [BL-10B]の様に示すか、本文中では BL-7C の様に太字で記してある。

参考文献は[ ]内に番号を記した。これらの文献の他に 1.7 節にビームライン関係の文献をまとめた。

## 目 次

|              |                                 |           |
|--------------|---------------------------------|-----------|
| <b>第 1 部</b> | <b>放射光利用実験編</b>                 | <b>9</b>  |
| <b>第 0 節</b> | <b>XAFS 実験ステーション利用に当たってのルール</b> | <b>11</b> |
| <b>第 1 節</b> | <b>ビームラインの概要</b>                | <b>13</b> |
| 1.1          | XAFS 実験用ビームラインの概要               | 13        |
| 1.2          | ブランチビームラインの構成                   | 14        |
| 1.3          | モノクロメーター                        | 15        |
| 1.4          | ミラー                             | 15        |
| 1.5          | X線強度と純度                         | 16        |
| 1.6          | データ採取と解析                        | 16        |
| 1.7          | 設計、性能評価レポート等                    | 17        |
| <b>第 2 節</b> | <b>申請から実験終了まで</b>               | <b>19</b> |
| 2.1          | 利用申請                            | 19        |
| 2.2          | 審査からビームタイム配分まで                  | 20        |
| 2.2.1        | 国内の大学等の研究者の場合                   | 20        |
| 2.2.2        | 国外の大学等の研究者の場合                   | 20        |
| 2.2.3        | 企業等の研究者の場合                      | 21        |
| 2.3          | 準備すべき物品                         | 21        |
| 2.4          | 来所まで                            | 22        |
| 2.5          | 放射光研究施設で                        | 23        |
| 2.6          | 実験終了後                           | 24        |
| 2.7          | その他                             | 24        |
| <b>第 3 節</b> | <b>放射線防護・安全</b>                 | <b>25</b> |
| 3.1          | インターロックシステム                     | 25        |
| 3.2          | ハッチ扉の開閉                         | 25        |
| 3.2.1        | ハッチ扉を開ける                        | 25        |
| 3.2.2        | ハッチ扉を閉める                        | 26        |
| 3.2.3        | 搬入扉を開閉する                        | 26        |
| 3.3          | ビームシャッターの開閉                     | 26        |
| 3.3.1        | MBS を開ける                        | 26        |
| 3.3.2        | BBS、DSS を開ける                    | 27        |
| 3.3.3        | BBS、DSS を閉じる                    | 27        |
| 3.4          | その他放射線安全                        | 27        |
| 3.5          | その他の安全関係事項                      | 27        |
| 3.5.1        | 安全全般                            | 27        |
| 3.5.2        | 電気安全                            | 28        |
| 3.5.3        | 化学安全                            | 28        |
| 3.5.4        | 寒剤                              | 29        |
| 3.5.5        | クレーン操作等                         | 29        |
| <b>第 4 節</b> | <b>モノクロメーター</b>                 | <b>30</b> |
| 4.1          | モノクロ前スリットの調整                    | 30        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 4.2        | X線光学の基礎                                      | 31        |
| 4.3        | 二結晶モノクロメーター                                  | 32        |
| 4.4        | チャンネルカットモノクロメーター                             | 32        |
| 4.5        | 二結晶モノクロメーターの構造                               | 33        |
| 4.6        | sagittal focusing                            | 34        |
| 4.7        | 制御系  | 35        |
| 4.7.1      | パルスモーターコントローラー (ツジ電子 PM4C-05)                | 36        |
| 4.7.2      | パルスモーターコントローラー (ツジ電子 IPM2C-01)               | 36        |
| 4.7.3      | ロータリーエンコーダー (Heidenhain ROD800+VRZ460/ND261) | 37        |
| 4.7.4      | DC モーターコントローラー (ツジ電子 DM3C-01)                | 37        |
| 4.7.5      | ピエゾ素子用電源                                     | 37        |
| 4.8        | 調整法  | 38        |
| 4.8.1      | 回折像の確認                                       | 38        |
| 4.8.2      | 非収束光学系                                       | 38        |
| 4.8.3      | sagittal 収束光学系                               | 39        |
| 4.8.4      | sagittal 収束光学系を用いた測定例                        | 40        |
| <b>第5節</b> | <b>ミラー</b>                                   | <b>41</b> |
| 5.1        | ミラーの必要性                                      | 41        |
| 5.2        | 臨界角  | 42        |
| 5.3        | 集光ミラー  | 43        |
| 5.4        | 高次光除去用ミラー                                    | 44        |
| 5.4.1      | BL-7C の高次光除去用ミラー (focusing double mirror)    | 44        |
| 5.4.2      | BL-9A の高次光除去用ミラー                             | 46        |
| 5.5        | ミラーの制御系                                      | 47        |
| 5.5.1      | BL-7C の高次光除去用ミラー制御系                          | 47        |
| 5.5.2      | 8CH ポジションモニター (ツジ電子 8PMON-01)                | 48        |
| 5.5.3      | 16CH パルスモーターコントローラー (ツジ電子 PM16C-02)          | 48        |
| 5.5.4      | BL-7C の高次光除去用ミラーの調整                          | 49        |
| 5.5.5      | BL-9A の高次光除去用ミラーの制御系                         | 51        |
| 5.5.6      | BL-9A の高次光除去用ミラーの調整                          | 51        |
| 5.6        | 測定例  | 52        |
| <b>第6節</b> | <b>各ビームラインの構成</b>                            | <b>54</b> |
| 6.1        | BL-10B                                       | 54        |
| 6.2        | BL-7C  | 55        |
| 6.3        | BL-12C                                       | 56        |
| 6.4        | BL-9A  | 58        |
| <b>第7節</b> | <b>XAFS 実験</b>                               | <b>60</b> |
| 7.1        | 計測系  | 60        |
| 7.2        | 電離箱  | 60        |
| 7.2.1      | 電離箱の構造と動作原理                                  | 60        |
| 7.2.2      | 電離箱に印加する電場について                               | 62        |
| 7.3        | 装置の起動  | 62        |
| 7.4        | 測定条件の設定                                      | 63        |
| 7.4.1      | $I_0$ 前スリットの調節                               | 63        |

|               |                                       |            |
|---------------|---------------------------------------|------------|
| 7.4.2         | 電離箱用ガスの選択.....                        | 64         |
| 7.4.3         | 試料の取り付け.....                          | 66         |
| 7.4.4         | 電流増幅器の設定.....                         | 67         |
| <b>第 8 節</b>  | <b>制御用マイクロコンピュータ.....</b>             | <b>69</b>  |
| 8.1           | 計算機の仕様.....                           | 69         |
| 8.2           | 周辺機器についての注意.....                      | 69         |
| 8.2.1         | フロッピーディスクドライブ.....                    | 69         |
| 8.2.2         | MO ディスクドライブ.....                      | 70         |
| 8.2.3         | レーザープリンター.....                        | 70         |
| 8.3           | ソフトの概要.....                           | 71         |
| 8.4           | OS に関する知識.....                        | 71         |
| <b>第 9 節</b>  | <b>XAFS 測定用ソフトウェアの利用.....</b>         | <b>73</b>  |
| 9.1           | 一般的な注意事項.....                         | 73         |
| 9.2           | 動作環境の設定.....                          | 74         |
| 9.2.1         | データ保存ドライブの設定.....                     | 74         |
| 9.2.2         | スケラーの選定.....                          | 75         |
| 9.2.3         | ユーザー PC との通信制御.....                   | 75         |
| 9.2.4         | 電子 / 陽電子のエネルギー.....                   | 75         |
| 9.2.5         | 設定の終了.....                            | 76         |
| 9.3           | データの読み書き.....                         | 76         |
| 9.4           | XAFS 測定用ソフトの構成.....                   | 77         |
| 9.4.1         | Novice mode の初期処理.....                | 78         |
| 9.4.2         | Expert mode の初期処理.....                | 78         |
| 9.4.3         | 制約事項.....                             | 78         |
| 9.5           | メインルーチン.....                          | 78         |
| 9.6           | 検出系の設定・計数確認.....                      | 79         |
| 9.6.1         | 検出系の設定.....                           | 79         |
| 9.6.2         | 計数の確認.....                            | 80         |
| 9.6.3         | 検出系の設定・確認の終了.....                     | 81         |
| 9.7           | 準備用サブルーチン.....                        | 81         |
| 9.8           | 測定条件設定サブルーチン.....                     | 82         |
| 9.9           | 測定用サブルーチン.....                        | 87         |
| 9.10          | 測定中の測定条件の変更等.....                     | 91         |
| 9.11          | データ入出力サブルーチン.....                     | 93         |
| 9.11.1        | 文字出力.....                             | 93         |
| 9.11.2        | グラフィックス出力.....                        | 93         |
| 9.11.3        | データ入力.....                            | 94         |
| 9.12          | データフォーマット.....                        | 95         |
| 9.13          | エラーメッセージ.....                         | 98         |
| <b>第 10 節</b> | <b>蛍光 XAFS 法.....</b>                 | <b>100</b> |
| 10.1          | 蛍光検出法の原理.....                         | 100        |
| 10.2          | 測定上の注意点.....                          | 101        |
| 10.3          | fluorescent ion chamber detector..... | 103        |
| 10.4          | シンチレーションカウンタ.....                     | 105        |

|               |                           |            |
|---------------|---------------------------|------------|
| 10.5          | 半導体検出器.....               | 106        |
| 10.6          | 測定例.....                  | 107        |
| <b>第 11 節</b> | <b>周辺設備 .....</b>         | <b>108</b> |
| 11.1          | 電力、冷却水、圧搾空気、排気.....       | 108        |
| 11.2          | クライオクーラー及び温度制御器 .....     | 109        |
| 11.2.1        | クライオクーラー .....            | 109        |
| 11.2.2        | 温度制御器.....                | 110        |
| 11.2.3        | 温度制御器.....                | 111        |
| 11.2.4        | 真空漏れ探し等.....              | 112        |
| 11.3          | XAFS 測定用反応試料槽.....        | 113        |
| 11.4          | 電気炉 .....                 | 113        |
| 11.5          | 赤外線ゴールドイメージ炉 .....        | 114        |
| 11.6          | 試料位置調整機構.....             | 114        |
| 11.7          | 全反射実験用試料方位調整機構.....       | 114        |
| 11.8          | 錠剤成形器 .....               | 115        |
| 11.9          | ポリシーラー .....              | 115        |
| 11.10         | 真空ポンプ .....               | 115        |
| 11.10.1       | アルカテル社製 T2012A.....       | 115        |
| 11.10.2       | 真空機工製 G-20D.....          | 116        |
| 11.11         | ペンレコーダー.....              | 116        |
| 11.12         | デジタルマルチメーター .....         | 116        |
| 11.13         | ポラロイドフィルム現像機 .....        | 117        |
| 11.14         | 小型ミラー .....               | 117        |
| 11.15         | マルチチャンネルアナライザー .....      | 118        |
| 11.16         | チラー .....                 | 118        |
| <b>第 12 節</b> | <b>トラブルシューティング.....</b>   | <b>119</b> |
| 12.1          | パソコン関係.....               | 119        |
| 12.2          | スペクトル関係 .....             | 120        |
| 12.3          | 周辺機器関係.....               | 121        |
| <b>第 13 節</b> | <b>参考文献.....</b>          | <b>122</b> |
| <b>第 2 部</b>  | <b>XAFS 実験編.....</b>      | <b>123</b> |
| <b>第 1 節</b>  | <b>XAFS に関する主な解説.....</b> | <b>125</b> |
| <b>第 2 節</b>  | <b>試料調製 .....</b>         | <b>127</b> |
| 2.1           | 最適な試料の厚さ .....            | 127        |
| 2.1.1         | 透過法の場合 .....              | 127        |
| 2.1.2         | 蛍光法の場合 .....              | 128        |
| 2.2           | 透過法試料の厚さの算出 .....         | 129        |
| 2.2.1         | 計算方法 .....                | 129        |
| 2.2.2         | SAMPLEM.....              | 130        |
| 2.3           | 試料調製上の注意点 .....           | 132        |
| 2.4           | 試料の調製法.....               | 136        |
| 2.4.1         | 固相試料 .....                | 136        |



|            |                               |            |
|------------|-------------------------------|------------|
| 2.4.2      | 液相試料 .....                    | 136        |
| 2.4.3      | 特殊条件下での測定 .....               | 137        |
| <b>第3節</b> | <b>分光結晶の選択 .....</b>          | <b>138</b> |
| <b>第4節</b> | <b>信頼出来るデータを得るために .....</b>   | <b>141</b> |
| 4.1        | XAFS 信号はどれくらい小さいか .....       | 141        |
| 4.2        | ブランクテスト .....                 | 141        |
| 4.3        | 簡単な性能テスト .....                | 141        |
| 4.4        | 実験データの予備的な解析 .....            | 142        |
| 4.5        | glitch .....                  | 142        |
| 4.6        | thickness effect .....        | 143        |
| <b>第5節</b> | <b>吸収端・蛍光 X 線のエネルギー .....</b> | <b>144</b> |
| 5.1        | 吸収端のエネルギー .....               | 144        |
| 5.2        | 蛍光 X 線のエネルギー .....            | 153        |
| 5.3        | 蛍光 XAFS 用フィルターの例 .....        | 154        |
| <b>第6節</b> | <b>検出器用ガスの選択 .....</b>        | <b>156</b> |
| 6.1        | バックグラウンド吸収係数 .....            | 156        |
| 6.2        | 検出効率 .....                    | 156        |
| <b>第7節</b> | <b>参考文献 .....</b>             | <b>172</b> |



## 第 1 部

### 放射光利用実験編



## 第0節 XAFS実験ステーション利用に当たってのルール

XAFS 用実験ステーションは多くの研究者によって多くの研究目的に利用されている。大学や企業の一研究室と異なり、関係する全ての研究者が顔を合わせて話し合う機会も限られており、ある人が善意で行った事でも、他の人にはそうとられない事もある。このため、利用研究者も施設側も努力して意志疎通を図る必要がある。特に初めて課題を申請し、XAFS 実験を行われる方は申請前から担当者と密接に話し合われることをお勧めする。また、意志疎通を図る一つの方策が各ステーションに備えられた log book であり、**メーリングリスト xsj** (2.7 節参照)であるので、実験中は詳細な記録をとり、積極的な発言をする事をお願いする。

あなたが快適に実験をしたいのと同様、他の実験者も快適に実験を行いたいと思っている。是非、以下のルールを守って、快適に実験をし、良い研究成果が出せるようご協力願う。

1. P F で XAFS を担当する職員の数に限られており、学生を含めた全ての実験者の面倒を見ることは現実的でない。ビームタイム、ステーションの状況に関する連絡は実験責任者または（海外からの申請の場合）contact person in Japan に送られるので、これらの方は責任をもって情報をメンバーに徹底すると共に必要な手続きを期限までに行なうことをお願いする。事務手続き等の詳細については申請受理後連絡する。
2. 事務手続き上、実験上の十分な準備をした上で来所すること。これは実験責任者及びメンバーの責任であり、手続き不備や忘れ物に対する処置はステーション担当者の職務ではない。ただ、人間は万全の準備をしたつもりでも、忘れ物をしたりすることもある。その場合は遠慮なくご相談下さい。
3. 実験上の必要があつて P F の物品を借用する場合は来所前早目に担当者に申し込むこと。以前にステーションにあつたものでも他のステーションに貸し出されることもある。
4. ステーションとその付属装置は多くの**ユーザーの共有財産**であるので大切に扱い、性能の維持、向上に務めること。**万一トラブルを発見したり、破損した場合は log book に状況を詳細に記録すると共に速やかにステーション担当者に連絡すること**（いつ、何をしたら、どうなった、対処はどうした）。障害の原因を解明するにも、メーカーに機器の修理を依頼する場合も担当者が詳細な状況を把握している必要がある。また、同じトラブルの再発を防ぐためにも原因を明らかにする必要がある。ケーブルのコネクタがとれた、クライオクーラー・電気炉の真空の洩れ探し等実験者で処置できるトラブルは自分で処理すること。但し、対処する自信の無いものについては被害を拡大する前に状況を保存し、ステーション担当者に連絡すること。装置の破損はステーションの閉鎖にも繋がるので充分に使用法に習熟して、注意して扱うこと。
5. モノクロメーター、スリット等の調整をした時は調整前後の情報を log book に記録すること。この時、変更をした意図も記した方が後から役に立つ。
6. モノクロメーター、ミラー等ビームライン中に設置された装置の内部の調整はステーション担当者立会いの下で行うことを原則とする。また、ユーザーはシャッター及びハッチ扉の開閉以外のインターロックに関わる作業を行ってはならない。インターロック機器に異常がある場合は運転当番に連絡すること。また、実験装置の搬出入等のために実験ハッチの搬入扉を開ける必要がある場合は事前にステーション担当者と連絡を採ること。

7. 光学系の調整、高次光除去ミラーの利用、蛍光 XAFS 測定については十分信頼できる経験者とチームを組んで行なうこと。一寸した不注意でこれらの機器を破損することがありえる。また、破損した場合は修理に高額を必要とするだけでなく、長期間に亘って利用実験を行えなくなる恐れがある。
8. 最新の情報は log book 及び PF-XAFS ホームページ(2.7 節参照)に示される。来所前にホームページを確認すると共に、来所時には前回来所後の log book を読んでから実験を開始する事を励行して頂きたい。
9. 機器が安定になるまでには数時間を要することがある。次の機器の電源を許可なく切って帰らないこと。  
電流増幅器 (2 台) V/F converter の入った NIM BIN、ロータリーエンコーダーのカウンター  
また、電流増幅器をオーバーフローさせると長時間にわたって offset が変化するので、注意すること。

# 第1節 ビームラインの概要

## 1.1 XAFS実験用ビームラインの概要

P F (Photon Factory、放射光研究施設) の電子蓄積リングには 28 個の偏向電磁石があり、それらを区別するため番号が付けられている。その n 番目の偏向部から出る放射光を使うビームラインという意味で BL-n と呼ばれている。一部の 3GeV 運転を除き、P F リングは 2.5GeV で運転されている。執筆時点で運動している荷電粒子は電子で、蓄積電流値が 1/e になるまでの時間(寿命)は数十時間で、1日1回の入射をして 450mA の蓄積を行っている。

硬 X 線領域の XAFS 実験用のステーションとしては BL-7C、9A、10B、12C が共同利用に供されている。この内、BL-10B は、P F の運転開始(1982 年)以来 XAFS 専用に使われており、四ステーションの中では最も高エネルギー側の 6~33keV (K 端で Mn~Te) の範囲をカバーしている。高いエネルギー分解能を持って広いエネルギー範囲をカバーできる点、チャンネルカット結晶を用いているため比較的簡単に利用出来る点に特徴を有する。電子蓄積リングの臨界エネルギーの関係から、25keV 程度以上のエネルギー域での実験には 3GeV 運転の利用を推奨する。BL-10 にはこの他に垂直型四軸回折計を備えた BL-10A、小角散乱実験用の BL-10C の二ステーションがある。

BL-7 は東京大学理学部附属分光化学センター(当時:現スペクトル化学研究センター)と P F が共同で建設し、1986 年から利用されている。分光化学センターが 7A、7B のブランチラインの建設を行い、7C は P F が建設した。BL-7C はサジタル集光型二結晶分光器と高次光除去用の二枚組ミラーを備えたことに特徴があり、主に 4~21keV(K 端で Ca~Mo)域の実験に利用出来

|          | 備考      | BL-10B      | BL-7C                       | BL-12C          | BL-9A               |
|----------|---------|-------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|
| ハードウェア   |         |             |                             |                 |                     |
| エネルギー範囲  | Si(111) | (6~17keV)   | 4~21keV                     | 5~20keV         | 2.2~15keV           |
|          | Si(311) | 6~33 keV    | (6~34keV)                   | (6~34keV)       | none                |
| モノクロメーター |         | channel-cut | 二結晶                         | 二結晶             | 二結晶                 |
| 出射ビーム方向  |         | 一定          | 一定                          | 一定              | 一定                  |
| 出射ビーム高   |         | 変化する        | 一定                          | 一定              | 一定                  |
| エネルギー分解能 | 通常の条件で  |             |                             |                 |                     |
| エンコーダー   |         | なし          | 0.0001° 読み                  | 0.0001° 読み      | 0.0001° 読み          |
| 集光機能     |         | なし          | 分光結晶による一次元集光 sagittal focus | 弯曲円筒ミラーによる二次元集光 | 二枚の弯曲円錐台ミラーによる二次元集光 |
| 強度       |         |             |                             |                 |                     |
| 取り扱いの容易さ |         | 容易          | やや難                         | 比較的容易           | 比較的容易               |
| 実験の自由度   |         | 小           | 大                           | 中               | 中                   |

表 1.1.1 XAFS 用実験ステーションの比較。詳細は本文及び第 6 節参照のこと。

る。集光することによって光子束が増し、蛍光 XAFS 実験が可能となっている。XAFS 以外の発光・散乱実験等も行われている。BL-7A は 2000 年秋に VLSG(Varied Line Space Grating)を用い、100~1500eV 領域の XAFS 実験も行えるビームラインとして再登場した。BL-7B は中二階にあり瀬谷・波岡型の回折格子分光器を備えており 50eV 以下の単色の真空紫外光を使える。

1987 年には BL-6B が建設された。ここではサジタル集光型二結晶分光器を備え、ニーズの高かった BL-7C の補完用として機能したが、1995 年に XAFS 実験用ステーションとしての使命を終え、タンパク質構造解析用の実験ステーションとして再構築された。

BL-12C は 1994 年に建設したビームラインで、二結晶分光器で分光後、弯曲円筒ミラーで集光を行う光学系を採用した。エネルギーに依らず小さなフォーカスを得られることとステーションに備えられた多素子半導体検出器を用いた蛍光 XAFS 法に特徴がある。主に 5~20keV (K 端で V~Nb) 域の実験に適している。BL-12A は軟 X 線・真空紫外線領域の光学素子評価用ビームラインであり、BL-12B は高分解能極紫外垂直分散型分光器が備えられ、5~30eV 域での高分解能実験に供されている。

BL-7C 以上の強度と BL-12C 並のフォーカス、使い勝手を目指して 1999 年までに建設されたのが BL-9A である。主に 2.2~15keV (K 端で P~Kr) 域の実験に適している。BL-9 は日本電気株によって建設されたビームラインで、BL-9B では光化学反応実験が、BL-9C では六軸回折計等を用いた回折実験等が行われていたが、2000 年に P F へ寄贈され、BL-9B は閉鎖された。BL-9C はその後、小角散乱実験も行えるように改造が施された。

各ビームラインの詳細は第 6 節に記す。

## 1.2 ブランチビームラインの構成

BL-7C ブランチビームラインの構成を図 1.2.1 に示す。他のラインでも基本は同じである。電子蓄積リングの中は  $10^{-10}$  Torr より良い真空状態にあり、一方実験は通常大気中で行われるのでその間は何枚かの窓で仕切られている。上流から見るとまず 2 枚のベリリウム窓(各々厚さ 0.2mm)によってリングの超高真空と仕切られている。この二枚(9A では 0.1mm が一枚)の窓の間は  $10^{-9}$  Torr 程度に排気されている。これより下流側は  $10^{-2}$  Torr 程度の低真空雰囲気であり主な光学素子はこの中に設置されている。最後に再びベリリウム窓(0.2mm)と Kapton 窓

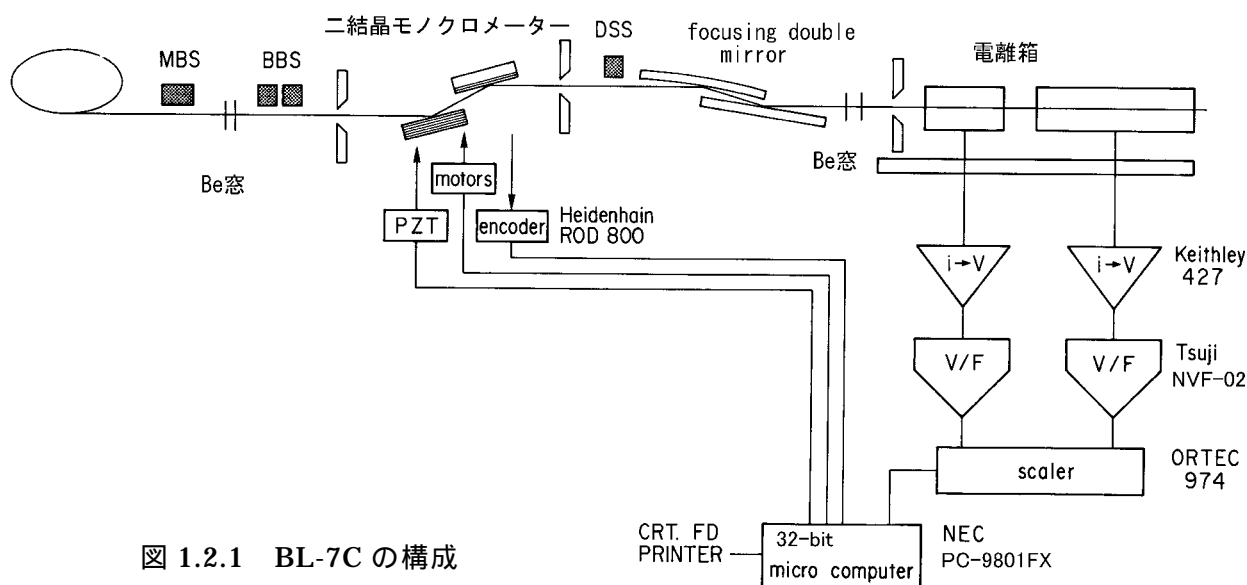


図 1.2.1 BL-7C の構成



(0.03mm) があり、その間はヘリウムで満たされている。このベリリウム窓を破るとビームラインに大気が流入して実験出来なくなる。条件が悪いと上流のベリリウム窓も衝撃波で破損する恐れもあるので注意が必要である。安全のためビームラインの真空が悪くなったり、冷却水流量が減少したり、ヘリウムの流量が低下するとシャッターや真空バルブが閉じる。**このような事が起こった時は運転当番またはステーション担当者に速やかに連絡すること。**

電子蓄積リングと実験ステーションの間には3つのシャッターが設置されている。主ビームシャッター(MBS)はリニアック(linac)からリングへ電子を入射している間は閉じられ、実験者が線によって被曝することを防いでいる。当該メインビームラインに属する全てのブランチビームラインを使用停止状態(インターロックの鍵をSTOP側に回した状態)にした時以外、実験者がMBSを閉じることは出来ない。ブランチビームシャッター(BBS)は各ブランチビームラインが独立に実験を行えるように設けられている。この他に試料交換等のためにハッチ内に入っている間にモノクロメーター結晶の温度が変化することを防ぐため下流シャッター(DSSまたはSHUTTER)が設けられている。10分程度以上DSSを閉じているとBBSも自動的に閉められる。

実験中に被曝することのないように実験はハッチ(hutch)と呼ばれる小屋の中で行われ、シャッターを開けている時はハッチの中へ入ることは出来ない。放射線安全及びインターロックシステムの取扱いについては第3節を参照のこと。

リングから出てきた放射光はモノクロメーター直前にある四象限スリットによって整形される。このスリットはビーム高さのモニターとしても機能している。通常は実験者がこのスリットを操作する必要は無い(4.1節参照)。

### 1.3 モノクロメーター

モノクロメーター(monochromator)は白色の放射光の中から実験に必要なエネルギーのX線を取り出すために用いられる。X線領域ではシリコン結晶が主に利用され、BL-10BではSi(311)チャンネルカット分光器、BL-7C、12C、9AではSi(111)二結晶分光器が通常用いられている。ビームタイムに対する需要、運転モードとの整合性を見て、分光結晶を交換することもある。二結晶分光器は分光と同時に高次光の割合を抑制する。BL-7Cの分光器は第二結晶を弯曲させることによって分光と同時に水平方向に発散した放射光を集光する役割も果たしている。詳細は第4節を参照のこと。

### 1.4 ミラー

ミラー(mirror)には大別して二つの役割がある。一つは集光機能であり、BL-12C、9Aでは水平、鉛直両方向に発散した放射光を集光する役割を果たしている。またBL-7Cでも必要に応じて鉛直方向に発散した放射光を集光出来る。



図 1.2.2 BL-10Bの様子。奥に実験ハッチ、その手前右に制御用ラック、左にモノクロメーターが見える。

もう一つの役割はモノクロメーターから出てくる高次の回折X線(高次光)を除くことである。特に低エネルギー域における XAFS 実験では高次光を除くことが重要であり、この目的のため BL-7C には focusing double mirror が設置されている。また、BL-9A には同様に二枚組の平板ミラーがあり、この目的に利用出来る。高次光除去用のミラーが設置されていないビームラインではハッチ内に小型の平板ミラー(10.14 参照)を持ち込んで同様の機能を果たすこともある。詳細は第5節を参照のこと。

## 1.5 X線強度と純度

2.5GeV 300mA 運転時に BL-7C で、1mm(V) × 6mm(H)の出口スリットを通過してくるX線の光子数、高次光の割合を電離箱の出力電流から求めた結果を表 1.5.1 に示す。集光をすることによって一桁以上の強度の増大が得られることが分かる。また高エネルギー域ではデチューニング(detuning、4.2 節参照)によって、低エネルギー域でもミラーを使用することによって十分に純度の高い単色光を得ることが出来る。

また、図 1.5.1 に XAFS 実験用の各ビームラインで得られるX線強度をX線エネルギーの関数として示した。ここに示されるように、一般的に良く使われる 10keV 付近では強度的には 9A > 7C > 12C > 10B となっている。また、ビームラインの光学系に依って得られるX線強度が大きく異なることが分かる。但し、通常の XAFS 実験でこの強度の差がデータの質を決めることは稀である。詳細は第二部で触れる。

## 1.6 データ採取と解析

一般の XAFS 実験用のハードウェア及びソフトウェアはステーションに設置されている(第7節以降参照)。ソフトウェア、データフォーマットは基本的に四ステーションとも共通である。各ステーションにはネットワークに接続されたパソコンがある。このパソコンには Microsoft Office、Internet Explorer 等の事務処理ソフトの他に理学電機株式会社のご厚意により同社製 XAFS

表 1.5.1 BL-7C で測定した光子束及び高次光の割合

| E/keV | photon flux <sup>a)</sup> |                         | higher order       |                    |                         |
|-------|---------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
|       | w/o. focus                | w. focus <sup>b)</sup>  | w/o. mirror        |                    | w. mirror <sup>c)</sup> |
|       |                           |                         | max. tune          | 60% tune           | max. tune               |
| 4     | $1 \times 10^9$           | $2 \times 10^{10}$ (14) |                    | $4 \times 10^{-2}$ | $3 \times 10^{-5}$      |
| 5     | $4 \times 10^9$           | $6 \times 10^{10}$ (15) | $1 \times 10^{-1}$ | $2 \times 10^{-3}$ | $6 \times 10^{-5}$      |
| 6     | $7 \times 10^9$           | $1 \times 10^{11}$ (14) | $4 \times 10^{-2}$ | $2 \times 10^{-4}$ | $3 \times 10^{-6}$      |
| 7     | $8 \times 10^9$           | $1 \times 10^{11}$ (15) | $7 \times 10^{-3}$ | $4 \times 10^{-5}$ |                         |
| 8     | $9 \times 10^9$           | $1 \times 10^{11}$ (14) | $4 \times 10^{-4}$ | $5 \times 10^{-6}$ |                         |
| 9     | $8 \times 10^9$           | $1 \times 10^{11}$ (13) | $4 \times 10^{-4}$ | $5 \times 10^{-6}$ |                         |
| 11    | $7 \times 10^9$           | $7 \times 10^{10}$ (10) | $5 \times 10^{-4}$ | $7 \times 10^{-6}$ |                         |
| 13    | $6 \times 10^9$           | $2 \times 10^{10}$ <4>  | $1 \times 10^{-4}$ | $3 \times 10^{-5}$ |                         |
| 15    | $4 \times 10^9$           | $1 \times 10^{10}$ <2>  |                    |                    |                         |
| 17    | $3 \times 10^9$           |                         |                    |                    |                         |

a) Photon flux passed through a  $1 \times 6 \text{ mm}^2$  slit at 300 mA storage.

b) Values in () and <> mean the gain by focusing. The latter was measured under the focusing condition for  $E = 11 \text{ keV}$ .

c) When the mirror was used,  $\theta$  was chosen as  $I_0(\text{w. mirror})/I_0(\text{w/o. mirror})$  becomes  $\sim 0.5$  at  $E' = E_{\text{edge}} + 1 \text{ keV}$ .

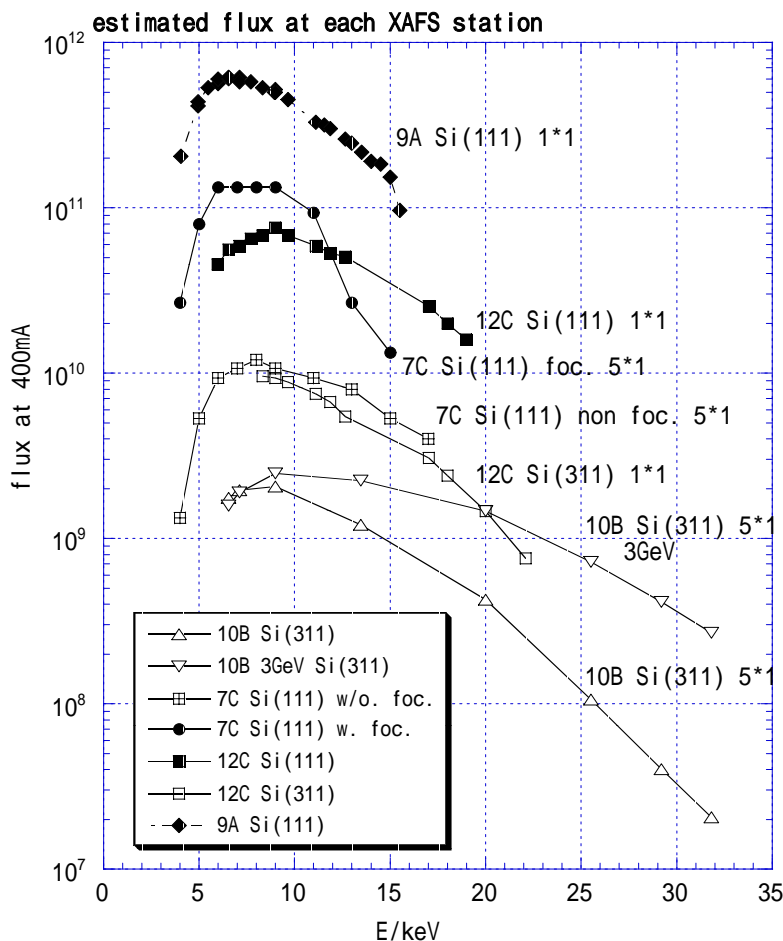


図 1.5.1 各ビームラインで得られる光子束。2.5GeV 400mA 運転時に規格化してある。但し BL-10B で 3GeV 運転時のデータは実態に合わせて 200mA 蓄積時のデータとしてある。  
3GeV 運転は高エネルギー域において効果大きい。  
格子面の右側の数字はスリットサイズ(単位 mm)。

解析ソフト Rex (MS-DOS 版)及び Rex2000(windows 版)がインストールしてある。このためデータ転送や予備的なデータ解析、事務処理等に利用出来る。この他、実験ホール内に配置されたネットワークに接続されたパソコンを用いてデータ転送や事務処理を行うことが可能である。

### 1.7 設計、性能評価レポート等

XAFS 関係ビームラインの性能評価等に関して以下のレポート類を出している。ビームラインを利用した成果として報文を出版される場合は当該ラインに関するレポートを引用して頂くようお願いする。なお、これらの内 KEK Report、KEK Internal は高エネルギー加速器研究機構のホームページから post Script ファイルをダウンロードすることも出来る(PFXAFS の web サイト (<http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/>) からリンクを張ってある)。

#### [BL-10B 関係]

H. Oyanagi, T. Matsushita, M. Ito and H. Kuroda, "An EXAFS Spectrometer on Beam Line 10B at the Photon Factory", *KEK Report* **83-30** (1984).

M. Nomura, "Performance of the EXAFS Beam Line at Photon Factory", *KEK Report* **85-7** (1985).

M. Nomura and A. Koyama, "Performance of BL10B and a simple performance test for EXAFS stations", *KEK Report* **89-16** (1989).

**[BL-7C、6B 関係]**

M. Nomura, A. Koyama and M. Sakurai, "Design and performance of beamline 7C at the Photon Factory", *KEK Report 91-1* (1991).

**[BL-10B、7C、6B 関係]**

M. Nomura and A. Koyama, "Performance of EXAFS stations at Photon Factory", in "X-ray Absorption Fine Structure," ed. by S. S. Hasnain, Ellis Horwood, London (1991), pp.667.

**[BL-12C 関係]**

M. Nomura and A. Koyama, "Design and performance of a new XAFS beamline at the Photon Factory; BL- 12C", *KEK Report 95-15* (1996).

M. Nomura, "Dead-time correction of a multi-element SSD for fluorescent XAFS", *J. Synchrotron Rad.*, **5**, 851 (1998).

M. Nomura, "Design and performance of a multi-element SSD for fluorescent XAFS", *KEK Report 98-4* (1998).

**[BL-9A 関係]**

Nomura, M., Koyama, A., "Design of an XAFS beamline at the Photon Factory: possibilities of bent conical mirrors", *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 182 (1999).

Nomura, M. and Koyama, A., "Performance of a beamline with a pair of bent conical mirrors", *Nucl. Instrum. and Methods, A*, in press.

## 第2節 申請から実験終了まで

### 2.1 利用申請

放射光研究施設の利用には大別して、二つのカテゴリーがある。一つは**共同利用実験（G型）** [1]であり、もう一つは**施設利用**である。これらの性格は前者が大学等の研究者を主たる対象として無料であるのに対し、後者は主に企業等の研究者を対象として有料で行われる。共同利用の場合は年二回（11、5月の第一金曜）の申請締切があり後述するような審査を経て実施に至るが、施設利用の申請は随時受け付けている。このほかに**民間等との共同研究**というカテゴリーで企業等とPFが共同研究を行うケースも多い。民間等との共同研究は随時開始出来る。

共同利用でも特に緊急性を有する重要課題（**U型**）については随時申請書を提出することが出来る。この申請が採択された場合は既に配分したビームタイムを振り替えて実施されることもある。

初心者及び予備実験用には**P型**申請がある。これは、初心者の場合、実験技術、申請書の書き方等の点でベテランと同列に評価をすることが適当では無いために設けられたカテゴリーである。スムーズに研究を進めるためにも**申請前早目にステーション担当者と技術的な相談<sup>\*</sup>をした上で、申請書を提出することが求められる**。また、相当な経験がある研究者でも実験の成否の可能性を予測出来ない場合の予備実験も含まれる。

大型の装置開発やビームライン建設を伴う**S型**というカテゴリーもあるが、詳細は応募資料等を参照されたい。

申請に当たっては所定の事項以外に特に以下の事を明記して頂きたい。

1. 当該ステーションでの測定可能性。申請書を読んで「はたして測定できるかな」と疑問に思うことが時々ある。定量的に検討した上で測定可能であると判断した場合はその判断の根拠を簡単に書き添えた方が良い。
2. XAFS 実験は研究全体の一部を構成していることは稀でない。この場合、研究全体の統括責任者ではなく、XAFS 実験の全体を把握している人が実験責任者となることが望まれる。現場でビームライン担当者との対応を行うことが出来ない実験責任者ではとっさの場合の連絡が困難になる。また実際にその研究に参加しない方を実験組織に加えないこと。
3. 必要となるビームタイムの算出根拠を簡単に記すこと。不必要に長いビームタイムは計画が煮詰まっていけないと思われる。透過法 XAFS 実験の場合は試料の組成にもよるが1スペクトル当たり 20～30分で計算して充分と考えられる。
4. XAFS 実験の場合は関連するステーションを一群にしてビームタイム配分を考えるので特に希望のステーションがある場合は理由を明記すること。現在は原則として以下のようにステーションを決定している。
  - ・ 7keV 程度以下の低エネルギー域での実験は BL-9A または BL-7C。
  - ・ 高エネルギー域での XAFS 実験は BL-10B。
  - ・ 6～20keV 域の蛍光 XAFS で BL-7C では困難なものは BL-12C。
  - ・ XAFS 以外の実験は原則として BL-7C。

---

<sup>\*</sup> ここで求めている相談は学問的、技術的な打ち合わせである。

## 2.2 審査からビームタイム配分まで

### 2.2.1 国内の大学等の研究者の場合

**共同利用申請**については先ず実験ステーション担当者が申請書を読み「予備審査のための参考意見」を所定の形式に従ってまとめる。この後一課題につき3人の評定者が学問、技術、組織、総合の各項目について評価する。この予備審査の結果を基にして放射光共同利用実験審査委員会（Photon Factory Program Advisory Committee, PF-PAC）の実験課題審査部会で審査を行なった後、PF-PAC、物質構造科学研究所運営協議会の議を経て所長が採否を決定する。この際、採択、条件付き採択、保留、不採択に分けられる。採択、条件付き採択については評点が付けられる（数字の大きい方が高い評価である）。**条件付き採択**については指摘事項に回答し PF-PAC 委員長が採択適当と認めた場合、**保留**については更に運営協議会が認めた場合に採択手続きが進められる。採択された課題に対しては審査結果通知が実験責任者に送られる。

これらと平行してステーション担当者より、ステーション利用に関する説明書（「PF-XAFS ステーション利用に当たって」）、実験計画書提出期限の案内を送付するので良く読み、必要な行動をとること。

実際にビームタイムの配分を得るためには、ビームタイムを必要とする期毎に**実験計画書**を提出する。提出時期については各実験責任者宛連絡をすると共に PF-XAFS ホームページ(2.7 節参照)に示す。実験計画書を期限までに返送した課題に対してステーション担当者がビームタイム配分の原案を作成し、PF 内でのミーティングを経た上で、ビームタイム配分委員会で決定する。配分に当たっては PF-PAC による評価が尊重される。「実験計画書」の用紙はホームページからダウンロード出来る。

各期のビームタイムはユーザータイムが始まる約 1.5 ヶ月前に各実験課題の責任者へ連絡する予定である。この連絡は責任者宛に発送するので、責任者は各グループのメンバーに責任をもって伝えること。特に責任者が長期出張をする場合は適切な対処をすること。課題採択から実施までの間に、これらと平行して各種事務手続きを遅滞無く行なうこと。

### 2.2.2 国外の大学等の研究者の場合

国外の場合も **Contact Person in Japan**（以下 CPJ）を必要とする点を除き基本的には国内の場合と同様である。CPJ には以下のような役割を果たすことを期待している。

1. 高エネルギー加速器研究機構と実験責任者間の事務連絡。受理通知をはじめ事務的な書類等はすべて CPJ 宛送付される。出来るだけ英文化するよう務めてはいるが、必要に応じ翻訳の上、実験責任者へ連絡することをお願いする。また国によっては放射線安全、化学安全等のルールが日本とは異なる場合もあるので適宜説明を加えることをお願いする。
2. 来日のために必要な便宜供与またはそのための連絡。機構宿舍宿泊依頼の仲介、来所方法の指導等。国に依ってはビザ取得のために必要な証明書類発行の援助。
3. 実験支援または適当な支援者の斡旋。実験そのものの他に生活支援も含まれる。即ち、海外からの利用者であっても国内の利用者同様に実験を出来る状況を（担当スタッフの負担の増大無しに）作ることが求められる。従って、共同研究者として申請の前段階から研究、生活全般の面倒を実質的に見られる方が最も望ましい。
4. 国によっては課題申請書の書き方が PF での基準と合致しないことがある。そのまま申請して、不採択となると先方を落胆させるので、予め申請内容、申請書の書き方をブラッシュアップされることを期待する。

日本の研究者が ESRF や APS 等の海外の施設を使うのと同様に、PF も海外の研究者に窓口

を開いている。しかしながら、これらの施設と比較して、PF はビームラインの数が多い反面、スタッフ数が少なく、事務系職員も必ずしも英語に堪能ではない。海外の研究者から PF に照会があった時は、研究分野が近いと考えられる数名の方を先方に紹介し、先方からそれらの方に接触して頂く。XAFS に関係するコミュニティメンバーの責任としてこれらの海外からの研究者が快適に実験を行えるように CPJ を引き受けて頂くことを期待する。しかし、CPJ に掛かる負担は決して軽くは無いので、責務を全う出来ないと予想される場合は引き受けない事を勧める。名前さえ貸せば良いという気持ちで引き受けると、先方にも PF にも負担とストレスを掛け、悪印象を残すことになる。

事務手続きは国内の研究者の場合と同様に行われる。相違点は、全ての手続きが CPJ を経由して行われることである。

### 2.2.3 企業等の研究者の場合

**施設利用申請**の場合はステーション担当者による参考意見、評定者に依る評価、PF-PAC による審査はなく、物質構造科学研究所運営協議会で採択され、審査結果が申請者に送られる。**民間等との共同研究**については機構の主幹会議で承認され、契約書が締結される。これらと平行してステーション担当者よりステーション利用に関する説明書（「PF-XAFS ステーション利用に当たって」）、実験計画書提出期限の案内を送付するので良く読み必要な行動をとること。

実際にビームタイムの配分を得るためには、ビームタイムを必要とする期毎に**実験計画書**を提出する。提出時期については各実験責任者<sup>\*</sup>宛連絡をすると共に PF-XAFS ホームページに示す。実験計画書を期限までに返送した課題に対してステーション担当者がビームタイム配分の原案を作成し、PF 内でのミーティングを経た上で、ビームタイム配分委員会で決定する。「実験計画書」の用紙はホームページからダウンロード出来る。

各期のビームタイムはユーザータイムが始まる約 1.5 ヶ月前に各実験課題の責任者へ連絡する予定である。この連絡は責任者宛に発送するので、責任者は各グループのメンバーに責任をもって伝えること。特に責任者が長期出張をする場合は適切な対処をすること。課題採択から実施までの間に、これらと平行して各種事務手続きを遅滞無く行なうこと。

## 2.3 準備すべき物品

ここでは実験に必要と思われる物品について記す。消耗品は原則として各実験者が用意すること。

### 1. 個人被曝線量計、印鑑（出張手続の時）

PF で実験をする人は所属機関で放射線業務従事者として登録され、PF で放射線作業に従事することを所属機関の放射線管理責任者から承認される必要がある。個人被曝線量計を忘れると実験ホールに立ち入れなくなる。

### 2. リナグラフ

光軸調整に用いる。感度は低いが X 線のイメージをその場で観測できる。

Kodak Linagraph Direct Print type 2167 か 1895 （Kodak 社代理店で入手できる）  
@10000 円位 （6"×100ft）

本来の用途は電磁オシログラフ用の記録紙であるので入手が困難になってきている様である。またマススペクトル用記録紙も同様に利用できるものがある。

---

<sup>\*</sup> 事務手続き上、施設利用の場合は研究所長等が申請者となることが多いが、実務的な連絡は実際上の責任者と取らせていただく。

オリエンタルオシログラフペーパー 紫外線型 type NC C-155

(情報提供：北見工大 高橋 信夫氏)

### 3. ポラロイドフィルム

光軸調整、試料位置、試料の均一性のチェックに用いる。

Polaroid Polapan 4×5 Land film

タイプ 5 7 (ASA 3000) 一箱 20 枚入

タイプ 5 2 (ASA 400) 一箱 20 枚入

タイプ 5 4 (ASA 100) 一箱 20 枚入

いずれも写真屋等で入手できる(一箱8000円位)。

光軸調整には 5 4 の方が、回折パターン等を撮る場合は 5 7 の方が便利。以上のフィルムの現像機は用意してある。感度の高いものは航空機利用時の手荷物検査や宇宙線で感光することがあるので注意が必要である。

### 4. フロッピーディスク

データの一時保管用に用いる。

規格： 3.5"両面高密度(2HD)

対応可能なディスクフォーマットについては 8.2 節参照。予めフォーマットしておくことが望ましい。5.25 インチ両面倍密度 2D(256)フロッピーディスクや MO が利用可能なステーションもある。

通常の XAFS 実験の場合ディスク一枚にスペクトル約 50 本分のデータが入る。多素子 SSD を使用する場合はデータファイルが 250KB 程度になるので、MO の利用を推奨する。

### 5. その他

サンプルホルダー、サンプルセル、参照試料、テープ、筆記具、ノート、電卓、文具類等

データ解析ソフトをインストールしたノートパソコンを持って来ると、実験と解析を平行して行って、実験の方向性を判断したり、日頃慣れた環境で文書処理、データ処理等を行うこと出来、便利である。また、所定の手続きをするとネットワークへ接続することも出来る。予め、持って行く物のチェックリストを作ったり、持ち込み物品にマーキングしている研究グループもある。リストやマーキングがあれば、実験後も余所の物品を誤って持って帰ったり、自分達の物品を忘れて帰ったりする事も防げよう。

## 2.4 来所まで

実験の為に利用できるビームタイムは限られているので、予め十分に検討、準備した上で来所すること。特に光学系のセッティング方法(主に XAFS 以外の実験の場合)を検討し必要な道具を揃えなければならない。所属機関で実験をする場合と異なり、一寸したものの入手に手間取ることもある。PF に行けば何とかなるだろうと考えていると思わぬトラブルに合うこともあるので注意すること。

XAFS の場合は以下の事を検討、準備する。

試料の形態、量(第二部 第 2 節参照)

試料の厚さ、調製方法、試料セル等(第二部 第 2 節参照)

測定に用いる各種パラメーターの計算(9.8 節参照)

エネルギー校正の方法(前回は何を標準としたか)(第二部第 6 節参照)

電離箱用のガスの選定(前回は何を使ったか)

測定の順序



特殊な試料ホルダーを用いる場合はその位置決めの方法

高次光除去用ミラーの照射角 (第 5 節参照)

**直ちに測定出来る様に予め試料を調製しておき、測定の合間は予備的な解析に当てることが好ましい。**

以上の事をした上で来所、実験となるが一般の XAFS 実験の場合、1 2 人の人間がいれば充分である。但し、20 時間程度より長いビームタイムの場合は交代で実験をする様にスケジュールを立てる事が望ましい。実験道具等の多い場合、廃液の持ち帰り等、車で来た方が便利なが多いが、帰路に過労運転とならない様に注意すること。実験機器の輸送に**宅配便**等を利用することも可能である\*。また、計測器等について**レンタル機器\*\***を利用すると便利なることもある。

実験用の小物、文具類は各自で用意することを原則とするが、PF 側で準備する必要がある場合は早目にステーション担当者と連絡をとること。その他種々の事については PF ホームページの「共同利用の手引」及び「PF-XAFS ステーションの利用に当たって」を参照のこと。

ハッチ内での化学反応実験や液体ヘリウム等を必要とする場合は予め安全面等の検討、準備を行う必要があるため、早い時点で担当者と相談すること。

## 2.5 放射光研究施設で

事務的な手続きについては PF のホームページ(<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>)にある「共同利用の手引」を参照のこと。

実験中に**異常が発生**した場合は速やかに担当者と連絡を採るとともに、**log book** に記録をすること。異常の原因を究明し、解決するためには異常が発生するに至った経緯を正確に理解する必要がある。一般に異常が発生してからその前に行ったことを思い起こしても正確に思い出せないため、日頃から詳細な記録を付ける習慣が必要である。

実験開始、終了に当たっては配分されたビームタイム中に以下のことを行うこと。

- ・前のグループは後片付け。実験中に付けたマーク、貼ったテープ等はずし、パラメータファイルを消去する。ガスの配管、信号線の接続等を変更した場合は元に戻す。実験終了時の条件を **log book** に明記する。
- ・後のグループの内最低一人は 1 時間前までにステーションに来てステーションの状況の確認、**log book** の記録を読み状況を把握すること。朝から始まるビームタイムの場合は前夜の内に前のユーザーに状況を聞き、必要な機器があることを確認することが望ましい。
- ・前後のグループで引継を行い、ステーションの状況や物品の不足の無いことを確認する。
- ・実験中に気付いた事は備え付けの **log book** に詳細に記録する(トラブルについては再現テストが行える様、条件等を明記する)。勤務時間中は担当者にも連絡する。
- ・実験終了時にはステーションの周囲の清掃、整理、整頓を行い、「利用記録」を提出する。
- ・ステーションには工具を備えてあるので、実験開始前、終了後に内容の確認を行うこと。過不足がある場合は **log book** に記録すること。

次の実験グループが貴方同様にベテランであるとは限らないので、**特殊なセットアップ**をし

\* 週末、祭日は事務室が閉まっているため通常の宅配便は配達されない。これらの日に配達が必要な場合は配達日時指定とすること。指定配達時刻に事務室前で待っていると一番確実である。

\*\* オリックス・レントテック(株) <http://www.orixrentec.co.jp/>等の会社では各種計測器、分析機器等のレンタルを行っている。

た場合は必ず標準的なセットアップに戻し、実験に支障がないことを確認すること。時間内に出来なかった時は次のグループの実験が軌道に乗るまで面倒を見ること。

PF より借り出した物品は元の場所に返却すること。借りた人と返す人が異なると、所定外の場所に返却されたり、放置される場合があるので、出来るだけ借り出した人が返却すること。ステーション担当者から借用したものはステーションに放置せずに直接返却すること。実験の終了が休日になる場合は予め相談すること。

## 2.6 実験終了後

実験終了後、所属機関へ戻ってデータの解析、解釈が行われるが、データの異常等に気付いたときは連絡すること。

実験の結果として報文や学位論文が刊行された場合は**出版連絡票**（PF のホームページから入力可）と**別刷り**をPF に送付すること。可能であればステーション担当者にも送付されることを希望する。報文には 1.7 節に記した報文の内該当するものを引用して頂くようお願いする。PF では毎年 **Activity Report** を刊行している。これへも成果を投稿すること。

課題の有効期間が切れた場合、または期限内でもそれ以上ビームタイムを必要としない場合は「終了届」を事務室宛提出する。

## 2.7 その他

PF では XAFS 関係の情報を **pfxafs ホームページ** に集めている。また、ここから IXS(International XAFS Society)等関連サイトへアクセスすることが可能である。

<http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/> （日本語）

<http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafse/> （英語）

英語版の内容は海外からのPF 利用者向けに作っており、日本語版と異なる点がある。

また、XAFS 研究者間のコミュニケーションの手段として**メーリングリスト xsj** を開設している。メーリングリストへの登録方法等は上記 pfxafs ホームページで説明してある。

XAFS に関心はあるが未だ実験をしたことのない方、実験はしたが問題を抱えている方々の相談にのる相談室として **XAFS 相談室** を開設している。XAFS に関連することであれば、実験・解析等のジャンルを問わない。回答には日本国内の XAFS 利用研究者（複数）が当たる。利用方法については上記 pfxafs ホームページを参照のこと。

PF 及び KEK のホームページの URL は

(PF) <http://pfwww.kek.jp/indexj.html> （日本語）

<http://pfwww.kek.jp/index.html> （英語）

(KEK) <http://www.kek.jp/index-j.html> （日本語）

<http://www.kek.jp/index.html> （英語）

## 第3節 放射線防護・安全

P F の実験ホール内は放射線管理区域の一般管理区域に指定されており、空間線量率は  $20\mu\text{Sv/hr}$  以下に抑えられている。入射時や  $3\text{GeV}$  運転時に  $20\mu\text{Sv/hr}$  を越える恐れのある場所は（入射時、 $3\text{GeV}$  運転時）立入禁止指定されている。従ってルールを守って実験を行っている限りにおいて被曝の恐れは極めて小さい。放射線事故が発生すると、長期の運転停止を余儀なくされるので、一人一人の実験者が注意する必要がある。

放射線以外にも、化学安全、電気安全、ガスの利用等安全に関しては守るべきルールがある。一般の実験室で起こった事故と比較して、放射線管理区域内での事故は大きな社会的影響を与えるので、注意が必要である。

### 3.1 インターロックシステム

各ビームラインには実験者の放射線防護、ビームラインの保護などを目的としたインターロックシステムが設置されている。ユーザーはハッチのそばにあるステーションコントローラー、ハッチ内のハッチ退室制御装置を操作してハッチ扉やビームシャッターの開閉を行う。

ステーションコントローラーは製作時期によって彫刻パネル式のもの(BL-10B、12C)、液晶表示式のもの(BL-7C、9A)がある。使用する鍵は前者では二本(MAINとAUX)、後者ではOPCの一本のみである。操作は基本的に同一である。液晶表示式の場合は一定以上の時間が経過すると液晶表示が消えるが、液晶パネルに軽く触れると再び表示される。



図 3.1.1 インターロック外観。ハッチ内に退室制御装置がある。

### 3.2 ハッチ扉の開閉

#### 3.2.1 ハッチ扉を開ける

BL-10B、12C

1. ステーションコントローラーのMAINキーが「READY」側になっていない時は右に回してREADYにする。
2. SHUTTER (DSS、下流シャッター) がCLOSEであることをLEDで確認する。CLOSEでない場合はSHUTTER CLOSEのボタンを押して閉じる。
3. AUXキーがステーションコントローラーにさしてある場合はSTN-BYにして抜く。
4. AUXキーをハッチ扉の鍵穴に入れ、右に  $90^\circ$  回すと約10秒間解錠状態となるのでドアノブを回し、扉を引いて開ける。

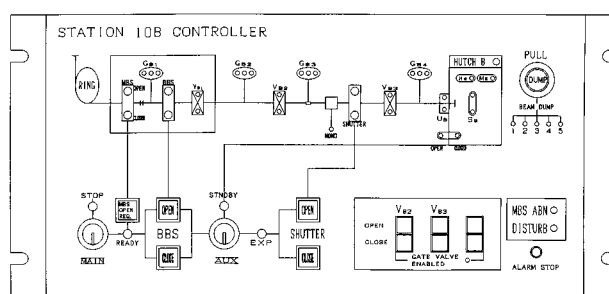


図 3.1.2 BL-10B のステーションコントローラーパネル図。

## BL-7C、9A

1. SHUTTER (DSS、下流シャッター) が CLOSE であることを確認する。CLOSE で無い場合は SHUTTER CLOSE のボタンを押して閉じる。
2. OPC キーがステーションコントローラーにさしてある場合は READY にして抜く。
3. OPC キーをハッチ扉の鍵穴に入れ、右に 90° 回すと約 10 秒間解錠状態となるのでドアノブを回し、扉を引いて開ける。

### 3.2.2 ハッチ扉を閉める

#### BL-10B、12C

1. ハッチ内に人が居ないことを確認した後、ハッチ内のハッチ退室制御装置の「退室」ボタンを押す(ブザーと回転灯が動作する)。
2. 退室してハッチの扉を閉め、ブザーが停止し、ハッチ状態表示盤の EXITING HUTCH の点滅が終わったら、AUX キーを左に回して抜く。
3. ハッチ外壁に取り付けてあるハッチ状態表示盤の「HUTCH CLOSED」の点灯を確認する。点灯していない時は 1 からやり直す。
4. AUX キーをステーションコントローラーに戻す。



図 3.2.1 退室制御装置

#### BL-7C、9A

1. ハッチ内に人が居ないことを確認した後、ハッチ内のハッチ退室制御装置の「退室」ボタンを押す(ブザーと回転灯が動作する)。
2. 退出してハッチの扉を閉め、ブザーが停止し、ハッチ状態表示盤の EXITING HUTCH の点滅が終わったら、OPC キーを左に回して抜く。
3. ハッチ外壁に取り付けてあるハッチ状態表示盤の「HUTCH CLOSED」の点灯を確認する。点灯していない時は 1 からやり直す。
4. OPC キーをステーションコントローラーに戻す。

### 3.2.3 搬入扉を開閉する

実験装置の搬出入のためにハッチの搬入扉を開ける必要がある時はステーション担当者または運転当番に連絡する。この時、事故を防ぐためインターロックの鍵を運転当番が回収する。

搬入扉を閉め、放射光を利用可能とするためにはステーション担当者による安全確認が必要である。従って、搬入扉を開けることは 24 時間可能であるが、搬入扉を閉めて実験を再開出来る時刻は制限されることに注意が必要である。

## 3.3 ビームシャッターの開閉

### 3.3.1 MBSを開ける

#### BL-10B、12C

ステーションコントローラーの MAIN キーを READY にし、「MBS OPEN REQ」ボタンを押すと約 10 秒程で開く。channel close 時\*や、ビームラインの異常等のためインターロックが MBS を自動的に閉めることはあるが、通常ユーザーが閉めることはない。

\* 入射準備等のためにリングコントロール室からMBSを閉めることをchannel closeと称している。

## BL-7C、9A

ステーションコントローラーの OPC キーを EXP または READY にし、「MBS OPEN REQ」ボタンを押すと約 10 秒程で開く。他は BL-10B、12C と同じ。

### 3.3.2 BBS、DSSを開ける

1. ハッチの扉が閉まっていることを HUTCH CLOSED のランプで確認する。
2. MBS が開いていることを確認する（閉まっていれば開ける）。
3. ステーションコントローラーの AUX キー（液晶表示式では OPC キー）を EXP 側に回す。
4. BBS OPEN のボタンを押す。
5. BBS が開いたことを LED の表示で確認する。
6. SHUTTER OPEN のボタンを押す。
7. DSS が開いたことを LED の表示で確認する。

### 3.3.3 BBS、DSSを閉じる

1. SHUTTER CLOSE ボタンを押す。
2. DSS が閉じたことを LED の表示で確認する。この状態でハッチの扉を開け、ハッチに入ることが出来る。DSS の閉状態を確認出来ないうちにハッチの扉を開けようとしてはならない。このような操作をすると安全確保のためインターロックが働き、ビームを利用できなくなる。この時は運転当番に連絡し処置を依頼する。
3. 更に BBS を閉める時は BBS CLOSE ボタンを押す。
4. BBS が閉じたことを LED の表示で確認する。

## 3.4 その他放射線安全

- ・ ビームラインの真空をリークしてモノクロメーター、ミラー等のビームライン構成要素の調整をする場合はステーション担当者に連絡し、担当者立会いのもとで行う。
- ・ インターロックシステムに異常が生じた場合は速やかに実験ホール運転当番またはステーション担当者に連絡する。
- ・ 赤色のビームダンプ(DUMP)スイッチを引くと全てのビームラインの MBS が閉じ、ビームも落とされる。従って操作は緊急時のみに行い、誤って動作させない様注意する。
- ・ 所定の時間（10 分程度）以上 DSS を閉じた状態が続くと、BBS が自動的に閉じられる。
- ・ 密封放射線源を実験に用いるときは、事前にステーション担当者、放射線科学センターと打ち合わせ、所定の手続きをとることが必要である。法的には RI とみなされないチェックソースも機構内では RI と同様に扱われ、無断で持ち込むことは出来ない。また、所定の手続きを経ることによって機構が所有する密封線源を使用することも出来る。

## 3.5 その他の安全関係事項

ここでは XAFS 実験に関係の深いことのみを記した。その他の安全に関するルールについては「安全ハンドブック」等の資料[2]を参照のこと。

### 3.5.1 安全全般

実験に適した服装、履き物で実験を行うこと。スリッパ、サンダル等は脱げ易く、緊急時に行

動し難い上に怪我の原因となり易い（サンダル履きでハッチの扉に足を挟んで怪我をした例もある）。

「試料・化学薬品持ち込み・使用届」（3.5.3 参照）を**ビームライン使用状況表示板**に掲出し、現場責任者名、不在時の連絡先（携帯電話番号等）等を記述すること。

基本的な心得は企業等\*の場合と同じである。大きな地震があった場合、ラックからの機器類の落下、ラックの転倒、照明器具の落下等が予想される。火災が発生した場合は短時間の内に実験ホール内の視界が失われることも予想される。避難路を予め確認しておくこと。また、ビームライン間の通路、ホール外周の通路は避難路になるので、物品を放置しないこと。

### 3.5.2 電気安全

加速器は高電圧、大電流を使用する装置であり、漏電、感電等は致命的な損傷を与えることもある。また、XAFS 実験においても高電圧機器等を多用している。このため、細心の注意を払って事故を防ぐ必要がある。特に放射線管理区域内で火災が発生すると加速器の運転停止を余儀なくされ、場合に依っては監督官庁の許可が下りるまで運転を再開できなくなる。

実験に必要な電力は指定された**実験盤**（分電盤）\*\*からとり、蛸足配線を行わないこと。配線をつなぎ込むときは実験盤担当者の許可を得ること。ブレーカーに配線を接続する場合は**ブレーカーの電流容量以上の許容電流を持つケーブルで配線**する必要がある（表 3.5.1 参照）。また、各実験盤には**漏電検出器**が付いている。検出電流値 30mA 以上で発報するので、まずリセットを押してみる。機器接続時・電源投入時に発報し、リセット出来ない時はそれらの機器の接続を外し、速やかに運転当番に連絡すること。装置持ち込み時やベークング時には予め絶縁抵抗計を用いて絶縁試験を行い、漏電の無いことを確認すること。また、ブレーカーの容量以上の電流を取ることは出来ない。機器接続前に確認すること。緊急時にはブレーカーを遮断する必要がある。分電盤、実験盤の前に物品を置かないこと。



図 3.5.1 実験盤。写真右隅に付いているのが漏電検出器。

表 3.5.1 ブレーカの電流容量とケーブル太さの関係

| ブレーカーの電流容量 | ケーブル芯線の太さ              |
|------------|------------------------|
| 20 A       | 2 mm <sup>2</sup> 以上   |
| 30 A       | 3.5 mm <sup>2</sup> 以上 |
| 50 A       | 8 mm <sup>2</sup> 以上   |

### 3.5.3 化学安全

持ち込む化学薬品、試料については予め「**試料・化学薬品持ち込み・使用届**」を提出すること。持ち込んだ毒物・劇物は施錠できる薬品庫に保管し、無人で放置しないこと。貸し出せる毒劇物保管用の薬品庫は一つしかない。施錠出来る薬品庫を持ち込むことが望ましい。PF 所有の毒劇物を使用する場合は使用後速やかに毒劇物保管庫へ返却すること。

\* 大学における安全への取り組みでは不十分であるという意味で、企業等と記した。

\*\* 建屋の壁等に付いていて施設部が管理する分電盤を「分電盤」、その下流に設置してビームライン担当者が管理する分電盤を「実験盤」と呼んでいる。

化学実験を行う前に緊急用シャワー、洗眼の場所を確認し、適宜安全メガネ、手袋等を着用すること。廃液を伴う化学実験は化学試料準備室で行い、廃液は所定のポリタンクに回収すること。実験後の試料をゴミ箱に捨てたため発火した例もある。また、某大学では廃液の分別が不適切であったために、廃液処理の職員が命を落としたこともある。

排ガスを伴う実験はドラフト内で行うこと。実験ホール内でCO等のガスを使用する場合は「**特殊(可燃性・毒性・特殊材料)ガス使用ガイドライン**」(PFホームページからアクセス可)に従い、予め「**特殊ガス使用届**」を提出すること。実験ホール内では多くの実験が同時に行われているので、排ガスは無害化後、有害ガス用排気ダクトへ放流する。申請と異なる方法で実験し、オゾンガスが爆発して怪我をした例もある。一歩間違えれば失明というケースであった。

#### 3.5.4 寒剤

液体窒素を扱うときに軍手を使用しないこと。液体窒素がかかると凍傷になる。また、液体窒素汲み出し中はその場を離れないこと。あふれると酸欠警報が発報する。北海道大学で液体窒素による酸欠で死亡した例もある。

液体窒素を床にこぼすと床が破損する。SSDに液体窒素を補充する場合等は直接液体窒素が床にこぼれないように注意すること。

#### 3.5.5 クレーン操作等

PFのクレーンを使用するにはクレーン等安全規則第21条に規定する特別教育修了等の資格を有した上で、予め「**クレーン及び特殊自動車使用願**」を提出して許可を得る必要がある。また玉掛け業務(クレーンに荷を釣る作業等)を行うには玉掛け技能講習修了の資格が必要である。フォークリフトについても同様である。学生が無資格でクレーンを操作して高価な実験用機器を壊し、責任を感じて自ら命を絶った例もある。

繰り返しになるが、放射線管理区域内で事故を起こすと極めて大きな影響をもたらす。また事故の after effect として手続きが煩雑になることもある(誓約書はその例である)。くれぐれもルールを守って安全に実験を行うようお願いする。

## 第4節 モノクロメーター

### 4.1 モノクロ前スリットの調整

モノクロメーター(monochromator)の直前に設置してある四象限スリットをここでは**モノクロ前スリット**と呼ぶ。BL-9A では collimation mirror の前に設置されている。このスリットはモノクロメーターに入射するビームの形を決めるもので入射ビーム中心に合わせて使用する。後述するようにかなり余裕を持って設定されており、BL-7C 以外では実験者が調整をする必要はない。このスリットを動かすとモノクロメーターから下流のセッティングを再調整する必要がある。

BL-7C では集光をしない場合は水平方向の幅を狭く設定している。Sagittal focus を利用する場合は水平方向の広がりを調整する。

モノクロメーターの分光結晶上で、入射X線の当たっている場所と当たっていない場所では熱の流入量が異なる。分光結晶は後述するように間接水冷されているが、僅かに温度勾配が生じ、結晶にも僅かながら歪みが生じる。従って、モノクロメーターに入射する前のビームは実際に利用するビームよりも大きめに整形する方が良い。

このスリットのうち特に上下方向のビーム形状を決める刃はビーム位置モニターとしての機能も果している(図 4.1.1 参照)。従ってこの記録を見るといつどれ位ビームが上下方向に動いたか分かる。この様にビーム位置モニターとしての機能も持っているのでこの**スリットの位置を動かす時にはその記録(時刻、リングの蓄積電流値、動かす前後のマイクロメーターヘッドの読み)を log book につけること**。記録時は上、下、BL6 側、BL8 側等の名称を使い、左右等の不鮮明な表現をしないこと。操作するときには二枚のスリットの刃をぶつけないようモノクロメーター直前の蛍光板を観察しながら動かす。

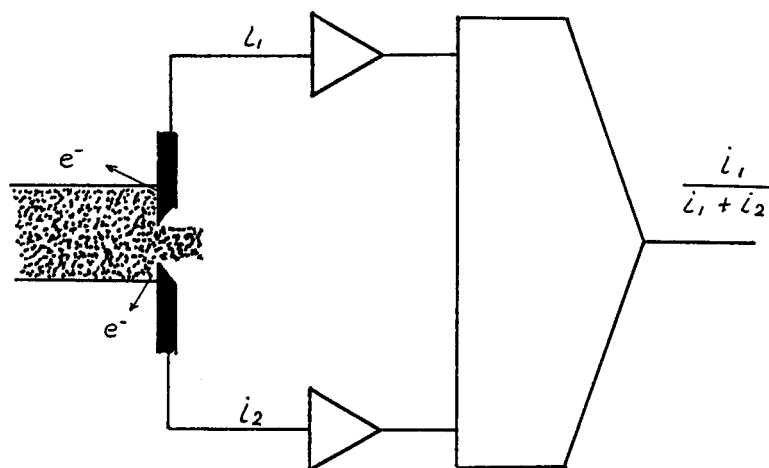


図 4.1.1 スリットを用いたビーム位置モニター

このスリットの位置が正しいか否かは以下の方法のどちらかによって簡単に点検できる。

- (1) ビーム位置モニターの読みが log book に記されている当該期の運転開始時の値と比較して大きくずれている場合は調整が必要である。この値はモノクロメーターのそばにあるデジタルパネルメーターに表示されている。またこの値はペンレコーダーに記録されているのでいつからビーム位置が変動したかを知る事が出来る。モニターの感度はステーションによって異なるが、 $\pm 0.2\text{mm}$  位の間に入っている時は一般にはそのままにしておいた方がよい(スリットの幅によっても変化するし、スリットの軸も熱膨張する)。但し、表示される値はス



リットの開口に依存するので、同一条件下で比較すること。

- (2) モノクロメーターとスリットの間に蛍光板を挿入してビームの位置、形状を観測できる場所があるのでここでスリットの刃を上下方向にやや開いてビームの観察をする。蛍光板はステンレス板の裏側に貼ってあり、ビームはステンレス板によって吸収された後に蛍光板に当たるのでビームの芯（強度が高い、エネルギーが高い成分が多い）の部分が観測できる。その状態から上下を均等に切る様にスリットの刃を動かせば良い。

## 4.2 X線光学の基礎

結晶に入射したX線は Bragg の式(4.2.1)に従って回折される。

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (4.2.1)$$

ここで  $d$  は格子面間隔、 $\theta$  は Bragg 角、 $\lambda$  は X 線の波長である。これは結晶内で 1 回だけの散乱波の干渉を考えたものであり、結晶構造解析等の場合には十分に良い近似であるが、モノクロメーター結晶の様に大きな完全に近い結晶の場合は必ずしも十分に良い近似といえない。例えば、この Bragg の式で高次光も同時に回折されることは理解できるがいわゆる detuning によって高次光が取り除けることは説明できない[3]。

モノクロメーター内での挙動を説明するためには散乱波の多数回（無限回）の干渉を考える必要がある（動力的回折理論、dynamical theory）。この場合、吸収が無い対称反射という条件では回折強度曲線の中心は上記の  $\theta$  から  $\theta_0$  だけずれる。

$$\theta_0 = (\theta + \epsilon) \quad (4.2.2)$$

ここで  $r_e = e^2/(mc^2)$ 、 $V$  は単位格子の体積、 $F_{or}$  は結晶構造因子である。高次光の波長が  $\lambda_n = \lambda_1/n$  であることを思い起こすと、回折強度曲線の中心が回折の次数によって変わることが理解できる。またここでは式を示さないが、高次光の回折強度曲線の幅は粗い近似ではやはり  $n^{-2}$  で減少する。図 4.2.1 に原理図を示す様に  $\epsilon$  だけ平行度をずらした 2 枚の結晶の基本波は影の部分だけ重なるが、高次光は重ならない。このようにして高次光の影響を抑えることが出来る。ちなみに Si(111) 面の  $1.54 \text{ \AA}$  (8keV) の X 線に対する回折強度曲線 (rocking curve) の幅 ( $\omega_s$ ) は 7.4 秒である。1 秒は約  $4.8 \times 10^{-6} \text{ rad}$  (1 m 先で  $4.8 \mu\text{m}$  の偏角) であることを思うと、小さな角度であることが理

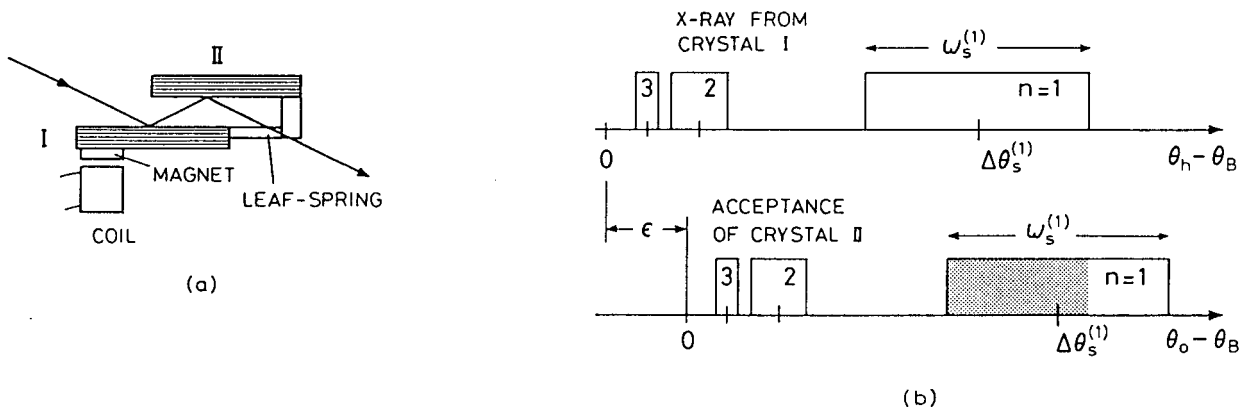


図 4.2.1 An off-set harmonics-rejection monochromator. (a) Geometry of the monochromator. Actually the magnet and the coil are replaced by a PZT and a stepping motor. (b) The principle of harmonics rejection. Perfect crystal reflection curves for the fundamental ( $n=1$ ) and the harmonics ( $n=2,3$ ) are approximated by rectangular boxes.  $\epsilon$ : off-set or misalignment angle. The shaded area represents delivered X-rays (Hart and Rodrigues 1978). 文献 3 より。

解できよう。

### 4.3 二結晶モノクロメーター

X線用のモノクロメーターとして最も単純なものは一結晶モノクロメーターであるが、この場合はモノクロメーター結晶と試料、検出器を $\theta$ - $2\theta$ 駆動しなければならない。放射光を光源とする XAFS 実験の場合は装置も大きくなり、また光源の偏光特性を生かそうとすると水平軸の $\theta$ - $2\theta$ ゴニオメーターが必要となり、実用的でない。このため放射光を単色化してX線吸収スペクトルを測定する場合は一般に二結晶モノクロメーター(double crystal monochromator)が用いられる。

二結晶モノクロメーターの特徴は

1. 単色化されたビームの出射方向が一定である。このため短時間にX線のエネルギーを変えられる。
2. 回折強度曲線の裾が弱くなる。
3. detuning によって高次光を除去できる。

等があげられ、NSLS の四結晶分光器[4]や分散型 XAFS 用の分光器[5]を除いて殆ど世界中全ての XAFS 用のビームラインで二結晶モノクロメーターを採用している。

二結晶モノクロメーターと呼ばれるものもチャンネルカットモノクロメーター(channel-cut monochromator)と狭義の二結晶モノクロメーターに大別される。前者は一つの結晶の中に溝を切って二回の反射を実現するものであり、BL-10B で使われている。この特徴は 結晶格子面の平行度は原理的に確保されていて、掃引中に変化しない、取扱いが簡単という反面、detune 出来ない\*、出射光の高さが Bragg 角によって変化する、幾何学的に低エネルギー側の限界が決まる、といった難点もある。BL-7C、9A、12C では出射ビームの高さ、方向を一定にするため後者の意味での二結晶モノクロメーターを採用した。

### 4.4 チャンネルカットモノクロメーター

[BL-10B]

BL-10B では通常 Si(311)チャンネルカットモノクロメーター(channel-cut monochromator)を使用している。BL-10B で Si(111)を使用する場合はチャンネルカットモノクロメーターと同様に配置した二結晶モノクロメーターを用いている。この方式では二枚の結晶の間隔が固定されているので、ブラッグ角を $\theta$ 、結晶表面の間隔を $D$ とすると出射ビーム高 $h$ は

$$h = 2D \cos \theta \quad (4.4.1)$$

に従って変化する。BL-10B ではこの出射ビーム高の変化に追従するようにハッチ内の電動昇降ステージを動かし、試料上のビーム位置が一定になるように制御している。Si(311)チャンネル

カット結晶の場合、 $D = 9.5$  mm 程度であり、その場合のビーム高の変

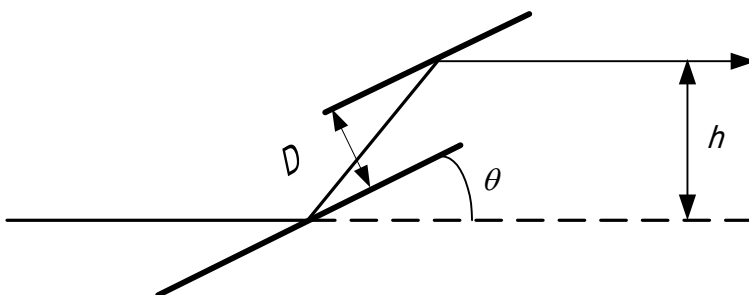


図 4.4.1 channel-cut monochromator での光路

\* 溝部に更にスリットを加工し、チャンネルカットでありながらdetuneを可能としている例もある。

化を表 4.4.1 に示す。

表 4.4.1 出射ビーム高の変化

| $\theta$ | $h/\text{mm}$ |
|----------|---------------|
| 6        | 18.90         |
| 10       | 18.71         |
| 15       | 18.35         |
| 20       | 17.85         |
| 25       | 17.22         |
| 30       | 16.45         |
| 35       | 15.56         |
| 40       | 14.55         |

#### 4.5 二結晶モノクロメーターの構造

二結晶モノクロメーター(double crystal monochromator)では出射ビームの高さを一定に保つために  $\theta$  の変化と同時に二枚の結晶の光軸に平行な方向の距離( $x$ )を次の式に従って変化させている。

$$x = h / \tan(2\theta) \quad (4.5.1)$$

ここで  $\theta$  は Bragg 角、 $h$  は入射ビームと出射ビームの高さの差(水平軸の場合)であり、PF では通常 25 mm を採用している。

この条件を実現する方法としては  $\theta$  とともに  $x$  を独立に制御する方法、 $\theta$  と  $x$  が自動的に変化するようにメカを工夫する方法の二通りがある。前者は SSRL の JUMBO や PF の BL-11B、10C、14A 等で用いられている[6]。JUMBO 型では超高真空に適した装置を作りやすく、自由度が大きいので結晶の熱膨張をキャンセルするような動きも出来る反面、二結晶が衝突したり、うっかりすると回折光を見失ったりしがちである。

これに対して機械的に二つの結晶をリンクして(4.5.1)式の動きを実現する方法もある。これにもいくつかの方法があるが、一つはボールネジによる送りとガイドを組み合わせた方式[7]、もう一つはフランスの LURE で開発された方式で一結晶の回転にともなって他結晶が特殊な形状に切り出したガイドの上を動く方式である[8]。PF の XAFS 実験用ステーションでは後者をベースにしてモノクロメーターを製作した[9]。

BL-7C で使用しているモノクロメーター内部の側面図を図 4.5.1 に示す。第二結晶表面はモノクロメーターの回転主軸上にあり\*、第一結晶は  $x$ 、 $y$  ステージ上にあり回転にともなって二つのガイドに沿って動く。 $\theta$  の可動範囲には表 4.5.1 に示す制約がある。第一結晶は液体のインジウム・ガリウム合金を介して水冷された銅ブロックに貼付けられ、ビームが当たったときの温度上昇は 1 度以内に抑えられている。第二結晶との平行度 ( $\Delta\theta_1$ ) はパルスモーター等で制御でき、第一結晶に関してはそのアフリ(光軸周りの回転、 $\Phi_1$ )、第二結晶との面間距離 ( $D_1$ )、また第二結晶についてはそのアフリ ( $\Phi_2$ ) 及び結晶のサジタル方向の曲げ ( $B(\text{BL6})$ 、 $B(\text{BL8})$ )、結晶

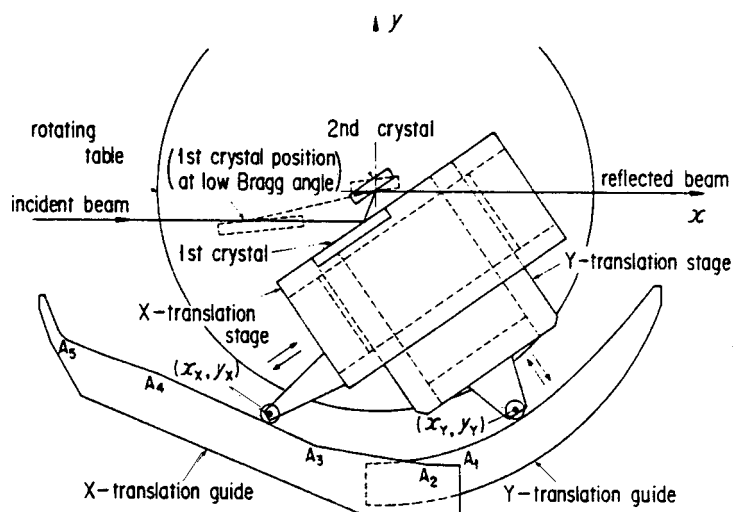


図 4.5.1 モノクロメーターの機構(文献 9 より)

A mechanism to keep the exit-beam height constant. The  $x$  and  $y$  axes are taken on the reflected beam from the second crystal and perpendicular to it, respectively, by choosing the position of the rotation axis as the origin.

\* BL-12Cの分光器では第一結晶が回転中心にあり、ビームは第一結晶によって斜め下方に振り下げられる構造となっている。

の面内での回転 (ROT) について DC モーターが付いており外部から制御できる。また  $\Delta\theta_1$ 、ROT については piezo 素子も付いており、微調整が出来る。各ビームラインに設置された二結晶分光器の制御の自由度と機構を表 4.5.2 に示す。モノクロメーターの性能に関しては文献 10 を参照して頂きたい。BL-9A、12C で使用している二結晶分光器も同様の原理である。

表 4.5.1 各ビームラインに設置された二結晶分光器の  $\theta$  の調整範囲

| ビームライン | 出射光軸を一定にする範囲                        | 出射できる範囲                             |
|--------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| BL-7C  | $5^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ | 同左                                  |
| BL-9A  | $5^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ | 同左                                  |
| BL-12C | $8^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ | $7^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ |

表 4.5.2 モノクロメーターの自由度と制御機構

| 軸名称              | 動き            | BL-7C       | BL-9A       | BL-12C      |
|------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| $\Delta\theta_1$ | 二結晶の平行性       | パルスモーター、PZT | パルスモーター、PZT | DC モーター、PZT |
| 1                | 第一結晶のアフリ      | DC モーター     | DC モーター     | DC モーター     |
| D1               | 二結晶の間隔        | DC モーター     | DC モーター     | DC モーター     |
| 2                | 第二結晶のアフリ      | DC モーター     | DC モーター     | なし          |
| ROT              | 第二結晶の面内回転     | DC モーター、PZT | なし          | なし          |
| B(BL6)           | 結晶の弯曲(BL-6 側) | DC モーター     | なし          | なし          |
| B(BL8)           | 結晶の弯曲(BL-8 側) | DC モーター     | なし          | なし          |

#### 4.6 sagittal focusing

[BL-7C]

Sagittal focusing は BL-7C で採用している集光方法である。図 4.6.1 に示すように回転楕円体面に沿って分光結晶を曲げれば 2 次元的に X 線を収束する事が出来る。詳細は文献 11 を参照して頂くとしてこの場合の sagittal (サジタル) 方向の半径  $R_s$  と meridional 方向の半径  $R_m$  は以下のように表わされる。

$$\tan \theta = [(F_1 - F_2)/(F_1 + F_2)] \tan \alpha \quad (4.6.1)$$

$$R_m = F_1 / \sin(\alpha + \theta) \quad (4.6.2)$$

$$R_s = F_1 \sin(\alpha - \theta) \quad (4.6.3)$$

この式から見ても分かるように  $R_m$ 、 $R_s$  とともに  $\alpha$  の関数となるが、結晶を弯曲して回転楕円体面を作ることには出来ず、 $R_m = F_1$  のケースのみ実現している。この場合の収束条件は  $F_1:F_2 = 3:1$  であり、従って水平方向の像の倍率は 1/3 に、水平面内の角度発散は 3 倍になる。また式から明かな様に  $F_1$  が大きくなるほど (光源から遠ざかるほど)、 $\theta$  が大きくなる程 (エネルギーが下がるほど)  $R_s$  は大きくなり、実現が容易になる。この辺りが光源から光学素子までの距離が大きくなる第三世代 X 線リングで sagittal focus が多用されている理由であろう。但し、光源からの距離が大きくなるほど大きな結晶が必要となる ( $4\text{mrad} \times 16.3\text{m} = 65.2\text{mm}$ )。また  $\theta$  を大きくするためには格子面間隔の小さな結晶面を用いなければならず、必然的に回折強度曲線の幅が小さくなり、種々の技術的困難

表 4.6.1 各 Bragg 角に対するサジタル半径

| $\theta$ /deg | $E/\text{eV}$ | $R_s/\text{m}$ |
|---------------|---------------|----------------|
| 30.0          | 3954.2        | 3.90           |
| 28.0          | 4211.4        | 3.68           |
| 26.0          | 4510.1        | 3.45           |
| 24.0          | 4860.9        | 3.22           |
| 22.0          | 5277.8        | 2.98           |
| 20.0          | 5780.7        | 2.73           |
| 18.0          | 6398.1        | 2.47           |
| 16.0          | 7172.9        | 2.21           |
| 14.0          | 8172.5        | 1.95           |
| 12.0          | 9509.4        | 1.68           |
| 10.0          | 11385.7       | 1.40           |
| 9.0           | 12638.6       | 1.27           |
| 8.0           | 14206.1       | 1.13           |
| 7.0           | 16223.2       | 0.99           |
| 6.0           | 18914.6       | 0.85           |
| 5.0           | 22684.8       | 0.71           |

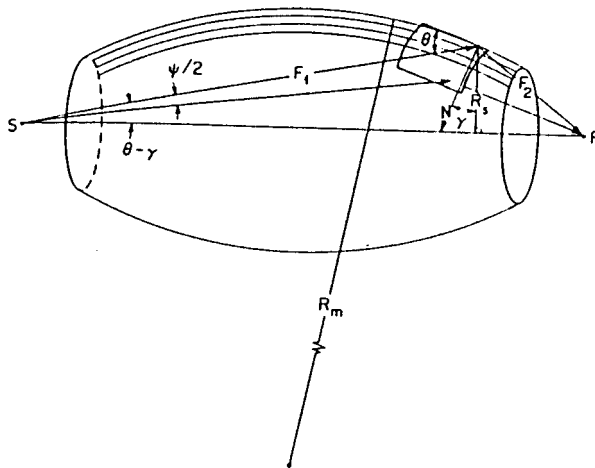


図 4.6.1 (文献 11 より) Geometry of a double curved surface for near ideal focusing of photons by Bragg scattering. A singly curved surface approximation is made with a cylindrical bend to the radius  $N$ .

が生じて来る。

薄い平板結晶を sagittal 方向に弯曲した場合、meridional 方向にも弯曲が生じる。これを防ぐために BL-7C では図 4.6.2 に示すようにリブが付いた菱形結晶の対角線を固定し、頂点を押すことによって弯曲させている。このため、実際に得られるフォーカスの大きさは光源の 1/3 より大きく、このリブの幅で決まってくる。

BL-7C の場合は  $F_1 = 16.3\text{m}$ 、 $F_2 = 5.4\text{m}$  であり、Si(111)面を用いた場合、各 Bragg 角に対して表 4.6.1 に示す半径になる。実用エネルギー域で如何に小さな半径になっているかご理解頂けよう。通常使用している菱型の結晶は  $\theta = 9^\circ$  で割れたことがあるため現在はここをリミットとしている。

Sagittal focus 式の本ノクロメーターは広い水平アクセプタンスを持っていて、幾何学的なビームライン配置も比較的容易で、且つ比較的安価に大強度のビームランを建設出来るという特徴を有し、BL-7C で採用している(旧 BL-6B でも採用した)。一方で、sagittal 集光の半径は使用する X 線のエネルギーの関数となり、また、弯曲軸と光軸の平行性をきちんと調整しないとエネルギー分解能の劣化につながるため[12]、調整に習熟を要することが難点である。使用する X 線のエネルギーに応じて sagittal 半径を制御する dynamic focus 方式もテストしたが、sagittal 半径を変えた時に二結晶の平行性も変化し、再調整が必要となるため共同利用には採用しなかった。

## 4.7 制御系

主軸の回転 ( $\theta_0$ ) は 5 相パルスモーター\* (500pulse/rot) の動きを第一のウォームで 1/144、第二のウォームで 1/180 に減速している。このため 1 パルス当りの主軸の送り角は  $360^\circ \times 1/500 \times 1/144 \times 1/180 = 1/36000^\circ = 0.1''$  になる。このモーターへはパルスモーターコントローラー (ツジ電子 PM4C-05) から制御パルスが送られる (CW で高角)。主軸の動きは  $0.0001^\circ$  読みのインクリメンタル式ロータリーエンコーダー (Heidenhain ROD-800 + VRZ460 または ND261) でその角度を読みとることが出来る。このエンコーダーで測定しているのは初期設定からの変化分であって、絶対角ではないので実験開始前に角度の較正を行う必要がある。BL-10B ではパルスモーターコントローラーにツジ電子 IPM2C-01 を使用し、ロータリーエンコーダーはない。

$\Delta\theta_1$  はやはり 5 相パルスモーター (約  $0.1''/\text{p}$ 、BL-12C では DC モーター駆動) とピエゾ素子で駆動される。ピエゾ素子を用いた時の可変範囲はパルスモーターを用いた時よりも狭いが、滑

\* 英語では pulse motor ではなく stepping motor と言う。

らかに連続的に変化させる事が出来る。通常はピエゾ素子で調整出来る範囲内にある。BL-10B では二結晶分光器を取り付けた時のみ DC モーターを用いて $\Delta\theta_1$ を調整している。

$\Phi 1$ 、 $\Phi 2$ 、D1、B(BL6)、B(BL8)、ROT は DC モーターコントローラー（ツジ電子 DM3C-01 等）で制御され、各々の軸に付いたポテンシオメーターの信号から位置を読みとることが出来る。

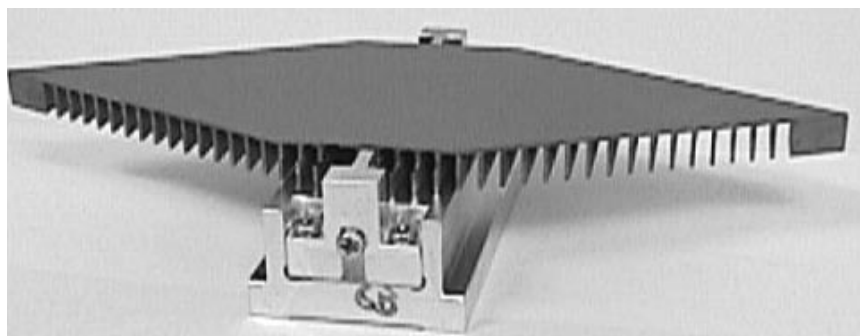


図 4.6.2 sagittal focus 用分光結晶。Anticlastic bending を防ぐため結晶にリブが付いている。X 線は図の上面で回折される。

#### 4.7.1 パルスモーターコントローラー（ツジ電子 PM4C-05）

4 系統のパルスモータードライバーの制御機能、パルス計数機能を持つ。各 SW の機能を以下に示す。

1. REM/LOC: Remote/Local の切り替え。XAFS 測定中は Remote、手動操作中は Local に設定。
2. CONDITION: 使用禁止。各駆動軸のパラメータ設定に用いる。
3. CH SELECT: 駆動軸の選択。点灯したチャンネルが駆動する。複数点灯している時はそれらのチャンネルが同時に駆動する。
4. PRESET: 使用禁止。カウント数のプリセットに用いる。
5. START: Local モードでパルス送りスタート。
6. STOP: パルス送り停止。Remote モードでも有効。
7. JOG: Local モードでインテグレーション動作時に使用。
8. INDEX モード切替 SW 及び表示: 絶対位置移動(ABS)、相対位置移動(REL)、原点移動(HP)、連続パルス出力 (SCAN) の切替。SCAN では無点灯。絶対位置移動では目的地のパルス数を、相対位置移動では移動量のパルス数 (CW 方向が正、CCW 方向が負) を当該チャンネルの SET DATA サムホイール SW で設定する。
9. SPEED 選択及び表示: High、Middle、Low のスピード切替。



図 4.7.1 PM4C-05

#### 4.7.2 パルスモーターコントローラー（ツジ電子 IPM2C-01）

[BL-10B]

2 系統のパルスモータードライバーの制御機能、パルス計数機能を持つ。各 SW の機能を以下に示す。

1. REMOTE/LOCAL: XAFS 測定中は REMOTE、手動操作中は LOCAL に設定する。
2. A/A+B/B: 駆動するチャンネルの選択。A はステージ、B はモノクロメータ主軸、A+B は双方。
3. SS/SCAN/INDEX: SS は single step。SCAN は START を押してから STOP を押すまで連続駆動。INDEX はサムホイール SW で設定したところまで駆動。
4. CW/CCW: モーターの回転方向の設定。
5. START: スタート
6. STOP: ストップ



図 4.7.2 IPM2C-01

この時代は-の付いたサムホイール SW を入手出来なかったため、パルス数は 0 ~ 9999999 の範囲しか表示できない。

#### 4.7.3 ロータリーエンコーダー (Heidenhain ROD800+VRZ460/ND261)

モノクロメーターの Bragg 角の計測、表示を行っている。但し、絶対角度ではなく、設定値からの相対角度である。

カウンターに数値をロードするときはテンキーで数値を設定し、ENT を押す。設定可能な分解能は 0.0001° である。誤ってカウンターをリセットしないように注意すること。

次のような症状が出るときはトラブルであるので 発生時刻、 症状が出る前の操作、 症状、 カウンターの数値を LOG BOOK に記入した上で、電源を切り (SWは背面) 再投入しカウンターに数値をロードする。

1. カウンターの数値が点滅する。
2. エラー表示が出る。但し、ND261 で出る Error 03 は PC との通信不成立に依るもので、CL を押すことによって解除出来る。

#### 4.7.4 DCモーターコントローラー (ツジ電子 DM3C-01)

[BL-7C、9A]

DC モーターを駆動するとともに、ポテンシオメーターの位置を読む。またリミット SW が動作した時は動作を停止する。BL-7C の B(BL6)、B(BL8)、ROT についてはポテンシオの読みを入力とし、ウインドコンパレーターを用いてリミットを働かせている。



図 4.7.3 DM3C-01

1. DISABLE モードではモーターは動かない。
2. INCH モードでは CW または CCW の SW を押している間のみ動く。
3. CONT モードでは CW または CCW の SW を押すと STOP SW を押すまで動く。このモードは危険なので慣れない人は使わないこと。
4. 動作後は必ず DISABLE モードに戻しておくこと。

#### 4.7.5 ピエゾ素子用電源

$\Delta\theta_1$  制御用には PHYSIK P-862 (BL-7C、12C)、同 E-111 他 (BL-9A) を使用している。この他に BL-7C では sagittal focus 用結晶の面内回転調整用に同 P-263 を使用している。

##### $\Delta\theta_1$ 制御

P-862、E-111 はピエゾ素子の伸びを歪みゲージで計測し、一定の長さに保つようにフィードバックを掛けている。通常、VC/EC は EC(Expansion constant)、VOLTS/MICRONS は MICRONS に設定する。DC-LEVEL と書かれたつまみで PZT 素子に印加する電圧を制御する。

Tune optimize(第 9.9 節参照)を使用するときは ANALOG IN に PC の DAC 出力を接続する。

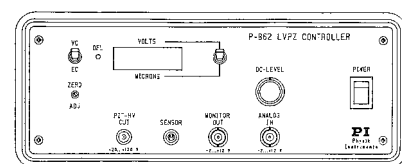


図 4.7.4 ピエゾ素子制御用電源 P-862。BL-9A は異なる型を使用している。

##### 面内回転制御

P-263 にフィードバック回路は無いので、調整後ドリフトする事があるので注意すること。

1. 出力電圧の制御は下側の該当するチャンネルのポテンシオメーターのつまみで行う。
2. 出力電圧の読み取りは上のロータリー SW でチャンネルを選択して読む。
3. 左の LEMO コネクタは出力用、下の BNC コネクタは信号入力用である。
4. 各チャンネルは次の様に接続されている。 A:未使用、 B: ROT、 C: 未使用

## 4.8 調整法

ここでは結晶の交換には触れず、ユーザーの誤った調整や sagittal focus の利用等によって狂ったアラインメントを正しく直すことに重点を置いて記す。

### 4.8.1 回折像の確認

モノクロメーター上流のスリットの調整については 4.1 節参照のこと。

通常は回折像を見失うことはないはずであるが、 $\Delta\theta_1$  を誤操作した場合等は回折像を見つけることから始めなければならない。以下の二段落は BL-10B 以外に適用される。なお、ここではハッチ内の電動昇降ステージの高さは適切に調整されていることを前提条件とする。

まず、誤操作をしても元に戻せるように、パルスモーターコントローラーの値、 piezo 電圧コントローラーの値を log book に記録する。通常は  $\Delta\theta_1$  が大きくずれていることは無いはずであるので、まず piezo 素子コントローラーを用いて  $I_0$  の強度が最大になるように調整する。この時、X 線のエネルギーは 9keV 前後が調整し易い。

上記の方法でビームが見つからない場合は、モノクロメーター下流の蛍光板を挿入して単色ビームの強度が最大となる様に piezo 素子を用いて二結晶の平行度 ( $\Delta\theta_1$ ) を調節する。これで回折 X 線ビームが見つからない時は、BL-7C、9A では次にパルスモーターコントローラーの操作モード切り替えスイッチを押してを LOCAL とし CH B のみを押して点灯した状態にし、SPEED=Low、RUN MODE = REL で緑色のシーソースイッチを上か下へ倒して  $\Delta\theta_1$  を変えて強度が最大となる場所を探す。この操作は二人で行うか、一人で行うときはモニターテレビを用いて行う。正しい回折は Bragg 角  $\theta_0$  を変えても消えないが、他の面による回折は少し  $\theta_0$  を変えると消えるので区別できる。

BL-10B の場合は通常は  $\Delta\theta$  を調整する必要はないが、Si(111)二結晶分光器を利用する場合には必要になる。ハードウェアが他のステーションと異なり、DC モーターを用いて調整する。

回折 X 線ビームが見つかったら、 $I_0$  用電離箱前スリットの上流側にリナグラフを貼り、ビーム位置を確認する。この像の位置を参考に  $I_0$  が最大になるように、電動昇降ステージの高さを合わせる。この時は  $I_0$  用電離箱前スリットは鉛直方向 1mm 程度、水平方向は最大の開口とする。 $\Delta\theta_1$  の調整と電動昇降ステージの高さ調整を繰り返し、最適な条件に調整する。

### 4.8.2 非収束光学系

#### ルール

- ・日時、調整前後のパルスモーター、ポテンシヨの読み、スリット位置を全て log book に記録すること。
- ・ BL-12C、9A では  $\Delta\theta$  の調整以外は行わないこと。

Sagittal 集光を使用しない場合は二結晶の平行性の調整が重要である。Bragg 角方向にずれていると強度を失うし、光軸回りにずれていると Bragg 角を変えた時にビームが水平方向に移動する。BL-10B で Si(311)面を使用している場合はこれらが狂う要因が無いので、以下の内 1~3 の調整は必要ない。モノクロメーターの調整手順を示すと

1. 二結晶の平行度 ( $\Delta\theta_1$ ) を合わせ、最大強度を探す (4.8.1 参照)。
2. モノクロメーター上流のスリットの値を log book に記録した上で、スリットを光軸中心部に 1mm 角程度に絞る。
3. ハッチ内の  $I_0$  前スリットを除き、試料位置付近に蛍光板 (ハッチ内の工具箱引き出しに常備、暗所保存のこと) を取り付け、 $\theta$  を変えてもビームが水平面内で動かないように第二結晶のアフリ ( $\Phi 2$ ) を調節する。蛍光板は TV カメラを介して見る。この動きは低角側で小さく、高



角側で大きくなる。

4. ビームと光学ベンチが平行になるようにベンチの位置を調整する（光学ベンチの上下流にある水平調整用のネジを利用）。これは I 用電離箱の入り口側にリナグラフを貼り、光学ベンチの上流側と下流側で露光して位置の確認をすれば良い。BL-7C、10B では完全に非集光であるので容易にずれが分かる。BL-9A、12C ではミラーによる集光の効果が出るため、大きくずれない限り余り気にしない方が良い。
5. このビームの位置にハッチ内のスリット位置を合わせる。スリット位置は SLIT CONTROLLER で調整できる。必要に応じてステージの高さも調整する。スリットの高さを変えるとビームが電離箱の中心から外れることがあるので、ステージの高さを調整すること。
6. 電離箱をセットして、再度最大強度になるように  $\Delta\theta_1$  を調節する。
7. 必要に応じて  $\Delta\theta_1$  を調節して高次光を抑える(detune)。余り小さな detune では二結晶の平行度の変化によって高次光の割合が変化するし、余り大きく detune すると強度が減少する上に高次光の割合も増大する。通常  $I_0$  の強度が最大強度を得る様に調整した時の 60%程度になるよう調整する。どのエネルギー域で detune が必要かはビームライン光学系、試料の濃度・厚さにも依存する。後述の各ビームラインに関する記述を参考にすること。

#### 4.8.3 sagittal収束光学系

[BL-7C]

##### ルール

- ・日時、調整前後のパルスモーター、ポテンショの読み、スリット位置を全て log book に記録すること。
- ・実験終了後は 4.8.2 の方法で非収束光学系が正しく調整されていることを確認すること。

4.8.2 節と重複する部分の記述は簡略にしてあるので、そちらも参考にすること。

1. モノクロ前スリットを水平方向に開く。
2. Bragg 角( $\theta$ )を掃引するとフォーカスが変わるので、測定範囲内で最大強度を得られるように調整する。通常は吸収端から 300 ~ 500eV 程度高いエネルギー域にモノクロメーターを設定し、best focus が得られるよう調整する。
3. ハッチ内のスリットを除き、試料位置付近に蛍光板（ハッチ内の工具箱引き出しに常備、暗所保存のこと）を取り付ける。試料位置でのフォーカス形状を見ながら、最小のスポットサイズになるように B(BL6)、B(BL8)を均等に動かす。蛍光板は TV カメラを介して見る。
4. 結晶の全面で同じ Bragg 条件を満たす様に第二結晶の面内回転(ROT)を調節する\*。実際上は蛍光板の代わりに電離箱を置いて最大強度が得られるように  $\Delta\theta_1$  と ROT を調整する。この調整が悪いと分解能も強度も落ちる。モノクロ直後の蛍光板で結晶全体が回折条件を満たしていることを確認する。
5.  $\theta$ を変えてもビームが水平面内で動かないように、左右が均等に变化する様に第二結晶のアフリ(2)を調節する。
6. 測定に使用するエネルギー範囲でのビームサイズ、形状の変化を観測する。
7. このビームの位置にハッチ内のスリット位置を合わせる。スリット位置は SLIT CONTROLLER で調整できる。必要に応じてステージの高さも調整する。

\* X線の第二結晶への入射角がビームの当たる位置によって異なっていると、強度、エネルギー分解能が劣化する。このような場合にrocking curveを測定すると、結晶上の測定する場所によって、ピーク位置が変化する。これらが結晶上の場所に依らず同一になるように調整することが望ましい。表現を変えると、全ビームを受けた状態でrocking curve幅が最小になるように調整すれば良い。

8. 再度最大強度になるように $\Delta\theta_1$ 、ROT を調節する。これらを動かすと集光ビーム位置も僅かながら変化するので、7、8 を2~3回繰り返し最適条件とする。
9. 必要に応じて $\Delta\theta_1$ を調節して高次光を抑える(detune)。
10. 結晶を曲げた場合は安定するのに数時間を要することがあるので、時々 $\Delta\theta_1$ を調節する。この時僅かながらエネルギー軸がずれるので注意すること。

注 ・ sagittal focus は 4.6 節に記したように  $> 9^\circ$  でのみ有効である。

#### 4.8.4 sagittal収束光学系を用いた測定例

強度、フォーカスによる利得や高次光の割合については第 6 節や 1.7 節に記した文献を参照の事。ここではその中から、銅箔の吸収スペクトルの例を図 4.8.1 に示す。この図から分かるように、うまく調節出来ると殆ど平板結晶と分解能の差が無いスペクトルを得ることが出来る。この時の光子束の利得は約 14 である。一方、調整が良くないと、分光結晶上の X 線が当たる場所によって Bragg 角が異なるためにエネルギー分解能が悪くなり、銅吸収端のハンプが観測できなくなる。

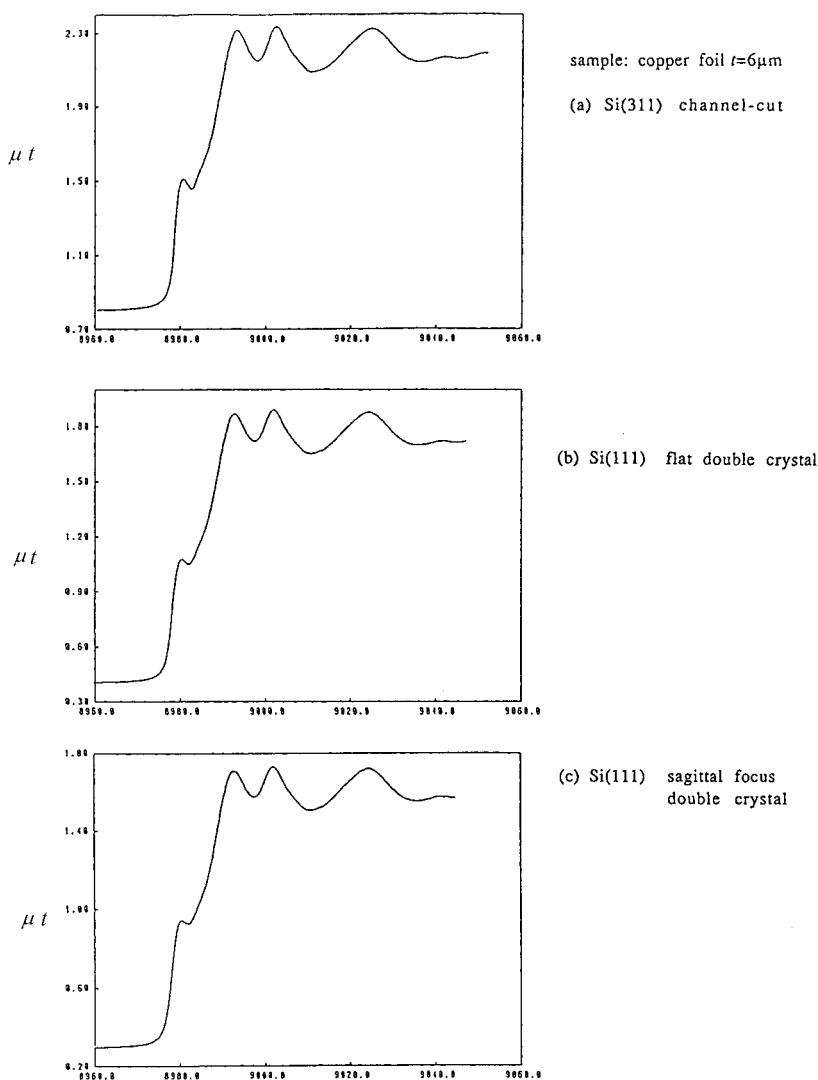


図 4.8.1 (文献 10 より)  
Comparison of energy resolution at the K-edge of copper foils. (a): with Si(311) channel-cut monochromator; (b): with bulk (flat) Si(111) double crystals and (c): with Si(111) double crystal at sagittal focusing condition.

## 第5節 ミラー

### 5.1 ミラーの必要性

XAFS は吸収スペクトルであるので、入射光が高次光や散乱光を含んでいるとスペクトルの形状が歪む。しかもモノクロメーターの掃引によって二結晶の平行度が僅かに変わるために高次光の割合はスペクトル中でも変化する。またグリッチ等（第二部 4.5 節参照）によっても高次光の割合は変化する。高次光の割合が連続的に変化する場合はスペクトル上に現れないため、正しいスペクトルを測定している気になるが、無視できない高次光が入っている限り正しいスペクトルを得たことにならないことは自明である。

透過法で実験をする場合、 $I_0$ 、 $I$  の各電離箱で検出される信号強度は

$$\begin{aligned} I_0 &= \alpha(I_0, 1) + \sum m \alpha x_m (I_0, m) \\ I &= \{1 - \alpha(I_0, 1)\} \exp(-\mu_1 t) \alpha(I, 1) + \sum m x_m \{1 - \alpha(I_0, m)\} \exp(-\mu_m t) \alpha(I, m) \\ \mu t &= \ln(I_0 / I) \end{aligned} \quad (5.1.1)$$

ここで、 $x_m$  は  $m$  次高調波の基本波( $m=1$ )に対する割合、 $\alpha(I_j, m)$  は  $I_0$ 、 $I$  各検出器での  $m$  次波に対する検出効率、 $\exp(-\mu_m t)$  の項は試料に対する  $m$  次波の透過率である。 $m$  次波は基本波と比較して  $m$  倍のエネルギーを有しているため電離箱中で  $m$  倍の電流を生成する。このため  $m$  が掛かっている。通常使用している Si(111)、Si(311)を分光結晶に用いる場合は消滅則のため 2 次波の割合は無視でき、4 次以上の割合も無視できることが多いので、 $m=1, 3$  の場合のみを考慮すれば良い。例えば  $I_0$  に窒素を、 $I$  に 15%アルゴン + 85%窒素を入れた電離箱を用いて Ti の K 吸収端付近 ( $E = 5\text{keV}$ ) の XAFS を測定する場合を考える。式 5.1.1 に従って求めた計算結果を表 5.1.1 に示すが、試料による吸収が大きい場合 ( $\mu t = 4$ ) は 0.1%の三次光によって見かけの  $\mu t$  が真の値より 0.03 も小さくなってしまう。

エッジのジャンプ  $\Delta\mu t = 1$ 、試料による全吸収  $\mu t = 4$ 、高次光の割合が 0.1%のとき、高次光の割合が 10%変化した場合の XAFS 信号 ( $\chi$ ) の変化を考える。下表の  $\mu t=4$  の列で、三次光の割合が 0.1%と 0.05%の 1/5 から吸光度の変化は 0.002、エッジジャンプが 1 であるので  $\chi$  の変化も大凡 0.002 となる。これは小さな量のように見えるが  $k = 12\text{\AA}^{-1}$  付近での  $k^3\chi$  の変化は  $(0.002 \times 12^3 = 3.5)$  にもなってしまう。通常の酸化物等のこの辺りでの  $k^3\chi$  は 5 以下であるのでこれが無視できない事が分かるであろう。逆に  $\mu t = 4$ 、エッジのジャンプ  $\Delta\mu t = 1$  の試料で  $k^3\chi$  の変化を 0.2 以下に抑えるためには三次光の割合を  $10^{-4}$  以下にしなければならない。

表 5.1.1 三次光の割合が変わった時の吸収係数の真の値からの変化

| 三次光の割合 | 見かけの吸収係数の変化 |           |           |
|--------|-------------|-----------|-----------|
|        | $\mu t=2$   | $\mu t=3$ | $\mu t=4$ |
| 0.00%  | 0.0000      | 0.0000    | 0.0000    |
| 0.01%  | -0.0005     | -0.0013   | -0.0030   |
| 0.05%  | -0.0028     | -0.0065   | -0.0151   |
| 0.10%  | -0.0055     | -0.0129   | -0.0299   |
| 0.50%  | -0.0273     | -0.0630   | -0.1513   |
| 1.00%  | -0.0535     | -0.1222   | -0.2648   |
| 5.00%  | -0.2427     | -0.4985   | -0.9109   |

7keV 程度以上の比較的高いエネルギー領域では二結晶の detuning によって高次光を取り除くことも出来るが (4.2 節参照)、低いエネルギー領域では効果的でない (1.5 節参照) [10, 13]。従ってミラーを用いて高次光を取り除く必要が生じて来る。

もう一つのミラーの用途は集光である。次節で述べるように物質のX線に対する屈折率は1より僅かに小さいため、可視光域のようにレンズを用いて集光をすることは出来ない\*。結晶の *sagittal focus* を用いて集光する方法については4.6節で述べたが、エネルギー掃引すると集光条件が変わってしまうというXAFS実験にとっては深刻な問題があった。これを解決するのに全反射ミラーを凹面鏡として利用する方法がある。

## 5.2 臨界角

物質に対するX線の複素屈折率  $n$  は

$$n = 1 - \delta - i\beta \tag{5.2.1}$$

で表わされる。ここで

$$\delta = r_0 N^2 / (2\lambda^2) \tag{5.2.2}$$

$$\beta = \mu / (4\lambda) \tag{5.2.3}$$

であり、 $r_0$  は古典的な電子半径 ( $2.818 \times 10^{-15} \text{ m}$ )、 $\lambda$  はX線の波長、 $N$  は単位体積中の電子数、 $\mu$  は線吸収係数である。 $\delta$  は  $10^{-5}$  から  $10^{-6}$  程度の正の値であるので、 $n$  は1より僅かに小さくなり、適当な角度を選べば全反射を起こす。吸収を無視すると臨界角  $\theta_c$  は

$$\theta_c = (2\delta)^{1/2} \tag{5.2.4}$$

となる。これらの式から分かるように重原子で構成される物質を用いた方が臨界角は大きくなり、小さなミラーで済ませられる。このため通常は金や白金を熔融石英やフロートガラスにコートした反射面が用いられる。しかしこれらの物質では11~15keV付近あるL吸収端のため、吸収端より高いエネルギー域で急に反射率が低下し、得られる強度が減少する。また重原子を用いるとX線に対する吸収が大きいため臨界角がステップ関数的にならず幅広くなり、高次光の切れが悪くなる。このためミラーを用いる場合は測定領域に吸収端を持たない材質を選定して用いる。ミラーに良く用いられる材質を表5.2.1に、臨界角を7keVに設定した場合の各エネルギーのX線

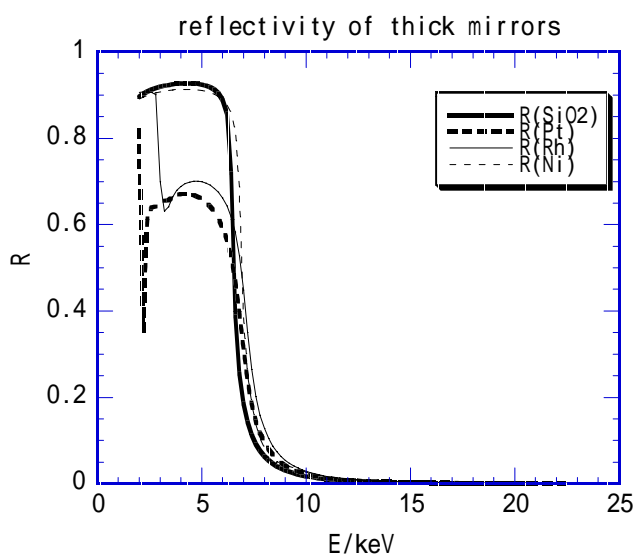


図 5.2.1 各種ミラーの種々のエネルギーのX線に対する反射率。照射角は表 5.2.1 に従って臨界エネルギーを7keVとするように設定した。Ptに見られる2.15keV付近の落ち込みはM<sub>V</sub>吸収端、Rhにおける3keV付近の落ち込みはL<sub>I</sub>吸収端によるものである。

\* 最近では屈折レンズ（これも変な用語ではあるが）と称して、屈折率の差を利用して集光する事も行われている。この場合、物質中に穴を開けた形のレンズを用いる。

表 5.2.1 石英と白金表面ミラーの臨界角

| $E/\text{eV}$ | $\lambda/\text{\AA}$ | $\theta_c/\text{mrad}$ |       |       |       |       |       |
|---------------|----------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               |                      | $\text{SiO}_2$         | Pt    | Rh    | Pd    | Ag    | Ni    |
| 2000          | 6.20                 | 16.57                  | 42.19 | 33.57 | 32.85 | 30.80 | 29.60 |
| 2500          | 4.96                 | 13.26                  | 33.76 | 26.85 | 26.28 | 24.64 | 23.68 |
| 3000          | 4.13                 | 11.05                  | 28.13 | 22.38 | 21.90 | 20.54 | 19.73 |
| 3500          | 3.54                 | 9.47                   | 24.11 | 19.18 | 18.77 | 17.60 | 16.91 |
| 4000          | 3.10                 | 8.29                   | 21.10 | 16.78 | 16.42 | 15.40 | 14.80 |
| 4500          | 2.76                 | 7.37                   | 18.75 | 14.92 | 14.60 | 13.69 | 13.15 |
| 5000          | 2.48                 | 6.63                   | 16.88 | 13.43 | 13.14 | 12.32 | 11.84 |
| 5500          | 2.25                 | 6.03                   | 15.34 | 12.21 | 11.94 | 11.20 | 10.76 |
| 6000          | 2.07                 | 5.53                   | 14.07 | 11.19 | 10.95 | 10.27 | 9.87  |
| 6500          | 1.91                 | 5.10                   | 12.98 | 10.33 | 10.11 | 9.48  | 9.11  |
| 7000          | 1.77                 | 4.74                   | 12.06 | 9.59  | 9.38  | 8.80  | 8.46  |
| 7500          | 1.65                 | 4.42                   | 11.25 | 8.95  | 8.76  | 8.21  | 7.89  |
| 8000          | 1.55                 | 4.14                   | 10.55 | 8.39  | 8.21  | 7.70  | 7.40  |
| 8500          | 1.46                 | 3.90                   | 9.93  | 7.90  | 7.73  | 7.25  | 6.96  |
| 9000          | 1.38                 | 3.68                   | 9.38  | 7.46  | 7.30  | 6.85  | 6.58  |
| 9500          | 1.31                 | 3.49                   | 8.88  | 7.07  | 6.92  | 6.49  | 6.23  |
| 10000         | 1.24                 | 3.32                   | 8.44  | 6.71  | 6.57  | 6.16  | 5.92  |

に対する反射率を図 5.2.1 に示す

先の(5.2.4)に具体的に数値を入れると、反射面が熔融石英の場合

$$\theta_c[\text{mrad}] = 2.67 \cdot \sqrt{E[\text{keV}]} \quad (5.2.5)$$

となり、7keV の X 線に対する臨界角は 4.7mrad (=0.27deg)となる。簡単な計算で縦幅 2mm のビームを受けるためには 426mm の長さのミラーが必要なことが分かる。5.2.4 式から求めた石英と各種金属に対する臨界角の概算値を表 5.2.1 に示す。

### 5.3 集光ミラー

[BL-9A、12C]

第 1 節に記したように、BL-9A、BL-12C ではミラーを用いてビームの集光を行っている。4.6 節に記した分光結晶を用いた sagittal 集光と比較して、ミラーを用いて集光した場合は、

- ・ 集光ビームサイズを小さくし易い。
- ・ 集光ビームサイズ、形状が用いる X 線のエネルギーによらず一定である。
- ・ ある程度、高次光除去機能がある。
- ・ 実験者が集光の調整をする必要がない。

といった特徴を持つ反面、

- ・ 水平方向のアクセプタンスがミラーの形状によって制限され、強度を上げにくい。
- ・ 大きなコストが掛かる。
- ・ 高エネルギー側での利用や光源から遠い場所にミラーを設置することは困難。
- ・ 湾曲円筒鏡の場合、1:1 集光が最適条件であり、光学素子の配置に苦労することが多い。

という難点も持っている。

BL-12C では円筒状に研磨したミラーを湾曲させ、トロイダル面を近似している。ミラーの材質は厚さ 50mm、長さ 1m のシリコンで、表面にはロジウムがコートしてある。水平アクセプタンスは設計上 2mrad であるが、ミラーの大きさの制約から実効的にはその約半分である。設計上の照射角は 2.89 mrad、23keV 付近までの利用を想定している（モノクロメーター側の制約から Si(111)を使う場合は約 20keV が上限である）。光源からミラーまでの距離 ( $F_1$ ) が 20.8m、

ミラーから集光点までの距離( $F_2$ )は 10.4m で、2:1 集光になっている。実測によるとフォーカスの半値幅は  $0.4\text{mm}(V) \times 0.65\text{mm}(H)^*$  である。また、2:1 集光のため、角度発散はミラーのアクセプタンスの 2 倍になっている (最大約 4mrad)。トロイダル形状は集光条件が 1:1 の時に適用出来る近似であり、回転楕円面ミラーを用いるとより小さなフォーカスを得ることが可能である。

BL-12C の光学系での難点であった BL-7C と比した時の強度の低さを解決するために考案したビームラインが BL-9A である。ここでは光源から 14.21m の所にシリコン製弯曲円錐台ミラー (厚さ 70mm、長さ 1m) でビームを平行化し、分光後 17.6m 地点の U.L.E.製\*\*弯曲円錐台ミラー (厚さ 70mm、長さ 1m) で集光をしている。ここでもミラー表面はロジウムでコートしてある。水平アクセプタンスは 3mrad ある。設計上の照射角は 4.2 mrad で、15 keV 付近までの利用を想定している。弯曲円錐台ミラーは回転放物面ミラーの近似として使用している。この光学系はエネルギー分解能を落とさずに大強度を得られることに特徴を持っている。実測によるとフォーカスの半値幅は  $0.3\text{mm}(V) \times 1\text{mm}(H)$  である。BL-9A での集光条件は 14.21:7.70 ~ 1.8:1 である。BL-12C 同様に射出ビームの発散角は 1.8 倍になり、水平方向の発散は 5.4mrad になる。

これらのミラーはビームタイム初めに調整を行っており、通常実験者がこれらのミラーを調整する必要はない。

## 5.4 高次光除去用ミラー

[BL-7C、9A]

BL-7C と 9A には 7keV 程度以下の低エネルギー域でも信頼出来る XAFS スペクトルを得られるように高次光除去用の二枚組ミラーが設置されている。

### 5.4.1 BL-7Cの高次光除去用ミラー (focusing double mirror)

[BL-7C]

BL-7C に設置されたミラーは図 5.4.1 に示すように二枚の平行に配置した平面ミラーから構成されている。ミラーは各々全長 700mm の熔融石英製でコーティングは施していない。7keV の X 線に対する熔融石英と白金の反射率( $R$ )と三次光と一次光の反射率の比( $R_3 / R_1$ )を吸収の効果を含めて計算し、図 5.4.2 に示した。この図からも分かるように、三次光と一次光の反射率の比( $R_3 / R_1$ )は石英製ミラーの方が小さかつこの条件での反射率も高い。

調整の自由度としては上流側の上下動 ( $Z_1$ )、下流側の上下動 ( $Z_2$ )、二枚のミラーの間隔 ( $D$ )、二枚のミラーの水平方向 (光軸方向) の距離 ( $t$ )、第一ミラーの弯曲 ( $B$ ) の五つがある。 $Z_1$ 、

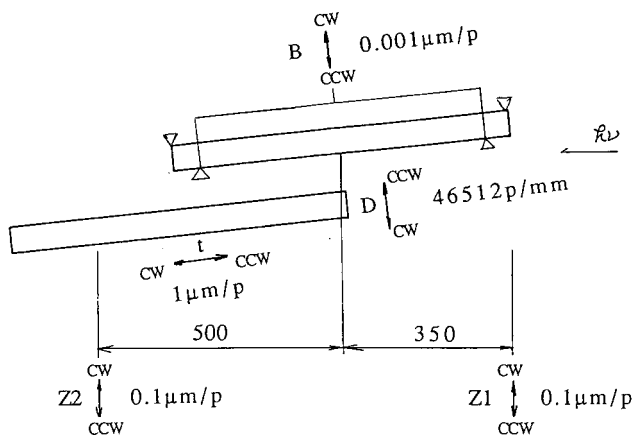


図 5.4.1 BL-7C に設置された focusing double mirror の自由度と 1 パルス当たりの送り量。

\* 1.7節に記したKEK Report出版当時は $0.6\text{mm}(V) \times 1.3\text{mm}(H)$ であったが、光源の高輝度化、調整技術の進歩により上記の値まで小さくできた。

\*\* Corning社の販売している熱膨張率の小さなガラスの商標名。

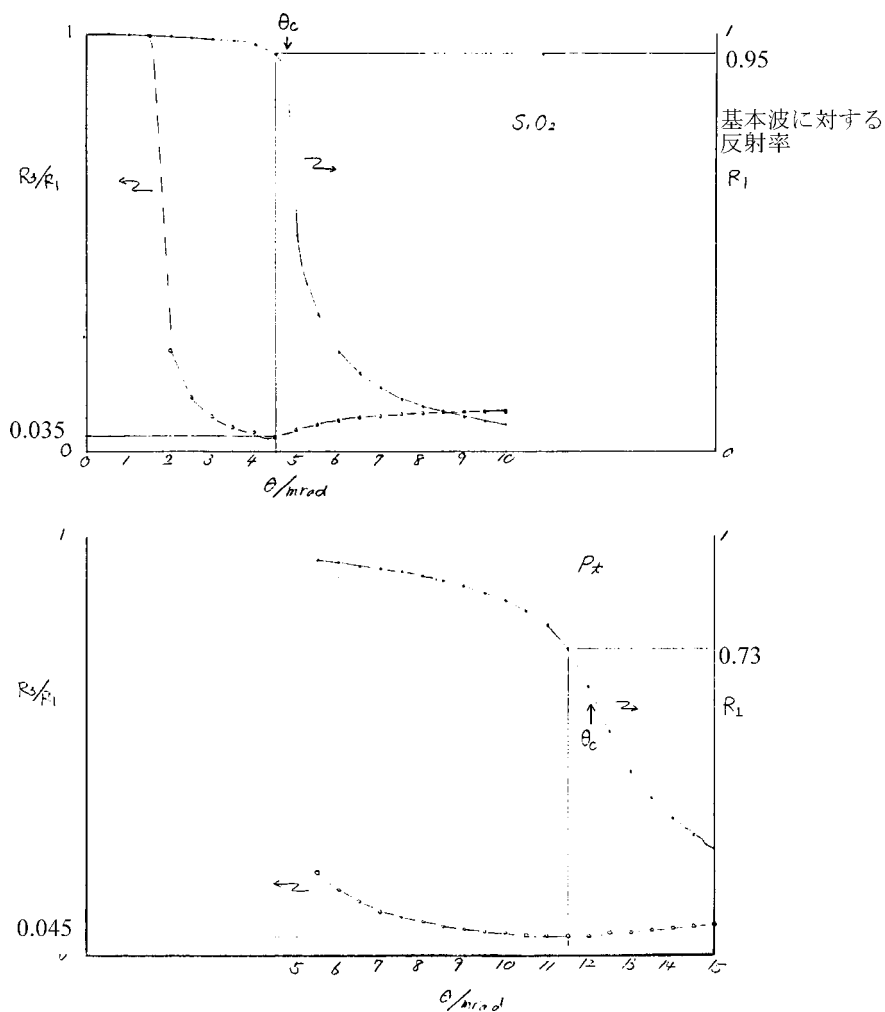


図 5.4.2 石英製、白金製ミラーの一次光に対する反射率 ( $R_1$ ) と三次光除去率 ( $R_3/R_1$ )。  
 $c$  は 2.2.4 式から求めた臨界角。X線のエネルギーは 7keV。

$Z_2$  は二枚のミラーの高さと、照射角を調整し、他の三つの自由度は  $Z_1$ 、 $Z_2$  で調整される定盤の上に載っている。通常は  $t$  と  $B$  には触れないので、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $D$  の三つのパラメーターのみで調整することになる。不用意に  $B$  をいじるとミラーを割るので触らないこと。通常  $B$  は使用禁止となっているが、実験上弯曲する必要がある場合は連絡を頂ければ解除する。弯曲 ( $B$ ) 以外のミラーの調整は 5.5 節に記すソフトウェアを用いて行うことを勧める。

通常、二枚のミラーは各々の半部ずつが重なる様に ( $t = 350\text{mm}$ ) 設置されている。この場合、幾何学的に明らかなように、

$$D = t \tan \theta \tag{5.4.1}$$

の関係が成り立ち、cut-off を 6.5keV に設定すると、表 5.2.1 から  $\theta = 5.1$  mrad となり  $D = 1.79\text{mm}$  となる。より浅い角度ではより小さな面間隔となるので取り扱い上注意が必要である。

上記の各自由度には 5 相パルスモーターが接続されており、真空外から制御出来る。各自由度にはポテンシオメーターが付いていて、位置を読みとることが出来る。 $B$  の動きは真空槽内のダイヤルゲージでも読める。これらの 1 パルス当りの移動量と方向を図 5.4.1 及び表 5.5.1 に示す。

またミラー槽の出入口には蛍光板が設置されていてビームの位置、形状を観測出来る。更にミ

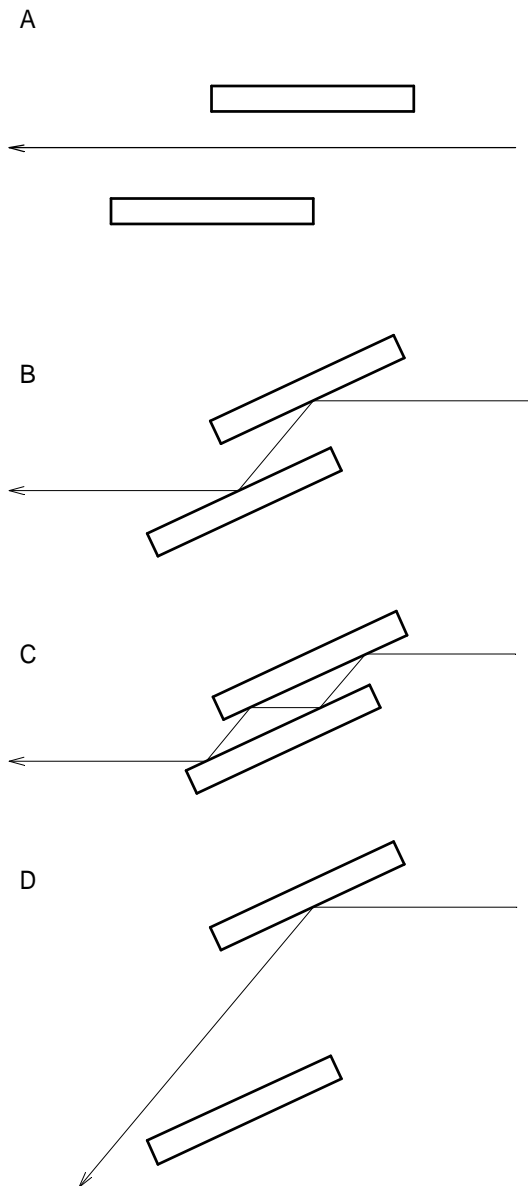


図 5.4.3 BL-7C のミラーの使用モード

- A: ミラーを使用しないモード
- B: 2 回反射モード
- C: 4 回反射モード
- D: 1 回反射モード

7keV 付近より高いエネルギー域では A、それ以下では B のモードをを通常使用する。C は特に低エネルギー域を狙う場合、D は光軸の方向を変えたい場合に使用するモードである。

ラーの上流側端面及び下流側端の反射面にも蛍光物質が塗布してあり、これらの部分にビームが当たると目視出来る。

このミラーは図 5.4.3 に示す四つのモードをとることが出来る。A は通常のみラーを使用しないモードで、ミラーの間隔は最大付近（約 13mm）で水平に配置され、X 線ビームは二枚のみラーの間を通り抜けて行く。B は通常のみラーを用いるモードで、用いる X 線のエネルギーに応じた角度、間隔で設定され、二回反射された X 線はほぼ入射光と平行に進んで行く。C は特に低いエネルギーの X 線を用いる場合に使えるように考えたもので、四回の反射によって高次光をより良く取り除くものである。D は第一のみラーのみを使用して、X 線の進む方向を斜め下方に向ける場合に利用出来る。これは液面での X 線の全反射を利用する実験等に有用である。これまでの経験では  $E > 7\text{keV}$  で A、 $E < 7\text{keV}$  で B のモードを使うのが好ましい。

第一のみラーを鉛直方向に弯曲して集光目的に利用することも可能ではあるが、付加機能として設計されたため、集光目的のみラー程良い集光は得られない。

#### 5.4.2 BL-9A の高次光除去用ミラー

[BL-9A]

BL-9A に設置されたミラーも BL-7C のものと同様の構造をしている。ただ、BL-7C とは逆に



第一ミラーは上向きにビームを反射する構造となっており、弯曲機構は付随していない。ミラーは全長 300mm の溶融石英で、表面はロジウムとニッケルでそれぞれ幅 40mm のストライプ状にコートされている。これは、BL-9A で使用するエネルギー範囲の中にロジウムの L 吸収端(3.0、3.1、3.4 keV)及びニッケルの K 吸収端(8.3keV)が存在するため、目的とするエネルギーに応じてミラーを水平移動して反射面を切り替えて用いる。通常はニッケル面側で使用する。

調整の自由度としては上流側の上下 ( $Z_1$ )、下流側の上下 ( $Z_2$ )、二枚のミラーの間隔 ( $d$ ) 及び反射面の選択 (光軸直交方向への動き) ( $x$ ) の四つがある。 $Z_1$ 、 $Z_2$  は二枚のミラーの高さと、入射角を調整し、他の二つの自由度は  $Z_1$ 、 $Z_2$  で調整される定盤の上に載っている。BL-7C の場合と異なり、 $t$ 、 $B$  の自由度はない。二枚のミラーは各々の半部ずつが重なる様に ( $t = 150\text{mm}$ ) 設置されている。この場合、(5.4.1)式から明らかなように、cut-off を 6.5keV に設定すると、表 5.2.1 からニッケル面では  $\theta = 9.1 \text{ mrad}$  となり  $D = 1.37\text{mm}$  となる。

上記の各自由度にはパルスモーターが接続されており、真空外から制御出来る。四つの自由度についてはスケールが付いており、現場で位置を読みとることが出来る。これらの 1 パルス当りの移動量と方向を図 5.4.4 及び表 5.5.2 に示す。

またミラー槽の出入口には蛍光板が設置されていてビームの位置、形状を観測出来る。

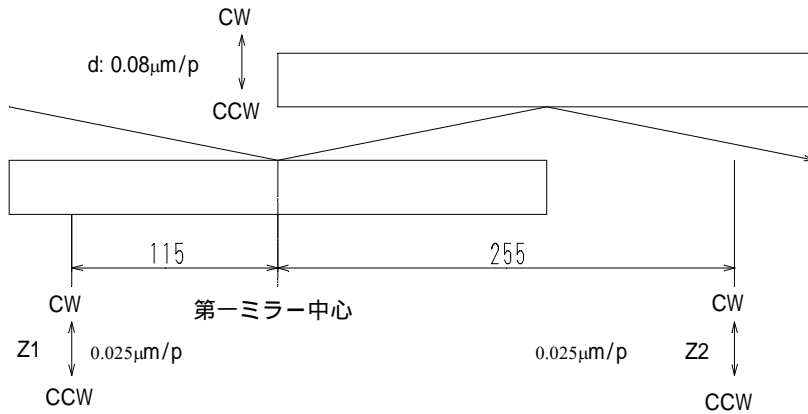


図 5.4.4 BL-9A の高次光除去用ミラーの自由度。この他に紙面に垂直な方向の自由度 ( $x$ ) があり、反射面の切り替えに使用する。

## 5.5 ミラーの制御系

集光用ミラーをユーザーが調整する必要はないので、ここでは高次光除去用ミラーの調整についてのみ記す。集光用ミラーを調整する必要がある場合はステーション担当者と連絡をとること。

### 5.5.1 BL-7Cの高次光除去用ミラー制御系

[BL-7C]

ミラーの姿勢は 16CH パルスモーターコントローラー (ツジ電子 PM16C-02) と 8CH ポジションモニター (ツジ電子 8PMON-01) を用いて制御される。パルスモーターコントローラーからパルスを送ることによって各軸は動き、この動きに対応してポテンシオメーターの読みも変化する。各軸にはリミットスイッチが設定されていて、リミットを叩くとモーターは緊急停止する。またポテンシオメーターの読みはポジションモニターの中でアナログコンパレートされ、これもリミット情報となる。但しリミットスイッチを叩くとパルス数と位置の関係にずれが生じるのでむやみに動かさないこと。各軸とコントローラー等のチャンネルの対応は表 5.5.1 に示してある。

PM16C-02 は高いコストパフォーマンスを持った機種であるがやや使い方が難しいので、通常は備え付けのソフト FDMC を用いて制御する。開発した時代が 1980 年代と古いため、パソコンと PM16C-02 の間はパラレルインタフェースで接続されている。このため、ノイズがのると

誤動作する事があるので、調整終了後は、表示されるチャンネルを0と1にし、PM16C-02をMANUモードに設定すること。なお、制御ソフト FDMC を使用した場合は正常に終了すると、使用していないチャンネル(0と1)に切り替えて終了し、誤動作による被害を防いでいる。

表 5.5.1 各軸とチャンネルの対応

| 軸              | PM16C-02 | 8PMON-01 | 移動量            | 備考             |
|----------------|----------|----------|----------------|----------------|
| Z <sub>1</sub> | Ch 3     | Ch 3     | 0.1 μm/pulse   | CW で上、CCW で下   |
| Z <sub>2</sub> | Ch 4     | Ch 4     | 0.1 μm/pulse   | CW で上、CCW で下   |
| t              | Ch 5     | Ch 5     | 1 μm/pulse     |                |
| D              | Ch 6     | Ch 6     | 46512 pulse/mm | CCW で第二ミラーが近づく |
| B              | Ch 7     | Ch 7     | 0.001 μm/pulse | 無断使用禁止、CW で上に凸 |

### 5.5.2 8CHポジションモニター (ツジ電子8PMON-01)

BL-7C でミラーの位置読み取りに用いる。この読みを予め設定した値とアナログコンパレートし、PM16C-02 のリミット信号としている。

- 1) CH.SELECT SW を希望の CH に合わせて位置を読み取る。
- 2) A.LIMIT (Analog Limit)設定内容を見たい時は CH セレクト後見たい方向の A. LIMIT ADJ SW を押して読み取る。

- ・ユーザーはリミットの設定を変更してはならない。
- ・電源投入後ポテンシオメーターが昇温するため多少表示が変化することがあるので注意すること。



図 5.5.1 BL-7C の 8PMON-01 (上) と PM16C-02(下)

### 5.5.3 16CHパルスモーターコントローラー (ツジ電子 PM16C-02)

BL-7C で focusing double mirror の制御に用いているパルスモーターコントローラーである。

#### 1.概要

##### 1)特徴、制御の概念

PM16C-02 には 3 個のマイクロコンピュータ (全体を制御する CPU 1 個とパルスモーターコントロール用の CPU が 2 個) が内蔵されている。2 個のパルスモーターコントロール用 CPU(A,B)と 16 台の外部モーター(0~F)との接続を切り替えて制御を行なっている。従って CPU とモーターの接続が決められた後は外部から個々のモーターは見え、A,B の CPU のみが見える。

現在位置、速度、立ち上がり、立ち下がりレート等はバッテリーバックアップされたメモリに保存されていて必要な時に読み出される。ユーザーはこれらのパラメーターを変更してはならない。

##### 2)使用法

下部の FUNCTION SW の機能は以下の通り。

[CPU/MANU]: 制御モードの切り替え、押す毎に切り替わる。

CPU(MODE SET): 計算機制御モード

MANU : 手動運転モード

[STOP]: モーターの停止。手動運転時は選択されているモーターの停止。

EM: 緊急停止。モーターは脱調しパルス数と位置の対応は狂う。

SLOW: 減速停止。通常の停止

[INDEX]：インデックスに従って台形駆動する。

ABS：絶対インデックス（サムホイール SW で指定された位置へ行く）

REL：相対インデックス（サムホイール SW で指定されたパルス数相対移動する）

どちらも符号は DIR&POL で設定する。

[RUN]：インデックスによらず歩進する。

HP STOP：サポートしてない

PB STOP：STOP ボタンを押すまで歩進を続ける

[DIR&POL]：歩進方向やデータの符号を決める

[PRESET]：使用禁止

INDX：サムホイール SW のデータをカウンタにプリセットする。**ユーザーは使用禁止。**

COND：個々のモーターの特性を設定する。**ユーザーは使用禁止。**

[手順]

1. CH SEL でモーターを選択
2. SET DATA サムホイール SW を目的の位置（絶対移動）または移動量（相対移動）に合わせる
3. CPU/MANU を MODE SET 側に設定
4. DIR&POL で SET DATA の符号を設定する
5. INDEX を ABS/REL（絶対 / 相対移動）に合わせる
6. その他の設定は STOP(SLOW), RUN(PB STOP), PRESET(INDX), SPEED(M)
7. CPU/MANU を MANU 側に設定する。
8. 動作させる CPU (A,AB,B) を CONTROL SW で選択し、INDEX を押すと歩進する。AB を選択すると A、B で選択された二軸が同時に動く。

#### 5.5.4 BL-7Cの高次光除去用ミラーの調整

[BL-7C]

**ルール（以下の事を厳守すること）**

- ・調整を開始する前に、現在の値（PM16C-02、8PMON-01、PM4C-05）を log book に記録すること。
- ・モーターを動かしたときは、1 操作終了毎に PM16C-02 の当該チャンネルのパルス数の読みと 8PMON-01 の当該チャンネルの読みを記録すること。
- ・使用後はミラーを使わないモード（図 5.4.3 の A）に戻すこと。この時、ミラーは水平状態にある。

ここでは通常行われる調整手順について記す。誤操作を防ぐために、ミラーの弯曲以外の基本的な操作は制御用パソコンからソフトウェア **FDMC** を使用して行うことを原則とする。まず、このソフトウェアについて簡単に記す。このソフトは PM16C-02 の複雑な操作による事故を回避するためのものであり、自動設定ではない。またこの場合も**各調整操作終了毎にパルス数と 8PMON-01 の読みを log book に記録すること**。各調整操作の記録は異常動作や誤操作の検証に役立つほか、次回に再設定する場合にも役立つ。操作手順は以下の通り。

まず、PM16C-02 の CPU/MANU スイッチを MANU 側に設定し、Ch3～7 の値と 8PMON-01 の Ch3～7 の値を log book に記録する。また、電動昇降ステージの位置(PM4C-05 の Ch C)の値及び現在の Bragg 角も記録する。PM16C-02 の CPU/MANU スイッチを CPU(MODE SET)側に設定し、FDMC を起動する。

```

A:¥USER> FDMC
: (省略)
SELECT MODE
1-- HEIGHT    2-- TILT   3-- Z1,Z2 ABSOLUTE MOVE
4-- DISTANCE  5-- STOP   6-- END

```

ここで

- 1: ミラーの高さの調節（入力単位 mm）。+で上、-で下へ動く。
- 2: ミラーの傾き（照射角）の調節（入力単位 mrad）。+で照射角大、-で照射角小。
- 3: Z1, Z2 のパルス数による制御。初期値に戻す等の場合に用いる（入力単位 パルス数）。
- 4: 二枚のミラー間隔の調整（入力単位 パルス数）。+で間隔大、-で間隔小。
- 5: モーターの停止
- 6: プログラムの終了

に用いる。以下、必要なモードを選択し、必要なパラメータを入力する。

ミラーを入れる調整手順は

1. ミラーを入れない状態で光学系、検出系を最適化し、強度を記録する。この時の Bragg 角は目的とする測定範囲の最もエネルギーの高い所に設定する。また、高次光の割合を抑制するため、通常は  $I_0$  を最大強度の 60%程度に detune した状態とする。
2. TILT モードでミラーを（計算から求めた）所定の角度に設定する。なお、暴走を防ぐため、一回当たりの角度変化は 5mrad 以内に制限されている。
3. HEIGHT モードでミラーの高さを下げる（BL-9A では上げる）。入射ビームがミラーに当たると  $I_0$  用電離箱には入射しなくなるので、 $I_0$  の強度が下がる。また、第一ミラー上流側端面、下流側反射面に塗ってある蛍光体の光り方を見ながら入射ビームが第一ミラーの中央に当たるように合わせる。この時ミラー下流の蛍光板を見ているとダイレクトビーム　ダイレクトビーム + 1 回反射ビーム　1 回反射ビームと変化していくのが分かる。HEIGHT も一回当たりの変化は 5mm 以内に制限されている。BL-7C のミラーは 700mm あるので、通常は全てのビームを受けられるが、浅い角度で使用する場合は、ミラーで受けきれないことがある。この場合はミラー前のスリットで不要なビームを切る（切る前後のマイクロヘッドの読みを log book に記録する）。
4. 同じ蛍光板を見ながら、DISTANCE を用いて 1 回反射ビーム　1 回反射ビーム + 2 回反射ビーム　2 回反射ビームと像が変化するように二枚のミラーの間隔を調整する。DISTANCE は到着予定位置のパルス数を入力する。この値は log book で以前の調整を参照して決める。**間隔は極めて小さいので二枚のミラーをぶつけないように注意すること。**
5. 蛍光板を除き、ハッチ内の電動昇降ステージの高さを調節する。
6. 強度を見ながらミラーの傾斜角を最終的に調整する。概ねミラー以外は同じ条件で、ミラーの無い時の 60~80%程度の強度になるように設定すると適当である。または  $I_0$  前のスリットの上流に基本波の殆どを吸収する程度のアلم箔を入れても、アلم箔が無い時と  $\mu t$  が変わらない様に照射角を調整する。
7. 最大強度となるように二結晶の平行性を合わせる。
8. END でプログラムを終了する。終了すると PM16C-02 には Ch0 と 1 が選択されているはずである。
9. ミラーの調整が終了したら、PM16C-02 を CPU モードから MANU モードに戻す。

実験終了後はミラーを抜いて、図 5.4.3 の A のモードに戻すが、この手順は

1. FDMC を起動し、DISTANCE を元の位置に戻す。
2. Z1、Z2 を初期値に戻す。
3. FDMC を終了する。
4. ミラー前のスリットを動かした場合は元に戻す。

この場合も、ミラー設定時同様に log book に記録する。

#### 5.5.5 BL-9Aの高次光除去用ミラーの制御系

[BL-9A]

ミラーの姿勢は 16CH パルスモーターコントローラー（ツジ電子 PM16C-02N）を用いて制御される。各軸の絶対位置はミラー駆動機構の各軸のスケールで読める。各軸にはリミットスイッチが設定されていて、リミットを叩くとモーターは緊急停止する。但し**リミットスイッチを叩くとパルス数と位置の関係にずれが生じるのでむやみに動かさないこと**。各軸とコントローラー等のチャンネルの対応は表 5.5.2 に示してある。

PM16C-02N は高いコストパフォーマンスを持った機種であるがやや使い方が難しい。また、BL-9C では PM16C-02N の他のチャンネルをコリメーションミラー、集光ミラーの制御に用いているので、通常は備え付けのソフト MIRC2 を用いて制御する。安全のため BL-7C 同様に調整終了後は PM16C-02N を LOCAL モードに設定することを推奨する。

表 5.5.2 各軸とチャンネルの対応

| 軸              | PM16C-02N | 移動量            | 備考                          |
|----------------|-----------|----------------|-----------------------------|
| Z <sub>1</sub> | Ch A      | 0.025 μm/pulse | CW で上、CCW で下                |
| Z <sub>2</sub> | Ch B      | 0.025 μm/pulse | CW で上、CCW で下                |
| X              | Ch C      | 0.1 μm/pulse   | CW で BL-8 側へ、CCW で BL-10 側へ |
| d              | Ch D      | 0.08 μm/pulse  | CW で間隔大、CCW で間隔小            |

#### 5.5.6 BL-9Aの高次光除去用ミラーの調整

[BL-9A]

##### ルール（以下の事を厳守すること）

- ・調整を開始する前に、現在の値（PM16C-02N、PM4C-05）を log book に記録すること。
- ・モーターを動かしたときは、1 操作終了毎に PM16C-02N の当該チャンネルのパルス数の読みを記録すること。
- ・使用後はミラーを使わないモード（図 5.4.3 の A 相当）に戻すこと。この時、ミラーは基本光軸に平行にある。

誤操作を防ぐために、基本的な操作は制御用パソコンからソフトウェア MIRC2 を使用して行うことを原則とする。このソフトウェアについて簡単に記す。このソフトは PM16C-02N の複雑な操作による事故を回避するためのものであり、自動設定ではない。またこの場合も**各操作終了毎にパルス数の読みを log book に記録すること**。各調整操作の記録は異常動作や誤操作の検証に役立つほか、次回に再設定する場合にも役立つ。操作手順は以下の通り。

まず、PM16C-02N の REMT(remote)/LOCL(local)スイッチを LOCL 側に設定し、ChA ~ D の値を log book に記録する。また、電動昇降ステージの位置(PM4C-05 の Ch C)の値及び現在

の Bragg 角も記録する。次に、PM16C-02N の REMT/LOCL スイッチを REMT 側に設定し、MIRC2 を起動する。

```
A:¥USER> MIRC2
: (省略)
SELECT MODE
1-- HEIGHT    2-- TILT  3-- Z1,Z2 ABSOLUTE MOVE
4-- DISTANCE  5-- STOP  6-- END
```

ここで

- 1: ミラーの高さの調節 (入力単位 mm)。+で上、-で下へ動く。
- 2: ミラーの傾き (照射角) の調節 (入力単位 mrad)。+で照射角大、-で照射角小。
- 3: Z1, Z2 のパルス数による制御。初期値に戻す等の場合に用いる (入力単位 パルス数)。
- 4: 二枚のミラーの間隔の調整 (入力単位 mm)。+で間隔大、-で間隔小。
- 5: モーターの停止
- 6: プログラムの終了

に用いる。以下、必要なモードを選択し、必要なパラメータを入力する。

以下調整手順については 5.5.4 節を参照。

## 5.6 測定例

測定例として 5  $\mu\text{m}$  のチタン箔と適当な厚さのアルミニウム箔を重ねたものを取り上げる。二結晶の tune を最大強度に合わせた場合はアルミニウム箔の厚さが 30  $\mu\text{m}$  であっても高次光のため図 5.6.1 の左側の図を見れば一目瞭然の様にまともなスペクトルを測定することは出来ない (Ti:Al=1:3.6(重量比)=1:6.4(原子数比))。

次に 5  $\mu\text{m}$  のチタン箔と 60  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔を重ねた例を中央の欄に示す。この測定では  $I_0$  の強度が最大値の 60 %程度になるように二結晶の tune を調節(detune)している。一番上の生データではプリエッジのバックグラウンドが上に凸になることからデータの異常が分かるが、それ以外の点はグリッチが大きい等の目立った問題点はない。またプリエッジが上に凸になることもデータをプロットし、注意深く観察する事によってやっと気付く程度である。 $k^3\chi(k)$  やそのフーリエ変換の絶対値を見ても特に異常は観測されない。ここで  $k=6 \text{ \AA}^{-1}$  付近の  $k^3\chi(k)$  の山の値が 15.43、フーリエ変換の主ピークの高さが 21.76 であることを記憶にとどめて頂きたい。従って余程注意をしていないと、detune によって信頼できるスペクトルが得られると結論してしまうであろう。

最後に同じ試料 (5  $\mu\text{m}$  のチタン箔と 60  $\mu\text{m}$  アルミニウム箔を重ねたもの) を、二結晶の tune は最大に合わせ、BL-7C の focusing double mirror を用いて高次光を除去した光学系で測定した例を右側に示す。まずプリエッジが下に凸で正常である事が分る。 $k^3\chi(k)$  やそのフーリエ変換の絶対値を見ても先と同様特に異常は観測されない。ここで  $k=6 \text{ \AA}^{-1}$  付近の  $k^3\chi(k)$  の山の値を見ると 17.06、フーリエ変換の主ピークの高さは 25.68 である。このことより先の detuning ではまだ十分に高次光が取り除かれていないことが分る。同じセットアップでチタン箔のみを測定した場合は各々 17.06, 24.78 でありミラーを用いた場合は正しい測定結果を示していることが分る。

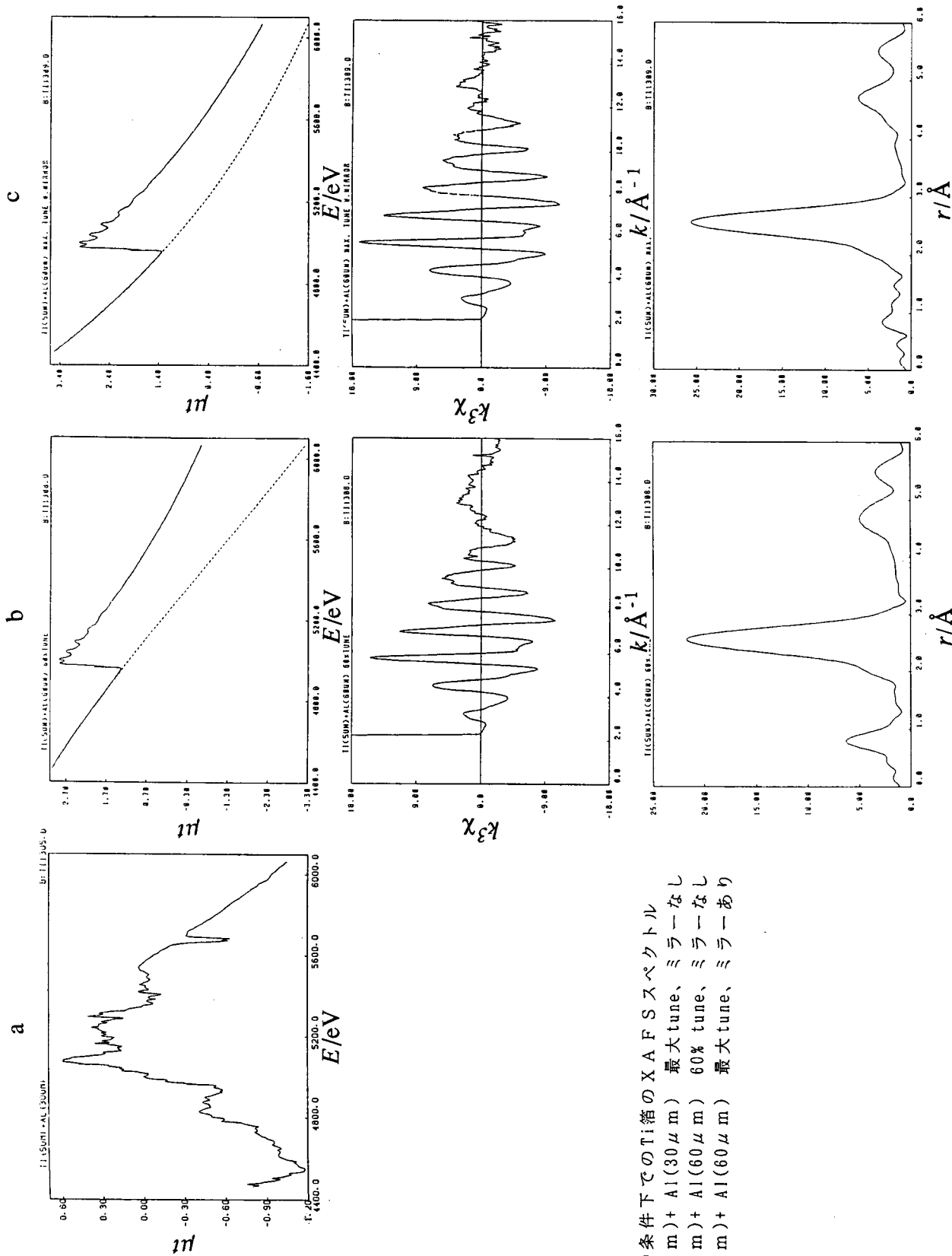


図5.6.1 種々の条件下でのTi箔のXAFSスペクトル  
 a : Ti(5 $\mu$ m)+Al(30 $\mu$ m) 最大tune、ミラーなし  
 b : Ti(5 $\mu$ m)+Al(60 $\mu$ m) 60% tune、ミラーなし  
 c : Ti(5 $\mu$ m)+Al(60 $\mu$ m) 最大tune、ミラーあり

## 第6節 各ビームラインの構成

第1節で各ビームラインの概要については触れたが、より詳しく各ビームラインの特徴、調整法について建設の年代順に記す。詳しい構成、性能については1.7節に記した文献を参照頂きたい。

### 6.1 BL-10B

PFの中でも最古のビームラインの一つであり、1982年の運転開始以来XAFS専用ラインとして使用されている。BL-10Bの特徴をまとめると以下のようになる。

Si(311) channel-cut モノクロメーターを使用しており、エネルギー分解能が高い。

光学系の調整が殆ど不要

集光系がなく、Si(311)を使用しているため、X線強度は他のラインと比較して低い。

モノクロメーターにロータリーエンコーダーが付いていないため Bragg 角に注意を払うことが必要。

実験ハッチが小さい。

高次光除去用ミラーシステムがなく、6keV 以下での実験は困難（小型ミラーをハッチ内に設置して対応する必要がある）。

ビームラインの構成を図6.1.1に示す。得られる光子束については図1.5.1参照のこと。表6.1.1に記されるように低エネルギー域で高次光の割合が大きい。

上述した様に、殆ど調整の必要はないが、BL-10Bでのエネルギー分解能は  $I_0$  用電離箱の前に設置したスリットの鉛直方向の開口が決めている。通常は1mm程度に設定されているが、特に高いエネルギー分解能を必要とする場合はこの幅を狭くすると改善される（図6.1.2参照）。このスリットの横幅は試料の大きさとの関係で決めれば良いが、通常は5~10mm程度で利用されている。4.4節に記した様にチャンネルカット分光器では角度掃引に伴って出射X線

表 6.1.1 BL-10B で Si(311) channel-cut モノクロメーターを用いた時の高次光の割合。

| E/keV | 高次光の割合                 |
|-------|------------------------|
| 6.6   | $1.3 \times 10^{-2}$   |
| 7.6   | $1.5 \times 10^{-3}$   |
| 9.0   | $7.1 \times 10^{-4}$   |
| 11.1  | $1.7 \times 10^{-4}$   |
| 14.6  | $0.5 \times 10^{-4}$   |
| 21.8  | $< 1.8 \times 10^{-5}$ |

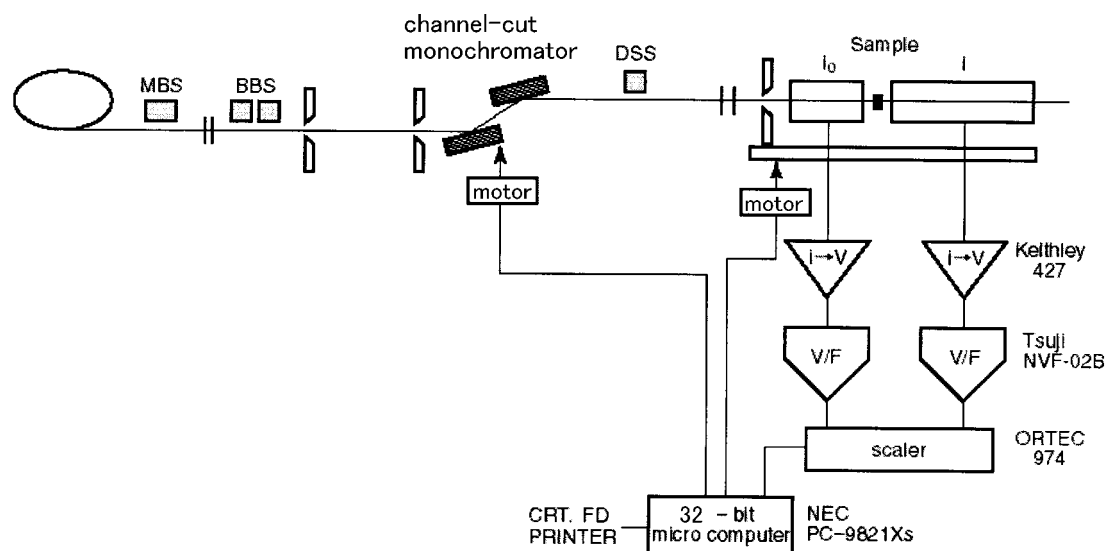


図 6.1.1 BL-10B の構成図。



ビームの高さが変わる。XAFS 実験用制御ソフト BL10B01 を用いている限り、実験ハッチ内のステージは 4.4.1 式に従ってビーム高の変化に追従する。ただし、大きく角度を変えた時はステージの高さを調整し、最大強度の場所に合わせる必要がある。このためには以下の様に操作する。

1. パルスモーターコントローラー IPM2C-01 の設定を LOCAL、A、SCAN または SS とする。
2. CW/CCW のどちらかを選択し、START を押しては、直ちに STOP を押すことを繰り返しながら、最大強度となる点を探す。SS を選択した場合は START を押す毎に 1 パルス送られるので、STOP を押す必要はない。

IPM2C-01 は 1980 年代前半に開発されたもので、最近のパルスモーターコントローラーとは異なり、パルス数のカウントはバックアップされておらず、また負の値は表示できず、0 - 1 は 9999999 となる。その他の仕様を表 6.1.2 に記す。

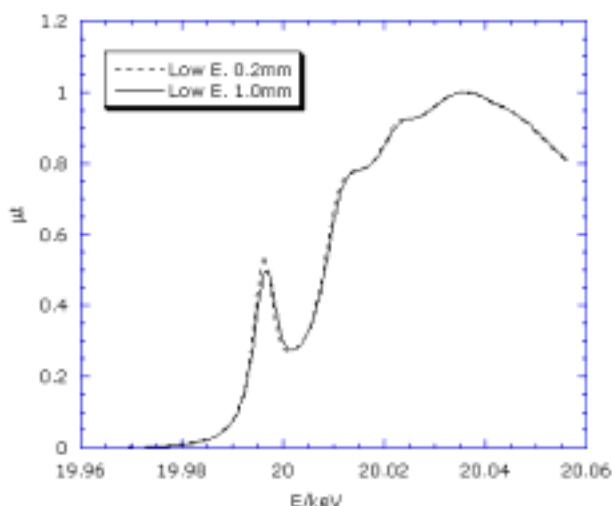


図 6.1.2  $I_0$  前スリットの開口高さを変えた時の  $K_2MoO_4$  の XANES。

表 6.1.2 BL-10B の主要な仕様

|                          |   |
|--------------------------|---|
| 実験ハッチ寸法 <sup>1)</sup>    | 1.3m(W) × 2.5m(L) × 2.5m(H)             |
| 搬入扉寸法                    | 2.37m(W) × 2.4m(H)                      |
| 電動昇降ステージ寸法 <sup>1)</sup> | 1000mm(W) × 1800mm(L) 天板はアルミ            |
| 光軸位置                     | 電動昇降ステージ上面から 348mm、オプティカルベンチ上面から 188mm。 |
| オプティカルベンチ                | シグマ光機製 大型アルミ光学ベンチ Σ-01                  |
| 有害ガス用排気ダクト               | あり (ハッチ上流側)                             |
| 検出器用ガス                   | 実験ハッチ背面(BL-11 側)                        |
| その他の器具保管場所               | 実験ハッチ背面(BL-11 側)、BL-10 下流実験ホール外周部       |

1) L は光軸方向、W は光軸直交方向、H は高さ

## 6.2 BL-7C

BL-10B に次いで 1985 年に建設されたビームラインである。BL-7C の特徴をまとめると以下の様になる。

- Si(111)サジタル集光型二結晶モノクロメーターを使用しているため大強度が得られる。
- モノクロメーターにロータリーエンコーダーが付いているため、角度を見失いにくい。
- focusing double mirror を利用すると、低エネルギー域でも高次光を無視できる。
- 電動昇降ステージ上が殆どフリーで、特殊なセットアップを組み易い。
- 実験ハッチが広い。
- サジタル集光の調整がやや面倒。
- ハッチ外の空間が狭い。

ビームラインの構成は図 1.2.1 を、光子束については図 1.5.1、高次光の割合については表 1.5.1 を参照のこと。

電動昇降ステージの高さの調整はパルスモーターコントローラー PM4C-05 の C チャンネルを使用して行う。方法は、

1. LOC/REM を LOCaI モードにする。
  2. C チャンネルのランプだけを点灯させる。A, B, D が点灯している時はそのボタンを押して消灯する。
  3. スピードを L とし、緑のスイッチを上げ下げすると、ステージが上下する。
- その他の仕様を表 6.2.1 に記す。

表 6.2.1 BL-7C の主要な仕様

|                          |  |
|--------------------------|--|
| 実験ハッチ寸法 <sup>1)</sup>    | 2.1m(W) × 3m(L) × 2.5m(H)                              |
| 搬入扉寸法                    | 1.3m(W) × 2.4m(H)                                      |
| 電動昇降ステージ寸法 <sup>1)</sup> | 1000mm(W) × 1200mm(L) 耐荷重 150kg                        |
| 光軸位置                     | 天板は着磁性ステンレス<br>電動昇降ステージ上面から 348mm、オプティカルベンチ上面から 188mm。 |
| オプティカルベンチ                | シグマ光機製 大型アルミ光学ベンチ Σ-01                                 |
| 有害ガス用排気ダクト               | あり (ハッチ下流側)  |
| 検出器用ガス                   | 実験ハッチ屋根上   |
| その他の器具保管場所               | BL-5 下流実験ホール外周部 (化学洗浄室入口脇)                             |

1) L は光軸方向、W は光軸直交方向、H は高さ

### 6.3 BL-12C

既に廃止された BL-6B に次いで 1994 年に建設されたビームラインである。従来のサジタル集光に替えて、湾曲円筒面ミラーでビームを集光している。BL-12C の特徴をまとめると以下のようになる。

Si(111)二結晶モノクロメーターを使用し、集光ミラーがあるため大強度を得られる。モノクロメーターにローターリーエンコーダーが付いているため、角度を見失いにくい。湾曲円筒面ミラーで集光をするため、フォーカスが小さく、エネルギーを変えても変化しない。

実験ハッチが広い。

実験ハッチ外の空間も広い。

多素子半導体検出器を備えており、低濃度試料、薄膜試料の蛍光 XAFS 実験が可能。

得られる全強度は BL-7C よりも低い。

高次光除去用ミラーシステムが無いいため 5keV 以下での実験は困難 (小型ミラーをハッチ内に設置して対応する必要がある)。

出射ビーム光軸は水平でない。

ビームラインの構成を図 6.3.1 に示す。この図に示されるように、ビームは水平に対して  $2.89 \text{ mrad} \times 2 = 5.78 \text{ mrad} = 0.33^\circ$  上昇して来る。このため、電動昇降ステージもこの分だけ傾けてある。得られる光子束については図 1.5.1、高次光の割合は図 6.3.2 に記した。

BL-12C のエネルギー分解能はモノクロメーターと集光ミラーの間に設置されているスリット (Slit-2、ミラー前スリット) の鉛直方向の開口で決まる。当然ながら、この開口を大きくすると強度は増大するがエネルギー分解能が下がり、逆に開口を小さくするとこの逆になる。得られた X 線光子束とエネルギー分解能の関係を金属銅箔の XANES スペクトルを例にして図 6.3.3 に示す。電動昇降ステージの操作は BL-7C と同じ。

その他の仕様を表 6.3.1 に記す。

表 6.3.1 BL-12C の主要な仕様

|                          |  |
|--------------------------|--|
| 実験ハッチ寸法 <sup>1)</sup>    | 2.2m(W) × 3m(L) × 2.8m(H)                              |
| 搬入扉寸法                    | 2m(W) × 2.45m(H)                                       |
| 電動昇降ステージ寸法 <sup>1)</sup> | 1000mm(W) × 1500mm(L) 耐荷重 200kg                        |
| 光軸位置                     | 天板は着磁性ステンレス<br>電動昇降ステージ上面から 348mm、オプティカルベンチ上面から 188mm。 |
| オプティカルベンチ                | シグマ光機製 大型アルミ光学ベンチ Σ-01                                 |
| 有害ガス用排気ダクト               | あり (ハッチ上流側)  |
| 検出器用ガス                   | 実験ハッチ手前 (BL-13 側) 及びハッチ上流側                             |
| その他の器具保管場所               | BL-12 下流戸棚   |

1) L は光軸方向、W は光軸直交方向、H は高さ

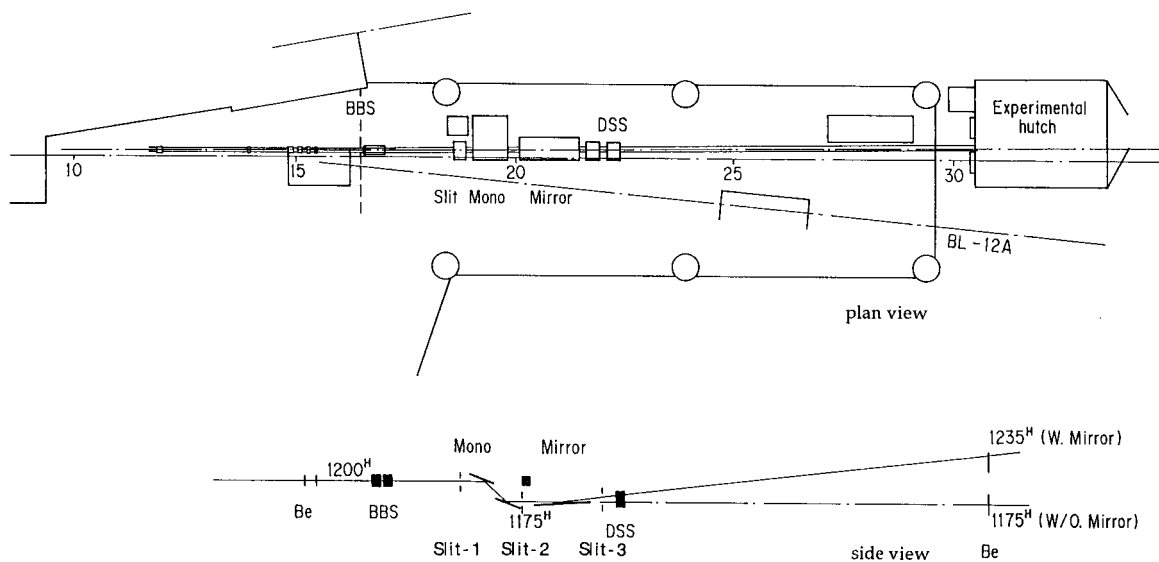


図 6.3.1 BL-12C の構成図。

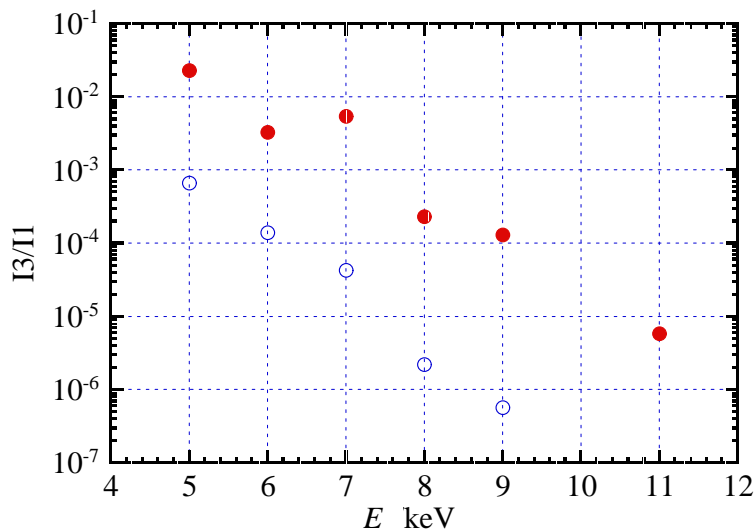


図 6.3.2 BL-12C における高次光の割合。  
 ● : 最大強度 tune 時、  
 ○ : 最大強度の 60% に tune した時

## 6.4 BL-9A

BL-9A は BL-7C 以上の強度を BL-12C 並の使い勝手で実現することを目指して 1999 年までに建設されたビームラインである。BL-9A の特徴をまとめると以下のようになる。

Si(111)二結晶モノクロメーターを使用しているため大強度が得られる。弯曲円錐台ミラーを用いてビームを平行化するためエネルギー分解能を犠牲にせず大強度を得られる。モノクロメーターにローターリーエンコーダーが付いているため、角度を見失いにくい。弯曲円錐台ミラーで集光をするため、フォーカスが小さく、エネルギーを変えても変化しない。高次光除去用ミラーシステムがあるため 4keV 以下のエネルギー域でも高次光の割合が無視しうる。光子密度が高いため、電離箱で使用するガスの種類が他のラインと異なる。光子密度が高いため、試料の X 線照射による変性、損傷が観測されることがある。出射ビーム光軸は水平でない。

図 6.4.1 の構成図に示されるように、BL-9A では弯曲円錐台ミラーで入射 X 線ビームを平行化した後に二結晶分光器で分光し、再度弯曲円錐台ミラーで集光している。弯曲円錐台ミラーはここでは回転放物面の近似として用いている。このビームラ

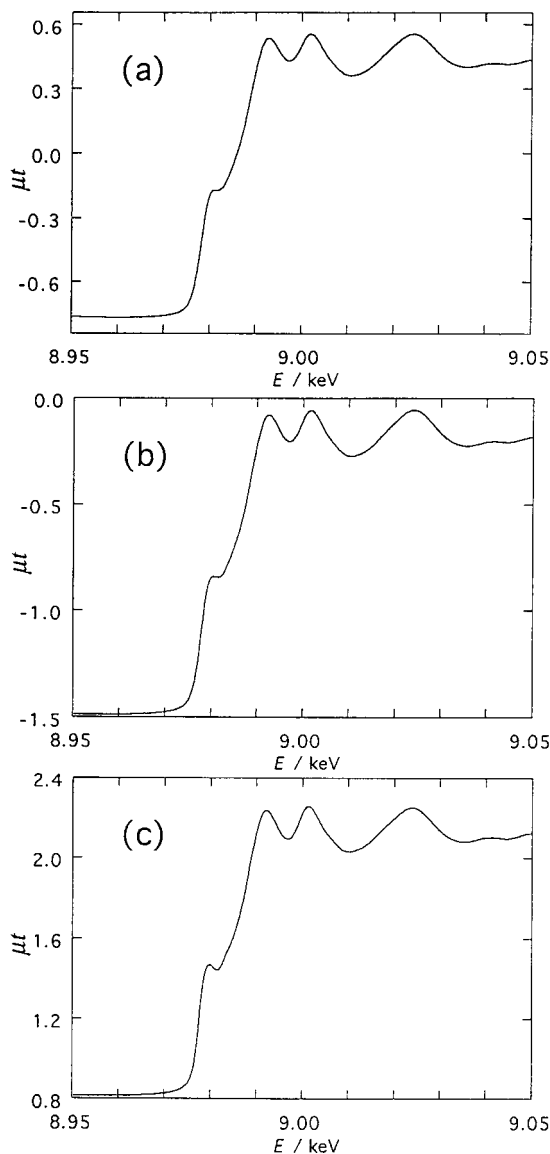


図 6.3.3 Slit-2 (ミラー前スリット) の開口を変えたときに BL-12C で得られる銅箔の XANES。(a)  $7.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、(b)  $4.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、(c)  $6.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。光子束は蓄積電流 300mA に規格化してある。

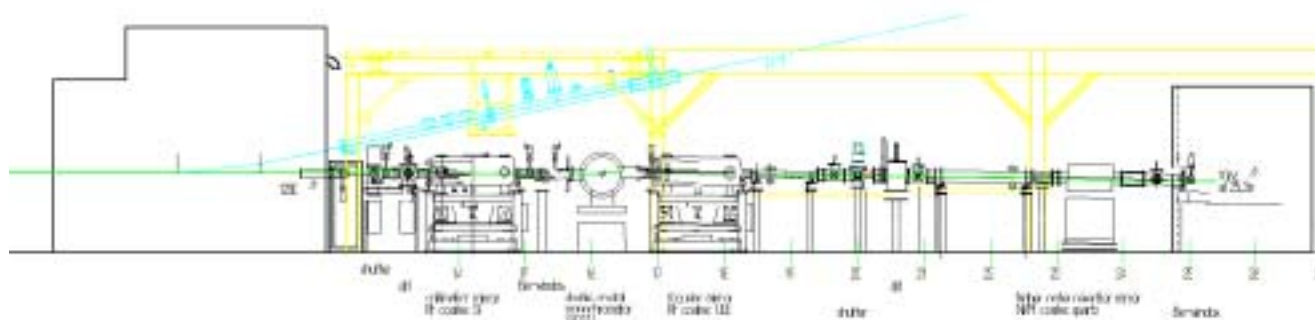


図 6.4.1 BL-9A の構成図。

インでの出射ビームは  $4.2 \times 4 = 16.8 \text{ mrad} = 0.96^\circ$  下向きに傾いており、ビーム高も他のラインより低い。得られる光子束については図 1.5.1 参照のこと。高次光の割合を図 6.4.2 に記す。軟 X 線領域の実験を行うため、Be 窓の厚さが他のラインより薄いので破らない様に注意が必要である。

BL-9 のエネルギー分解能はミラーの形状と分光結晶の rocking curve 幅で決まっており、実験者が制御する部分はない。BL-9A では図 6.4.3 に示すように、BL-12C と比較して高いエネルギー分解能と図 1.5.1 に示したように高い強度を同時に得ることが出来る。

その他の仕様を表 6.4.1 に記す。

表 6.4.1 BL-9A の主要な仕様

|                          |  |
|--------------------------|--|
| 実験ハッチ寸法 <sup>1)</sup>    | 変形しているが、最大寸は<br>2.8m(W) × 2.6m(L) × 2.5m(H)            |
| 搬入扉寸法                    | 1.88m(W) × 2.39m(H)                                    |
| 電動昇降ステージ寸法 <sup>1)</sup> | 1000mm(W) × 1500mm(L) 耐荷重 150kg                        |
| 光軸位置                     | 天板は着磁性ステンレス<br>電動昇降ステージ上面から 348mm、オプティカルベンチ上面から 188mm。 |
| オプティカルベンチ                | シグマ光機製 大型アルミ光学ベンチ Σ-01                                 |
| 有害ガス用排気ダクト               | あり   |
| 検出器用ガス                   | 実験ハッチ下流側   |
| その他の器具保管場所               | なし (主に BL-7C と共用)                                      |

1) L は光軸方向、W は光軸直交方向、H は高さ

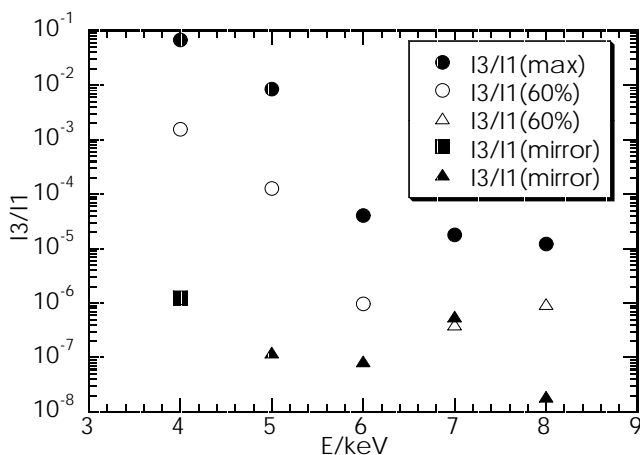


図 6.4.2 BL-9A で得られるビーム中の高次光の割合。最大強度を得るように調整 ( ) 強度が 60% となるように detune ( 、 ) ミラーを利用 ( 、 )。三角は高次光割合を実験的に決められず、この値以下であることを示す。

新設のBL-9Aで測定したCuのX線吸収スペクトル

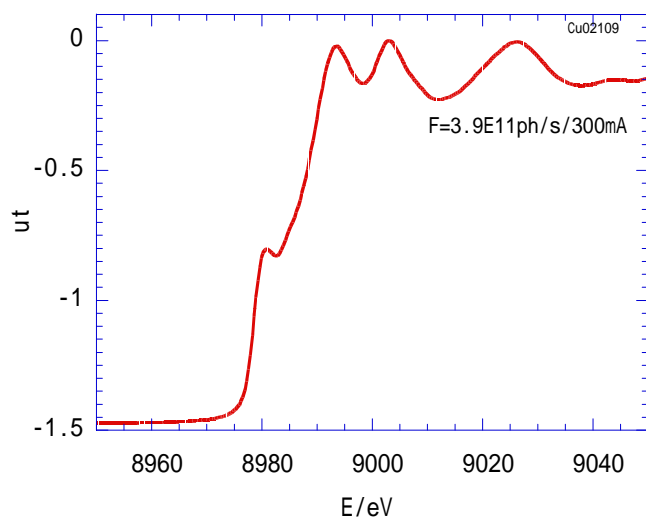


図 6.4.3 BL-9A で測定された金属銅箔の XANES。この時の強度は蓄積電流 300mA 時に換算して  $3.9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  であり、同じ程度の分解能を示す図 6.3.3 の(c) と比較すると約 60 倍の強度である。

## 第7節 XAFS実験

### 7.1 計測系

初期設定を行った後、実験中の機器はパーソナルコンピュータで制御される。図 7.1.1 にモノクロメーター制御を含めた信号処理、制御系のブロック図を示した。BL-7C、9A、12C ではスペクトルの最初の点で計算上のモノクロメーターの Bragg 角とエンコーダーの読み取り値とを照合し、有意のずれがあれば補正する。2 点目以降についてはエンコーダーの読みを用いた補正は行っていない。通常は二結晶の平行性についても特に補正を行っていないが、Si(311)結晶を用いて約 20keV 以上のエネルギー域での測定を行う場合は piezo素子を用いて二結晶の平行性を制御することが出来る。BL-10B の場合はエンコーダーが無いので、パルス数のみを基準にして制御し、同時にステージの高さも制御している(図 6.1.1)。

電離箱に入射した X 線はその中の気体を電離する。電離箱の一方の電極には積層乾電池(または応用光研 714-1C 高圧電源等)によって数百~2kV の電圧がかけられ、電離によって出来た電子を補集する。他方の電極にはイオンが補集され電流信号となって電流増幅器(Keithley 427、Ithaco 1211 または DL Instruments 1211)に入り、電圧信号に変換される。電流増幅器の信号の立ち上がり時間はノイズを抑えながら十分な応答速度を得るため通常 100ms 程度に設定してある。

変換された電圧信号は Voltage to frequency (V/F)コンバーター(ツジ電子 NVF-02B)でパルス列に変換される(10V の入力に対して 1 MHz の出力が得られる)。V/F コンバーター内部にはノイズ低減のため  $f_c=16\text{Hz}$  の low pass filter が組み込まれている。A/D コンバーターを用いずに V/F コンバーターを用いる主な目的は信号の時間積分を可能としてデータの質を良くする事にある。これと同時に電離箱の出力を示す電圧信号はデジタルパネルメーターに表示され、 $I_0$  と  $I$  から  $\mu\text{t}$  が求められ表示される(アナログ演算であるのであくまでも目安である)。

パルス信号はスケーラー(ORTEC 974 Quad Counter/Timer)でカウントされる。このスケーラーは 1 ch のタイマーと 3 ch のスケーラーを持っており、有効桁数は 8 桁であるので、通常オーバーフローすることは無い。スケーラーは所定の時間データを蓄積した後、マイクロコンピュータにデータを転送する。マイクロコンピュータはそのデータをメモリーに保存し、CRT に出力する。1 スペクトルの測定が終る毎にデータはディスクにセーブされる。またリングの蓄積電流値も直接マイクロコンピュータに入力される。このスケーラーはマイクロコンピュータの指令に従って動作するのでユーザーが直接触れる必要はない。

### 7.2 電離箱

#### 7.2.1 電離箱の構造と動作原理

電離箱は  $I_0$  計測の他、透過法での  $I$ 、蛍光法では  $I_F$  の計測等に利用されており、電離箱を正しく使用できるかどうかは XAFS 実験の成否を決めると言っても過言ではない。電離箱は図 7.2.1

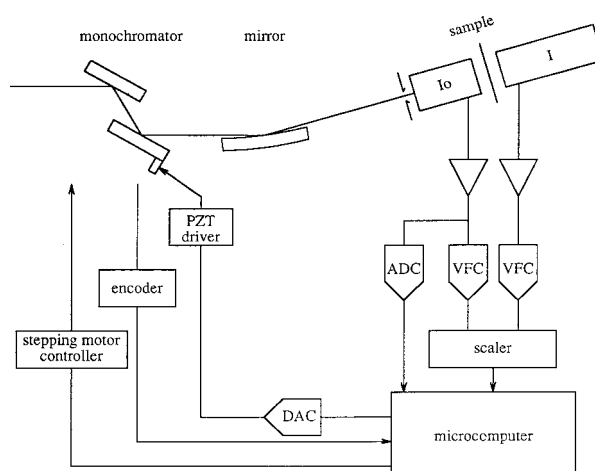


図 7.1.1 BL-12C の制御系。BL-7C、9A も基本は同様である。

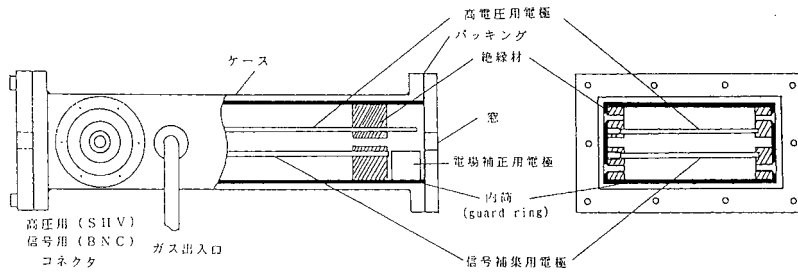


図 7.2.1 平行平板型電離箱の構造。

に示すように単純な構造をしている。二枚の平行配置された電極の間にX線が入射するとそこにあるガスを電離し、その電荷を捕集して入射X線量を知ることが出来る。

$$s = \frac{\alpha E e}{W} I$$

ここで  $s$  は信号電流(A)、 $\alpha$ はガスによるX線の吸収率、 $E$ は入射X線のエネルギー(eV)、 $e$ は単位電荷( $1.6 \times 10^{-19}$  C)、 $W$ は気体を電離するのに期待されるエネルギー(25~30eV)、 $I$ は1秒当たりの入射光子数である。 $I = 10^{10}$  photons/s、 $E = 8000$ eV、 $\alpha = 0.2$ とすると、 $s = 8.5 \times 10^{-8}$  Aになる。

電離箱取扱上の注意点は

- ・ ガス配管の接続、窓等からガス漏れを起こさない。
- ・ X線ビームが電極、絶縁材に当たらないように配置する。
- ・ ノイズの少ない高圧電源を使用する。
- ・ 信号捕集用電極の位置がずれると、電場補正用電極と触れやすいので振動、衝撃を与えないこと。
- ・ 湿気が入るとリーク電流が増え、ノイズの原因となるので大気に開放しないこと。
- ・ 電離箱、信号ケーブルの振動はノイズ源となるので、振動を避けること。
- ・ 電動昇降ステージ等との間を電氣的に絶縁すること。

等である。通常積層乾電池を電源として使用している。また、信号ケーブルに low noise cable を使用しているステーションもある。Low noise cable には赤い熱収縮チューブが巻いてある。

X線によって電離されたガスはそのままでは直ぐに再結合してしまう。これを防ぐために電場

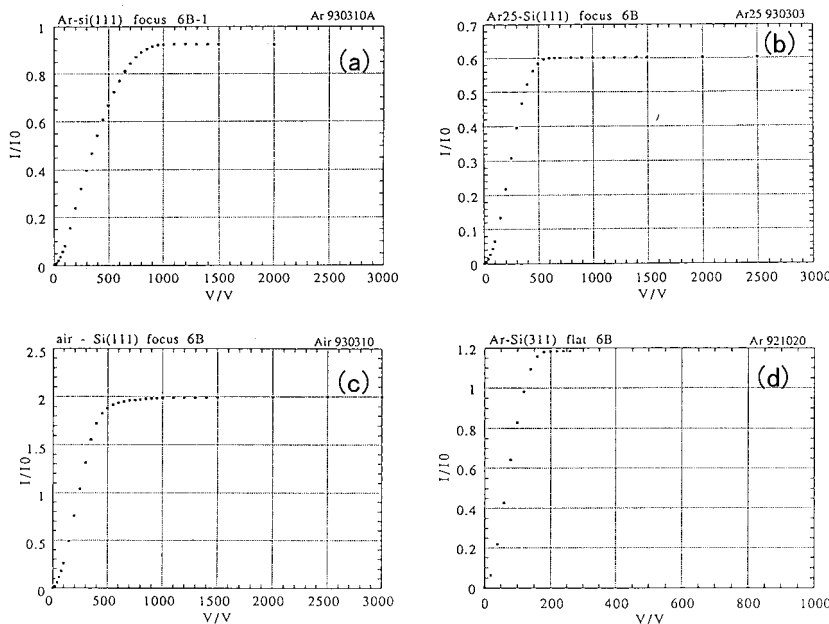


図 7.2.2 電離箱の飽和曲線。  
a: Ar ガス、 $s=3.2 \times 10^{-6}$  A  
b: Ar(0.25)+N<sub>2</sub>(0.75)、 $s=2.2 \times 10^{-6}$  A  
c: air、 $s=5.7 \times 10^{-7}$  A  
d: Ar、 $s=7.8 \times 10^{-8}$  A

旧 BL-6B で測定したデータで、a~c では Si(111)で分光した集光ビーム、d では Si(311)で分光した非集光ビームを使用している。入射X線エネルギーは約 9keV。

を印加している。使用するガス、入射X線強度、印加電圧と信号電流の関係を図 7.2.2 に示す。図で立ち上がっている部分は再結合が無視できない部分で、別の表現をすると出力電流が入射光子束に比例しない部分である。従って、十分に飽和した状態で使用する必要がある。経験では見かけ上の飽和点の倍程度の電圧を印加すると安定になる。(a)と(b)を比較すると、吸収率が高い程、飽和する電圧が高くなる。また、(a)と(d)を比較すると、入射光子束(より正確には光子密度)が高くなるほど飽和する電圧が上がる。これらは電荷密度の差に由来する。空気の組成は79%の窒素、20%の酸素と1%のアルゴンであり、検出効率はAr(0.25)+N<sub>2</sub>(0.75)よりも低い。従って電荷密度も低くなるので、より低い電圧で飽和しそうであるが、(b)と(c)を比較すると逆になっている。これは酸素がアニオンとなってカチオンと再結合を起こしやすいためである。この様に酸素、水等が電離箱に入ることを防ぐ必要がある。

### 7.2.2 電離箱に印加する電場について

7.2.1 節に記したように、電離箱にはイオンと電子の再結合を防ぎそれぞれの電荷を補集するために電場を印加する。必要となる電場は入射X線によって電離したイオン・電子の密度で決まり、従って、使用するガスの種類・圧力、ビームの断面形状、強度に依存する。各実験ステーションで得られるビームの大きさ、強度は図 1.5.1 や第6節に記した様に異なる。従って、必要となる電場強度はステーション、実験条件によって異なる。原理的には電場を増せば再結合は防げるが、電離箱内部の耐電圧や作業時の安全性を考慮して、最大印加電圧を2kV程度に抑えている\*。このため、BL-9Aでは他のステーションと異なるガスの選択を余儀なくされることがある。

必要な電場を求めるには図 7.2.2 に示したように電場を変えながら出力信号を測定して曲線を描き、見かけの飽和電場の2倍程度をかけるのが好ましい。電場が十分である場合は検出系の直線性が高いので、入射前後でも $\mu t$ が不連続とならない。またこの様な条件では(試料側に問題が無い限り)グリッチ等で入射強度が急変しても $\mu t$ ではキャンセルされる。

## 7.3 装置の起動

実験を開始する前に次の機器の電源を入れる。通常殆どの電源は入った状態になっている筈であるが確認すること。これらのスイッチには**赤いシール**が貼ってある。また特に必要の無い限りこれらの電源を切らないこと。なお主な機器の通常の設定位置には黄色または緑色のシールが貼ってある。どのステーションでも基本的に同じであるので、BL-12Cを例に取り、実験を開始する前に投入すべき電源類を示す。ここに記す機器配置、型番は執筆時点のものであり、故障、改良等のために変更される場合がある。それらは当該ステーションのlog bookに記す。

### 1. 測定器用ラック内の電源スイッチ

上から

RING CURRENT(DCCT)のトグルSW (リングの蓄積電流表示)

NIM BIN のトグルSW (V/F、HV等) (許可なく切らないこと)

ロータリーエンコーダーのカウンター(VRZ460) (許可なく切らないこと)

パルスモーターコントローラー(PM4C-05)のプッシュSW

ピエゾ素子用高圧電源のトグルSW(P-862)

PC用CRTのプッシュSW

マイクロコンピューター本体のプッシュSW

\* 大きな放電を起こすと、電流増幅器を破損し、積層乾電池を焼損する恐れがある。



拡張ボックス(PC9811)のプッシュ SW (通常 ON になっている)

レーザープリンターのシーソー SW

## 2. モノクロメーター周辺 (通常 ON になっている)

モノクロメーター下部のトグル SW (パルスモータードライバー用電源)

冷却式送水装置の SW(モノクロ用、スリット用)

## 3. ハッチ内

電流アンプのトグル SW (2 ケ) (許可なく切らないこと)

ステージ下部のトグル SW(2 ケ) (ステージ上下用パルスモーター)

クライオクーラー位置調整用モータードライバー

ロータリーポンプのプッシュ SW (クライオクーラーの排気用、投入前にバルブが閉まっていることを確認)

クライオクーラー真空計測用熱電対真空計(MTG-011)の電源プラグ

BL-7C、BL-10B では下側の NIM BIN の電源を入れる。

BL-10B にはない。BL-7C では ND261。

BL-10B では IPM2C-01。

BL-9A では左隣のラックにある。BL-10B にはない。

BL-12C のみ

BL-10B では冷却式送水装置のプラグを入れる。BL-9A ではモノクロメーター用とミラー用と 2 台ある。BL-7C はモノクロメーター用の 1 台のみ。

BL-7C、9A、10B ではスイッチは 1 個。

BL-7C にはない。BL-10B ではステージ下部に置かれたボックスの電源。

BL-7C にはない。BL-10B、9A ではハッチ外にある。

BL-7C にはない。

## 7.4 測定条件の設定

ここでは単色 X 線ビームとスリットの位置関係がほぼ良好でモノクロメーターの調整が既に完了している場合を仮定している。そうでない場合は 4.1、4.8 節を参照のこと。

### 7.4.1 $I_0$ 前スリットの調節

XAFS 測定用ステージの一番上流側に四象限スリットが設置してある。このスリットは最終的に試料に入射するビームの形状を規定する。従ってこのスリットを通過するビームの強度が最大となり、ビームの形状がこのスリットで規定される事が望ましい。

先ず Linagraph を  $I_0$  前スリットの上流側に貼って入射ビームの形状と位置を確認する。ビームがスリットの中心から外れている場合は、上下方向のずれに関してはステージを上下して、水平方向のずれについては SLIT CONTROLLER を用いて大体合わせる。BL-10B の場合の水平動は手動で調整する。これらの位置を変更した時は日時と共に log book に記録する。BL-7C、9A、12C ではモーターコントローラーの読み (ステージの上下は PM4C-05 の C チャンネル、水平動はオプトマイクコントローラー) を、BL-10B ではステージの昇降については IPM2C-01 の A-CH の値を記録する。BL-7C、10B のスリットの水平動はマイクロメーターヘッドの読みを記録する。

次にスリットを希望の大きさにし、 $I_0$  用電離箱の出力をデジタルパネルメーターで見ながら 4.8 節に記したと同様にして二結晶の平行度を合わせ、再度ステージの上下とスリットの水平移動をして最大強度となるところを探す。この操作を何回か繰り返す。デジタルパネルメーターの表示及びその前段の回路系は約  $\pm 10V$  で飽和するので、飽和しない様に電流アンプのゲインを選択する。スリットの開きはマイクロメーターヘッドを手動で調整して決める。通常の吸収スペクトルの測定では BL-7C、10B では横 5 ~ 10 mm  $\times$  縦 1mm 程度、BL-9A、BL-12C では縦横各 1mm 程度の大きさのビームを用いる。

なお、BL-7C で集光した場合や BL-9A、BL-12C ではビームの発散が大きいため、スリットから離れるとビームの大きさ、形状が変化する。従って試料が小さい場合は出来るだけ近づけるべきである。スリットの前後でのビームの形状をリナグラフやポラロイドフィルム等を用いて点検する。

#### 7.4.2 電離箱用ガスの選択

電離箱へ供給するガスの配管は図 7.4.1 の様になっている。各ラインのポンベの位置は表 7.4.1 に記す。10ℓポンベ以外のポンベの主バルブは通常開いている。制御部は各ステーションのハッチの脇にある。

表 7.4.1 各ステーションのポンベ置き場

|        | 47 ℓポンベ(主に $N_2$ -Ar 系ガス) | その他のポンベ     |
|--------|---------------------------|-------------|
| BL-7C  | ハッチ上                      | ハッチ上流側      |
| BL-9A  | ハッチ下流側                    | ハッチ下流側      |
| BL-10B | ハッチ裏(BL-11)側              | ハッチ裏(BL11)側 |
| BL-12C | ハッチ手前(BL-13)側             | ハッチ上流側      |

ガス及び用いる電離箱の選択によって検出効率が大きく変化する。 $I_0$  用電離箱の X 線に対する吸収率は統計精度の観点からは 15% 位(10 ~ 25%) が好ましく、I 用電離箱の場合は 90%位が好ましい(第二部 2.1 節)。但し、 $10^9$  photon/s 程度以上の光子の入射する XAFS 実験では光子の統計精度がスペクトルの S/N を決めることは稀であるので、 $I_0$  について必要以上にこの値に拘る必要はない。I 用のガスでは基本波に対する検出効率と高調波に対する検出効率の比の大きいものが好ましい。検出効率の概算値及びこれに基づくガス及び電離箱の選択については第二部に記す。現在ステーションで用意しているガスは  $N_2$ 、Ar、 $N_2$  - Ar 混合ガス (Ar が 15、25、50%) 及び  $N_2$  - He 混合ガス ( $N_2$  が 30 又は 10%) である。但し  $N_2$  - He 混合ガスは BL-10B には配置していない。また、時により Kr ガスを用意している。

用いるガスを交換する手順はいくつかあるが最も一般的な方法は以下の通り(図 7.4.1 参照)。 $I_0$  用電離箱のガスを  $N_2$  から Ar に交換する場合を例にする。通常  $N_2$  - He ガスを除き主バルブは開いている。閉じている場合は開ける。

1.  $N_2$  用の  $VI_0$  を閉じる。
2. バイパス弁  $Vb-I_0$  を開き、配管中のガスを放出する。
3. パネルに取り付けられた圧力計が 0 になったら、ガス切り替え弁  $V SEL-I_0$  を  $N_2$  から Ar に切り換える。
4. Ar 用の  $VI_0$  を開き、バイパス用流量計の目盛りが 1 ℓ/min 程度になるよう調節し、電離箱内のガスを置換する。**蛍光 XAFS 用電離箱を用いる場合は**検出器を接続せずに配管内のガスを置換し、その後流量を 0.1 ℓ/min 程度に抑えて検出器を接続する。これは蛍光 XAFS 用電離箱の窓は薄く、広いので圧力を掛けて窓が伸びて、マイクロフォニックノイズの原因となる

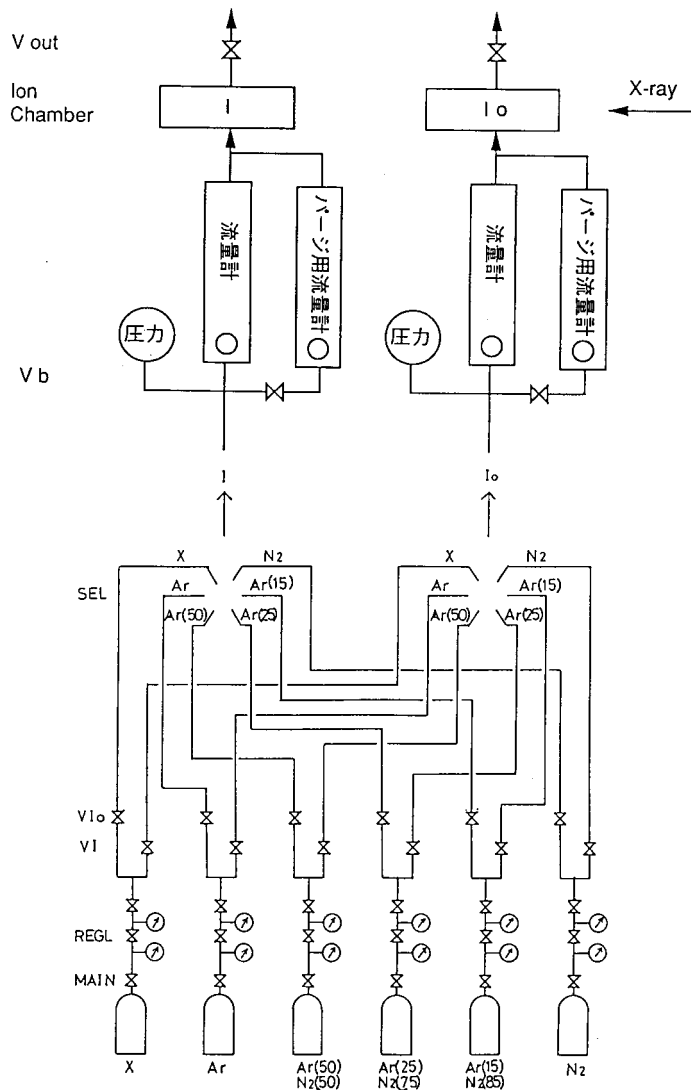


図 7.4.1 電離箱用のガス制御盤、配管図。

ことを防ぐためである。

5. 数分程度してガスが置換されたなら、バイパス弁  $V_b-I_o$  を閉じ、流量計の目盛りを  $2 \sim 5\text{cc/min}$  程度に調整する。Kr へ置換する場合は時間を短縮する。一般的に重いガスから軽いガスに置換するときは長目に行く。ここでバイパス弁を閉め忘れるとポンベが空になるのでタイマーを使うことを推奨する。
6. ポンベの一次圧を時々記録する。目に見えて圧が低下するような場合は配管に洩れがあるので点検、修理を行う。

注 1 ガスの置換が不良だとブロックの区切りでスペクトルの傾きが変わる。

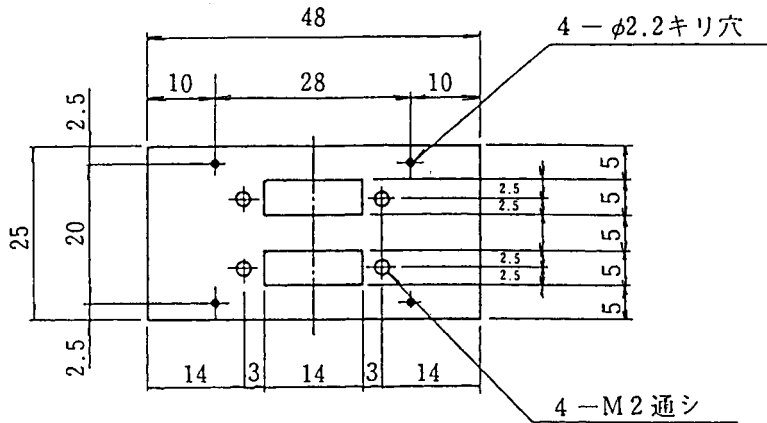
注 2 **バイパス弁 ( $V_b$ ) を締め忘れないこと**。混合ガスは納期が長く、その間実験できなくなる。また Kr ガスは  $10\text{l}$  ポンベ 1 本で 13 万円程度する。

注 3  $V_{out}$  は電離箱の出口バルブであるので通常開けておく。 $V_{out}$  を閉じてバイパス弁を開けると圧力がかかり電離箱の窓を壊すことがある。

注 4 電離箱の窓に穴を開けないよう注意すること。洩れがあると測定中にガスの組成が変化し、スペクトルに異常が出る。**穴を発見した場合は担当者に連絡すること**。粘着テープを用いると粘着剤中の微量の不純物\*で吸収端が観測されたり、厚さむらによるトラブルが生じることがある。

\* 例えばスコッチテープ中には多量の硫黄、塩素、臭素が含まれている。

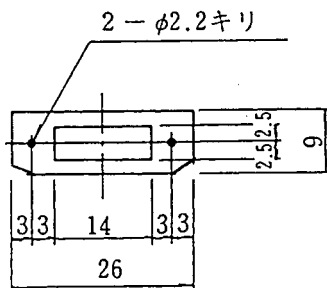
①



材質：Bs

t 3

②



t 1

|        |       |     |               |
|--------|-------|-----|---------------|
| 1983   | 12.21 | 1/1 | 試料ホルダー<br>(Ⅱ) |
| 野村     |       | 三角法 |               |
| KEK-PF |       |     |               |

図 7.4.2 試料ホルダーの一例

2.2 のキリ穴は皿もみした方がよい。

この方法は簡便であり、通常の測定には充分であるが、以下のような問題点も持っている。

1. ガスを完全に置き換えるにはかなりの時間を要する。
2. 開放系であるので大気圧の変動の影響を受ける。

従って、より精密な測定を必要とする場合は電離箱の真空排気、ガス封入を繰り返し、封止状態で使うことが望ましい。この場合は僅かな洩れによっても感度が変わるので取り扱いには細心の注意が必要である。また排気時は高圧電源、電流増幅器の接続を外す必要がある。高圧を印加したまま真空排気すると放電が生じ、電流増幅器、電源の双方を壊す恐れがある。

### 7.4.3 試料の取り付け

通常の金属箔や粉末試料の場合、サンプルホルダーを用意してそれに試料を取り付けると便利である。試料ホルダーの一例を図 7.4.2 に示す。外側の四つの穴にネジを通して試料ホルダー治具に取り付けるようになっているのでこの穴位置を合わせれば他の形状でも取り付けられる。但し余り大きな物は周囲の物にぶつかるので、この図の大きさより余り大きくしない方がよい。

先にも記した様に  $I_0$  前スリットを通ったビームの強度を電離箱でモニターして、強度の規格化をしているので、このスリットより下流側で試料以外のものでもビームを切ってはいけない。また試料の無い部分をビームが透過しては正しいスペクトルを得ることは出来ない。従って X 線が試料の中を透過する様に試料の位置を調整しなければならない。試料に組成や厚さのむらがあ

ることはこれらと等価であるので、試料の均一性にも注意を払う必要がある（第二部第 2 節参照）。

いくつかの試料位置設定方法を示す。詳細については各実験者で検討すること。

- A) Kodak 社製の"Linagraph Direct Print"と呼ばれる X 線検出紙を試料ホルダーに取り付けてビームの像を記録すればビームの位置が分かる。"Linagraph"は撮影したその場で像を観察できる。この像の位置をトースカンの針先に移したり、レーザーポインターでマークしておけばそれらと試料の位置を合わせれば良いことになる。
- B) ビームの位置は大体予想できるので、その予想位置の付近にトースカンの針先を置き、ポラロイドフィルムで写真を撮る。ビームの像と針先の影からビーム位置が分かる。ビームの位置が決まったらそれをトースカンの針先やレーザーポインターに移しておくとう便利である。
- C) 図 7.4.3 に示すような治具をクライオクーラーの試料ホルダーに取り付け、クライオクーラーのステージを上下方向に動かしながら I<sub>0</sub> 用電離箱の出力が最大になる所を探る。最大地点が見つかったらポラロイドフィルムでこの治具の影を撮影する。写ったパターンから容易に穴位置とビームの関係が分かるであろう。先と同様にビーム位置をトースカンの針先やレーザーポインターに移しておく方がよい。

このようにして決まったビーム位置に合わせて試料をセットする。いずれの場合も I<sub>0</sub> 前スリットを透過した直後のビームイメージと試料透過後のビームイメージを比較しておく方がよい。通常一度試料位置を決めたら、試料交換の度に写真を撮る必要はない。但し、試料の厚さむらやピンホールが予想されるときはポラロイド写真を撮って点検すべきである。

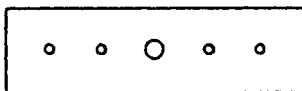


図 7.4.3 ビーム位置合わせ用治具の一例。

**トースカンを使用するときは以下の点に注意が必要である。**

- ・ トースカンの針先で電離箱の窓に穴を開けないこと。このためには電離箱の窓に Linagraph を貼るのではなく、試料ホルダーに貼ること。
- ・ キャリアの固定が甘いと針先の位置は意味が無くなる。しっかり固定してから位置合わせをすること。
- ・ トースカンの針先はなるべく水平に近い状態にした方が誤差が小さくなる。トースカン針の固定部付近をドライバーの柄等で軽く叩くと針先の位置調整をし易い。

**レーザーポインターを使用するときは以下の点に注意が必要である。**

- ・ キャリアの固定が甘いと意味を持たなくなる点はトースカンと同じ。
- ・ 試料と非接触であるので、試料とポインターの距離を一定にしないと意味がない。

#### 7.4.4 電流増幅器の設定

電流増幅器はステージ上（BL-9A、10B では近くの棚上）に置いてあり、ラック中央のデジタルパネルメーターの表示を見ながらその利得を決定する。主な注意点は以下の通り。

1. 電流増幅器及び V/F 変換器は XAFS 実験にとって極めて重要な機器である。実験に先立ち十分なエージングが望まれる。従って、不必要に電源を切らないこと。
2. 電流増幅器及び V/F 変換器を最も直線性の良いところで使う様に出力信号が 1V のオーダーのなるべく高い値（出来れば 5V 以上）になるようにする。
3. 全スペクトル領域で信号の絶対値が 10V を超えないようにする。一度オーバーフローすると相当長時間に亘ってドリフトが観測される。

4. rise time を適当に設定する（通常 100ms）。 $I_0$  と  $I$  は同じ rise time である方が望ましい。
5. 電流補償器(Current Suppression)の性能は電流アンプ本体より劣るので使用しない。またシャッターを閉じたときのカウント数が 0 の場合は ZERO ADJ を調整して毎秒数十カウント程度のオフセットがあるように調整する。このオフセットは OFFSET 測定をしておけば、プログラム中で差し引かれる。
6. 結線を変更したときは必ず元に戻す。誤って高圧を接続しないように注意する。不注意により破損すると数十万円の修理費が必要となるのみならず、数ヶ月に亘ってステーションを閉鎖せざるを得なくなる。
7. 電流増幅器の温度が変化すると温度ドリフトが生じるので、ハッチの中に熱源を持ち込まない様にする。

## 第 8 節 制御用マイクロコンピュータ

### ルール

- ・ユーザーは USER>以外のディレクトリにアクセスしないこと。本取説に記された全ての動作はディレクトリ USER で出来る。
- ・マイコン周辺のスイッチ類の設定、結線を許可なく変更しないこと。許可を受けて変更した場合は終了後元に戻し、動作確認を行うこと。
- ・ハードディスクを初期化しないこと。

### 8.1 計算機の仕様

執筆時点の各ステーションの制御用計算機的主要仕様は以下の通り。

|               | BL-7C              | BL-9A              | BL-10B              | BL-12C             |
|---------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| マイコン          | NEC<br>PC9801FA/U2 | NEC PC9821Ap       | NEC<br>PC9821Xs/U7W | NEC PC9801DA       |
| CPU           | 486DX2<br>31.9MHz  | 486DX2 66 MHz      | 486DX2 55 MHz       | 80386              |
| OS            | MS-DOS<br>ver.5.0A | MS-DOS ver.6.20    | MS-DOS ver.5.0A     | MS-DOS ver.5.0A    |
| 日本語入力         |                    |                    |                     |                    |
| データ記録媒体       |                    |                    |                     |                    |
| ハードディスク       |                    |                    |                     |                    |
| 3.5"FDD       |                    |                    |                     |                    |
| 5.25" FDD     | -                  | -                  |                     |                    |
| MO(128/230MB) | -                  |                    | -                   |                    |
| レーザープリンタ      | Canon<br>LBP-A404E | Canon<br>LBP-A404E | Canon<br>LBP-A404F  | Canon<br>LBP-A404G |
| トナーカートリッジ     | EP-L               | EP-L               | EP-P                | EP-P               |

注：

- ・ステーションによる機器の差は開発、更新時期の差に由来するものである。今後とも変更される場合もある。

### 8.2 周辺機器についての注意

#### 8.2.1 フロッピーディスクドライブ

各ステーションで扱えるディスクの規格、フォーマット方式及び IBM の DOS/V 規格との互換性を表 8.2.1 に記す。元来 NEC の PC9800 シリーズのパーソナルコンピュータは IBM 規格の 3.5" 1.4MB フロッピーディスクをサポートしていなかった。一方、最近では 1.4MB が標準的なフォーマットとなっている。BL-7C、12C ではこれに対応するため**特殊なフロッピーディスクドライブ**を使用している。

BL-9A、10B については特別な注意事項はない。ディスクのラベル面を上側にして挿入する。また、フロッピーディスクを書き込み許可状態にしておく。

BL-7C、12C では**特殊な 3.5"フロッピーディスクドライブ**を使用している。通常の 640kB/720kB/1.2MB にフォーマットしたディスクを使用する場合はディスクドライブの緑のシールを

表 8.2.1 各ステーションで扱えるフロッピーディスクの規格と互換性

| ディスクフォーマット           | スイッチ | IBM 互換性 | BL-7C | BL-9A | BL-10B | BL-12C |
|----------------------|------|---------|-------|-------|--------|--------|
| <b>3.5 インチ</b>       |      |         |       |       |        |        |
| 2DD (640kB) 8sec/tr  | なし   | ×       |       |       |        |        |
| 2DD (720kB) 9sec/tr  | /9   |         |       |       |        |        |
| 2HD (1.2MB) 8sec/tr  | なし   | ×       |       |       |        |        |
| 2HD (1.4MB) 18sec/tr | /4   |         |       |       |        |        |
| <b>5.25 インチ</b>      |      |         |       |       |        |        |
| 2DD (640kB) 8sec/tr  | なし   | ×       | -     | -     |        |        |
| 2DD (720kB) 9sec/tr  | /9   |         | -     | -     |        |        |
| 2HD (1.2MB) 8sec/tr  | なし   | ×       | -     | -     |        |        |
| 2HC (1.2MB) 15sec/tr | /5   |         | -     | -     |        |        |

sec/tr はセクター / トラックの略

スイッチはフォーマット時に付けるスイッチを意味する (例 FORMAT B: /4)

2DD でフォーマットする時は 2DD 用の、2HD, 2HC の時は 2HD 用のディスクが必要。

は特殊な取扱を必要とする (後述)。

貼ったボタンが飛び出し、近くの赤い LED が消灯した状態で使用する。この時のドライブ名はドライブに書かれた名前の内若い方である (D/F と書かれていたら D)。

1.4MB(IBM compatible format)を使用する時は緑のシールを貼ったボタンを押して、近くの赤い LED が点灯している状態で使用する。この時のドライブ名はドライブに書かれた名前の内大きい方である。また、この状態ではディスクのフォーマット、ディスクコピーに関しても特殊なコマンドを使用する (8.4 節参照)。使用法を誤るとデータを書き込めなかったり、書き込んだデータに上書きしたり、持ち帰って読めないこともある。ステーションの log book に記された注意を良く理解してから使用すること。このような誤りをしたときは、被害を最小限にするため、それ以上データを書き込まず野村まで連絡すること。条件が良ければかなりのデータを復旧出来る。

今後、5.25"ディスクのサポートは廃止する方向にある。

### 8.2.2 MOディスクドライブ

BL-9A、12C では多素子 SSD の利用に対応するため 3.5" MO ディスクドライブを設置してある。**誤ってフロッピーディスクを挿入しないこと。**また、フォーマットには時間が掛かるので、予めフォーマットしてから持って来ること。読み書き出来るディスクは 128/230MB のディスクに限定される。なお海外では MO は余り普及していないので注意が必要。

### 8.2.3 レーザープリンター

- ・ ON LINE 状態にあることをオンライン (ON LINE) スwitchの緑色の LED で確認する。
- ・ 紙切れ、ジャム等正常に印刷出来ない状態が発生すると測定が停止状態になる (出力待ち状態になる)。パソコンがハングアップしたように見える時はレーザープリンタの障害を疑うこと。特に BL-10B のレーザープリンターでエラーの発生が多い。



### 8.3 ソフトの概要

計測制御用としては以下の四つのソフトをサポートしている。

BLnnn01 : XAFS 測定、データ出力用

第 9 節参照

FDMC : Focusing Double Mirror 制御用 (BL-7C のみ)

5.5.4 節参照

MIRC2 : Mirror 制御用 (BL-9A のみ)

5.5.6 節参照

バージョンアップ等のためプログラム名は変更される場合があるので、log book の記載事項に注意すること。

### 8.4 OSに関する知識

プログラムは MS-DOS(®Microsoft Corporation) の上で走る様に作られている。MS-DOS は Windows が主流になる前の時代の OS で、基本的に character ベースの single user、single task の OS である。GUI(Graphical User Interface)に慣れた方は最初違和感を覚えられるかも知れないが、Windows よりもはるかに安定なシステムであり、訳の分からないエラーメッセージに悩まされたり、突然爆弾マークが出てハングアップすることも極めて少ない。

OS (オペレーティングシステム) の詳細について知る必要はないが、以下の事を知っておくと便利である。以下のコマンドは全て A:¥USER>が CRT に出ている状態で入力する。以下例に用いるドライブは B とする。ドライブ C を使う場合は B:の代わりに C:とすること。

#### イ. フロッピーディスクのイニシャライズ

MS-DOS に詳しくない方は IBM フォーマット(1.44MB)済みのディスクを持ってくることを勧める。

NEC フォーマット(1.2MB)の場合

FORMAT B: 又は FORMAT B:/V

後者はディスクにボリュームラベルを付ける時に用いる。

BL-9A、10B で 1.4MB フォーマットの 3.5"ディスクを用いる場合

FORMAT B:/4 又は FORMAT B: /4 /V

BL-7C、12C で 1.4MB フォーマットの 3.5"ディスクを用いる場合

FDFMT F: /18 または FDFMT F: /18 /V

スラッシュの前はスペースを空けること。

以下 CRT 上に出る指示に従って操作する。これ以外のフォーマットについては 8.2.1 参照。

フロッピーディスク (FD) はラベル面を上側に向けて入れる。

イニシャライズすると FD 中の全てのデータが読めなくなるので注意。

測定を始める前に何枚かイニシャライズしておくことを勧める。

#### ロ. FD 中のファイル名のリストをとる

DIR B: 又は DIR B:/W

前者の場合はファイル名と共にファイルサイズや作製日時等も表示される。

後者の場合はファイル名のみが表示される。

#### ハ. ファイルの複写

測定中に F D が一杯になるとデータファイルはハードディスク (HD) 上に作られる。持ち帰る為には FD 等に複写し、HD 上のそのファイルを消去する。

COPY A:DATA001.D B:/V (HD 上のファイル DATA001.D を B ドライブの FD 上に複写

する。FD 上の名前も DATA001.D にする)

COPY A:\*.D B:/V (HD 上の拡張子が D のファイルを全て B:ドライブに複写する)

## ニ．ファイルの消去

DEL A:DATA001.D (HD 上のファイル DATA001.D を消去する)

DEL A:\*.D (HD 上の拡張子が D のファイルを全て消去する)

誤って必要なファイルを消去しないように注意する。

## ホ．フロッピーディスク / MO のバックアップ

フロッピーディスク / MO のバックアップ (ボリュームコピー) をとるときは、

DISKCOPY B: C:

とすると、B:に入れたフロッピーディスクのコピーが C:に入れたディスクに作られる。これはハード的なコピー作業であるので、C:に入れたディスクに書かれていたデータは消去される。また、ドライブ名の順番を間違えると悲劇を招く。念のため、コピー元のディスクは書き込み禁止とする事が好ましい。

MO の場合はドライブが 1 台しかないので、DISKCOPY F: F: の様に同じドライブ名を指定し、表示される指示に従って入れ替える。

BL-7C、12C で 1.44MB のディスクを使用する場合は

FDCOPY F: G:

## ヘ．ファイルの名前の制約

Windows や Macintosh、UNIX との差が大きいため注意が必要である。**ファイルの名前は 1 ~ 8 文字の長さの "ファイル名" と 0 ~ 3 文字の長さの "ファイル名拡張子" とから構成され、その間にはピリオドを付けなければならない。**使用できる文字は半角英数字及び '\$()@&#^{}-\_|' である。大文字と小文字の区別はなされない。拡張子は省略しても構わないが、パラメータファイルについては PAR か P、データファイルについては D か DAT という拡張子を付けると後で便利。

良いファイル名の例      CUFOIL.D      MO000001.DAT      CUKEX.PAR

悪いファイル名の例      MO8611191.D      (ファイル名が長過ぎる)

TIK.EX.PAR      (ピリオドが多過ぎる)

## ト．ディレクトリーについて

MS-DOS にはディレクトリーという概念があるがこのソフトではデータファイルを全てカレント (今開いている) ディレクトリー上に作っている。通常フロッピーディスクの場合はルートディレクトリーである (プログラム起動前にデータディスクのディレクトリーを変更しておけば、そちらに記録される)。また HD の場合は A:¥USER という通常ユーザーが操作をするディレクトリーに書かれる。

OS についてこれ以上の情報についてはステーション備え付けの「MS-DOS 5.1 ユーザーズマニュアル」参照のこと。

## 第9節 XAFS測定用ソフトウェアの利用

XAFS を測定する為のソフトウェアを用意してある。執筆時点で使用しているプログラムの呼び出し方法は BLnnn01(nnn はビームライン名、例えば BL7C01、BL12C01)である。呼び出し方法が変更された場合はステーションの log book に記す。プログラム起動前に各スイッチが所定の位置に設定されていることを確認する(7.3 節参照)。この時点で各スイッチが所定通り設定されていない場合の動作は保証しない。またいくつかの設定は CONDN.CND というファイルを参照しているので、CONDN.CND を消してはならない。USER ディレクトリ以外に入らないというルールを守っている限り誤って消去することはない。

この BLnnn01 はプログラムを呼び出すためのバッチファイル(マクロ)であり、以下の三つのプログラムを順次呼び出す。

SETCOND.EXE

DISKRW.EXE

MDHX02.EXE

ここで、SETCOND.EXE はデータをセーブするディスクや計数に使用するスケーラ等の動作環境を指定する。次に DISKRW.EXE は指定したディスクに対する書き込み、読み出しテストを行う。これは BL-7C、12C で使用しているフロッピーディスクドライブの操作ミスによってデータがディスクに記録出来ない(ということに気づかずに実験を継続した)という障害が発生したことに対応した処置である。その後、実際の XAFS 実験制御ソフト MDHX02.EXE が起動する。

これらのソフトの主要部は MS-FORTRAN で、一部は MASM で記述されている。

### 9.1 一般的な注意事項

このプログラムを使う上での一般的な注意事項をまとめておく。

イ．以下のプログラムの説明ではメッセージと利用者の応答例を枠の中に示す。

{ } 内は利用者の応答例である。{ } 内の入力後、リターンキーを押すこと。

ロ．ユーザーへの入力促進文中に DF: の表示(default の略) の後に数字が出ている所でその数字のままで良いときは / (半角スラッシュ) を入力するとデフォルト値を入力したのと同等に扱われる。

|  |
|--|
| number of blocks (max 10) DF: 4<br>{/} |
|--|

は 4 を入力したのと同じに扱われる。

DF: の無い入力促進に対して / を入力したときの動作は保証しない。

ハ．以下の様に数字の入力を求められた場合、1 を入力すれば OK、1 以外の数値を入力すれば NG とみなす。数値以外を入力するとエラーと見なされる。

|               |
|---------------|
| If OK, type 1 |
|---------------|

ニ．試料名以外への入力とは原則として半角の英数字である。試料名については日本語も使用可能である。日本語入力モードと半角入力モードの切り替えは CTRL/XFER(CTRL キーと XFER

キーを同時に押下する)でトグル動作する。

#### ホ . 入力 of 誤りについて

リターンを押す前の修正はカーソル又は BS キーを動かして行う。数字を入力すべき所に文字を入力する・選択可能範囲以外 of 入力をする等 of 入力ミスについては出来る限りソフトでチェックする様にしている。この場合、再度入力促進が出るので正しい入力をする。これら以外 of 入力ミスについてはチェックしていないので、入力時には注意する。

へ . STOP キーや CTRL/C を入力すると、プログラムは停止し OS へ戻る。プログラムがハングアップした時以外は用いないこと。

## 9.2 動作環境 of 設定

以下 of 様にしてプログラムを起動すると、まず各種 of 動作環境 of 設定を行う。以下 BL12C の場合を例にとりて示す (他のステーション of 場合、特に注意を要する点のみ注記する)

```
A:¥USER> {BL12C01}
```

```
Which condition do you edit?  
1--Data disk selection  
2--Scaler selection  
3--User PC control  
4--Positron/electron energy  
5--End (go to XAFS measurement)  
{1}
```

### 9.2.1 データ保存ドライブ of 設定

```
==== SET NEW DATA DISK DRIVE ====  
1 : DRIVE A (HD)  
2 : DRIVE B (5" 2HD DRIVE)  
3 : DRIVE C (5" 2HD DRIVE)  
4 : DRIVE D (3.5" 1.2MB DRIVE)  
5 : DRIVE E (3.5" 1.2MB DRIVE)  
6 : DRIVE F (3.5" MO (128/230MB))  
7 : DRIVE G (3.5" 1.4MB DRIVE)  
8 : DRIVE H (3.5" 1.4MB DRIVE)  
{7}  
NEW DATA DISK IS G
```

標準 of データ保存用ディスクドライブは 1.4MB 対応 of 3.5"フロッピーディスクドライブとしてある。従ってパソコン of 電源を入れた直後またはパソコンをリセットした直後はこの設定になっているが、他のユーザーが使用した後は設定が変わっていることもあるのでプログラム起動時には設定すること。また、上記 of 様にパソコンがリセットされると初期化されるので再指定が必要である。

このメニューは各ステーションに備えられているドライブ of 環境によって異なる。ドライブは

上記の様に数字で選択するほか G、g 等のドライブ名を用いた指定も許容している。このようにデータはフロッピーディスク(FD)、ハードディスク(HD)、MO に保存できるが、以下の説明では FD と総称する。

BL-7C、12C で 1.4MB 対応の 3.5"フロッピーディスクドライブを選定した場合は、アラーム音と共に以下の注意メッセージが出る。緑色のボタンの状態、LED の点灯状態を確認すること。

```
Please assure that a red LED of the 3.5" FDD drive is ON
```

この後、最初のメニューに戻る。

### 9.2.2 スケーラーの選定

次に、9.2.1 節の最初のメニューで 2 を選択して、使用するスケーラー、測定モードを指定する。

```
SELECT MODE
1: novice mode (for usual transmission and Lytle detector only)
2: expert mode (select scaler & assign mode for each channel)
{1}
```

通常は novice mode を選択する。novice mode は Ortec 974 スケーラーの Ch2 に  $I_0$ 、Ch3 に  $I$  (または  $I_f$ ) を接続して、透過法または蛍光 XAFS 用電離箱(Lytle detector)を用いた蛍光法実験に適している。透過法、蛍光法の切り替えも容易である。novice mode を選択した場合は再び 9.2.1 節の最初のメニューに戻る。

expert mode では上記の標準的な接続と異なる接続法をする場合 (例えば透過法と蛍光法で同時測定する)、および多素子 SSD を使用する場合に用いる。次に以下の様に実際に使用するスケーラーを指定する。

```
Select scaler: Ortec 974 (0) or CAMAC (1) DF: 1
{1}
```

これは通常の Ortec 974 スケーラの代わりに CAMAC のスケーラを選択した例である。CAMAC のスケーラーは執筆時点では BL-12C でのみ対応している。

### 9.2.3 ユーザーPCとの通信制御

このモードは例えばユーザーが持ち込んだパソコンで試料の温度を制御しながら XAFS 実験をする、多数の試料を順次測定するというようなケースを想定して将来用に設けた。ターゲットもなしにソフトを作るわけにも行かないので、今後、実験の内容に応じて個別対応で通信規約を整備していく。現在までのところ東京大学大学院理学系研究科の岩澤研究室と共同で DXP を介した多素子 SSD の制御を BL-9A で試みている。

### 9.2.4 電子/陽電子のエネルギー

ここでは蓄積リング中を回っている荷電粒子のエネルギーを入力する。通常は 2.5GeV に設定されているが、時に 3GeV 運転時には以下の様な変更が必要となる。

```
Input the value of positron/electron energy in GeV unit.
DF:2.5
{3.0}
```

注記するまでも無いが、データファイルに記録するための単なるメモであり、これを変えたからと言ってリングを回っている荷電粒子のエネルギーが変わるわけではない。

### 9.2.5 設定の終了

必要な設定が終了したら、9.2.1 節の最初のメニューから 5 を選択する。これによって、設定値がファイルに書き込まれる。このファイルは XAFS 測定ソフト等によって参照される。

## 9.3 データの読み書き

必要な設定が終了したら、次にデータ記録媒体に対してデータの書き込み、読み出しのテストを行う。これは特に BL-7C、12C 等の特殊な使用法をするフロッピーディスクドライブでの事故を防ぐことを目的としている。

```
-----  
| Test if the assignment of the drive is correct or not. |  
| Note the message. Batch file does not stop.          |  
-----  
=== writing test data ===  
Z9Z9Z9Z9.Z9Z is the test file.  
If this is not your file, delete it.
```

テストに用いるファイル名は **Z9Z9Z9Z9.Z9Z** である。同名のファイルが既にデータ媒体（の当該ディレクトリ）上に存在する場合は次の様なエラーメッセージが出る。このファイルがデータ読み書きテストに依って作られたものである場合は、消去を指定する。

```
***** THE FILE ALREADY EXISTS ! ***  
IF DELETE OLD ONE, TYPE 1  
{1}
```

ここで、1 以外を入力すると無限ループに入ってしまうので、万が一 Z9Z9Z9Z9.Z9Z が必要な（消去出来ない）ファイルである場合は、STOP キーを押して処理から抜け、リネームする。

```
=== reading test data ===  
=== data read/write succeeded ===  
Stop - Program terminated.
```

データの書き込み、読み出しテストに成功すると上記の様なメッセージが出て、処理を終了し、次の XAFS 測定ソフトを呼び出す。最終行のメッセージはこのデータの読み書きテストプログラムが終了した意味であり、気にする必要はない。万が一読み出し時に書き込んだデータと差があった場合はアラーム音が鳴動し、以下の様なエラーメッセージが出る。ただし、**エラーがあっても処理は先へ進むので、注意すること**。また、このテストでは異常が無くても、設定を誤っていると他の PC で読めないディスクとなっていることもあるので、注意が必要である。

```
*****  
* !!! ERROR during data read/write test !!! *  
* Maybe wrong drive setting. See log book *  
*****
```

## 9.4 XAFS測定用ソフトの構成

実際に XAFS スペクトルの測定、データの出力等を行うプログラムは MDHX02.EXE である。プログラムは、主に Expert モードで検出系の設定・テストを行う ASSIGN & CHECK DETECTORS、モノクロメーターの角度移動等を行う PREPARATION、XAFS 測定条件の設定を行う SET SPECTRAL CONDITION、実際の測定を行う MEASUREMENT、データの出力処理をする OUTPUT、繰り返し測定データの加算等を行う APPENDIX から成る。全体の構成図を表 9.4.1 に示す。

```

=====
| プログラム中に虫を見つけた方は担当者までお知らせ下さい。 |
=====
一般的な流れは次の通りである。

```

[ 目的吸収端の変更 ]    PREPARATION    MANUAL MOVE(ANGLE)

[ 最初の測定 ]

SET SPECTRAL CONDITION (DEFINE NEW PARAMETER 又は USE STANDARD PARAMETER)

MEASURE

[ 二回目以降の測定 ]

SET SPECTRAL CONDITION (READ PARAMETER FILE) (全く同一の条件であれば省略可)

MEASURE

表 9.4.1 プログラムの構成

|      |                          |  |
|------|--------------------------|--|
| MAIN | ASSIGN & CHECK DETECTORS | Assign detection mode<br>Check countings<br>Return to main   |
|      | PREPARATION              | MANUAL MOVE (PULSE)<br>MANUAL MOVE (ANGLE)<br>MEASURE ROCKING CURVE<br>RETURN TO MAIN                                  |
|      | SET SPECTRAL CONDITION   | DEFINE NEW PARAMETER<br>READ PARAMETER FILE<br>USE STANDARD PARAMETER (EXAFS)<br>USE STANDARD PARAMETER (XANES)<br>END |
|      | MEASURE                  |  |
|      | OUTPUT                   | CD OUTPUT<br>LP OUTPUT<br>GD OUTPUT<br>PLOT OUTPUT<br>DATA INPUT<br>RETURN TO MAIN                                     |
|      | APPENDIX                 | sum data<br>angle-energy calc.<br>return to main   |

初期に現れるメッセージ、処理すべきことは Novice mode と Expert mode で異なる。

### 9.4.1 Novice modeの初期処理

Novice モードを選択した場合は以下の様なメッセージが表示される。

```
-----  
| You must use NIM counter/timer(Ortec 974)           |  
| IO: Ch 2, I or If: Ch 3, NC: Ch 4                   |  
-----
```

この後、GP-IB、シリアル I/O 等の初期化を行い、メインメニューに (9.5 節) に行く。万が一、予定と異なったスケーラーが示された場合は、メインメニューで END を選択して、最初からやり直す。

### 9.4.2 Expert modeの初期処理

Expert モードで Ortec 製スケーラーを選択した場合は以下様なメッセージが表示される。

```
-----  
| You must use NIM counter/timer(Ortec 974)           |  
| instead of CAMAC scaler (4434) and timer (3655) modules |  
-----
```

または CAMAC のスケーラ (LeCroy 4434) の場合は以下のメッセージが出る。

```
-----  
| You must use CAMAC scaler (4434) and timer (3655) modules |  
| instead of NIM counter/timer(Ortec 974)           |  
-----
```

万が一、予定と異なったスケーラーが示された場合は、メインメニュー (9.5 節) で END を選択して、最初からやり直す。

### 9.4.3 制約事項

この測定ソフトには以下の様な制約がある。

- ・ データ点数は 1 スペクトル当たり最大 1000 点である。
- ・ Ortec 974 スケーラを用いた時の入力信号は 3 種類までである。
- ・ Ortec 974 スケーラを用いたときの最大計数は  $99999999(=10^8-1)$  である。オーバーフローに対しては特段の処置をしていない。
- ・ CAMAC のスケーラーを用いた場合の入力データは 22 チャンネルまでである。但し、この他に ICR 信号用に同数のチャンネルを使用出来る。
- ・ CAMAC のスケーラー (LeCroy 4434) を用いたときの最大計数は  $16777215(=2^{24}-1)$  である。オーバーフローに対しては特段の処置をしていない。
- ・ 繰り返し測定の場合の最大繰り返し回数は 1000 回である。但し、実際上はデータ記録媒体の容量で決まることが多い。
- ・ その他の制約事項については該当する個所で説明する。

## 9.5 メインルーチン

システムの初期設定と各サブルーチンの選択をする。Novice モードを選択した場合は以下のメニューが出る。Expert モードを選択した場合は 9.6 節の設定をした後にこのメインメニュー



に入る。

| NUM | MODE                        |
|-----|-----------------------------|
| 0   | -- ASSIGN & CHECK DETECTORS |
| 1   | -- PREPARATION              |
| 2   | -- SET SPECTRAL CONDITION   |
| 3   | -- MEASURE                  |
| 4   | -- OUTPUT                   |
| 5   | -- APPENDIX                 |
| 6   | -- END                      |

希望するサブルーチンの番号を入力する。各サブルーチンの内容は以下の通り。

ASSIGN & CHECK DETECTORS : 検出系の設定、計数確認

PREPARATION : モノクロメーターの角度送り

SET SPECTRAL CONDITION : 測定条件の設定 (測定前には必ず設定する)

MEASURE : 測定

OUTPUT : データの CRT、レーザープリンター等への出力、入力

APPENDIX : 繰り返し測定データの和から平均を求める、角度とエネルギーの換算をする。

END : プログラムの終了

Expert モードを選択した場合は最初に ASSIGN & CHECK DETECTORS で検出系の設定をする必要がある(デフォルトで当該ルーチンへ行く)。測定前には SET SPECTRAL CONDITION を経る必要があるが、直前に採ったスペクトルと同一条件で測定するときは測定条件がメモリー上に残っているので SET SPECTRAL CONDITION を経ずに、直接 MEASURE を選択してもよい。当然ながらプログラムを一度終了した時は SET SPECTRAL CONDITION を経る必要がある。

## 9.6 検出系の設定・計数確認

Expert モードでは検出系の各チャンネルにどの信号を接続したか、その信号を取り込むか否か等の設定が必要である。また、特に CAMAC のスケーラには表示器がないので、計数を確認する場合に使用する。Expert モードでは最初にこの設定を行う必要があり、プログラムを起動するとデフォルトで下記の ASSIGN & CHECK DETECTORS のサブメニューにとぶ。

| NUM | MODE                     |
|-----|--------------------------|
| 1   | -- Assign detection mode |
| 2   | -- Check countings       |
| 3   | -- Return to main        |
| {1} |                          |

### 9.6.1 検出系の設定

まず、各チャンネルに接続した入力信号をプログラム上でも設定する。プログラム中では  $I_0$  の強度で XAFS 信号を規格化して  $\mu t$  を求めている。また、透過法と蛍光法・電子収量法では  $\mu t$  の求め方も異なるので、最初に指定しておく。Novice モードの場合は測定用サブルーチン(9.9節)で設定する。CAMAC スケーラを選択した場合は以下のように表示される。

```

--- Mode for each channel ---
1:I0, 2:trans., 3:fluo., 4:e-yield, 5:other, 0:ignore
ch:mode  ch:mode  ch:mode  ch:mode  ch:mode  ch:mode
 1: 3     2: 3     3: 3     4: 3     5: 3     6: 3
 7: 3     8: 3     9: 3    10: 3    11: 3    12: 3
13: 3    14: 3    15: 3    16: 0    17: 3    18: 3
19: 3    20: 1    21: 0    22: 0
If you change mode, type ch,mode  end=0,0
mode<0 : not summed
{16,3}
{21,2}
{0,0}

```

まず、現在の設定が表示される。信号のモードは 1 が I<sub>0</sub>、2 が透過信号、3 が蛍光信号、4 が電子収量信号であり、0 は取り込まないことを意味する。ここでは多素子 SSD を検出器として CAMAC スケーラを用いた例を示した。Ch16 を除く Ch1 ~ 19 は蛍光信号であるので mode は 3、Ch20 には I<sub>0</sub> が接続されているので mode は 1 となっている。それ以外のチャンネルは使用しないので mode は 0 と設定されている。ここではまず Ch16 を蛍光信号、Ch21 に透過信号を取り込む設定をする。この様に設定するチャンネル番号とモードをカンマで区切って入力する。最後の 0,0 は設定が終了したことを意味する。負の値はデータを取り込むが、CRT 上にスペクトルを表示する際には加えないことを意味する。

Ortec 974 スケーラの場合は入力が 4 チャンネルしかないので、次の様に示される。

```

--- Mode for each channel ---
1:I0, 2:trans., 3:fluo., 4:e-yield, 5:other, 0:ignore
ch:mode  ch:mode  ch:mode  ch:mode  ch:mode  ch:mode
 1: 0     2: 1     3: 2     4: 0
If you change mode, type ch,mode  end=0,0
mode<0 : not summed
{4,3}
{0,0}

```

Ortec 974 を使用する場合、Ch1 はタイマーであるので mode には 0 を指定する。ここでは使用していなかった Ch4 を蛍光モードで指定している。

**9.6.2 計数の確認**

検出器の計数の確認をするために用いる。このルーチンは novice モードでも使用出来る。9.6 節の最初のメニューで Check countings を選択すると、測定時間の入力が求められる。通常はここにあるように 1 秒程度で十分であろう。

```

Dwell time/sec  DF:  1.0000
{/}

```

指定した時間計数し、結果を表示する。Ortec 974 スケーラを用いた場合の表示は以下の通り。

```
max count is 99999999
      10      34567      45678      0
continue(1)
{0}
```

計数を繰り返す場合は 1 を、取り止める場合は 1 以外の数値を入力する。CAMAC のスケーラーを用いた場合も同様に表示される。この場合は最初の 3 行は多素子 SSD の SCA(Single Channel Analyzer)の出力と  $I_0$  等、下の三行はそれに対応する ICR(Incoming Count Rate)信号とプリアンプのリセット回数である。

### 9.6.3 検出系の設定・確認の終了

9.6 節の最初のメニューから Return to main を選択すると、9.5 節のメインメニューへ戻る。

## 9.7 準備用サブルーチン

メインメニューで PREPARATION を選択すると以下の表示が出る。

```
1 ---- MANUAL MOVE(PULSE)
2 ---- MANUAL MOVE(ANGLE)
3 ---- MEASURE ROCKING CURVE
4 ---- RETURN TO MAIN
{2}
```

- 1 は通常用いない。パルスモーターコントローラーを用いてモノクロメーターを動かすのと同等の機能を有する。
- 2 は現在の角度と送り先の角度を入力することによって、マイクロコンピューターが必要なパルス数を計算し、モノクロメーターを送る。**BL-10B** の場合は 4.4.1 式に基づいて、ビーム高の変化に追随するよう電動昇降ステージの高さも変える。
- 3 はロッキングカーブ測定用のルーチンであって、通常用いない。

### MANUAL MOVE(PULSE)

このルーチンを選択すると以下の表示がなされる。

```
MOTOR NO. & NUMBER OF PULSES
  POS: CW,  NEG: CCW,  ZERO: STOP
{0, -36000}
NO 0    CCW    36000
IF OK, TYPE 1
{1}
Please note the status of motors!
```

ここではモーター 0 ( $\theta$ ) を CCW 方向に 36000 パルス( $1^\circ$ )送っている。この様に CW 方向には正の値、CCW 方向には負の値を入力する。PM4C-05 の A POSITION、B POSITION は 0、1 と対応する。モーター番号、パルス数を入力後、確認を求められるので正しければ 1 を、誤っていたら 1 以外を入力する。モーターが正常に止まるのを確認する。

## MANUAL MOVE(ANGLE)

このルーチンを選択すると以下の表示がなされる。

```
present angle/deg  
{15.234}
```

現在のモノクロメーターの角度を入力する。入力値とエンコーダーの読みの差が  $0.00015^\circ$  より大きい時は以下のエラーメッセージが出る。エンコーダーの設定が誤っている場合は設定し直して(4.7.3節)、再度数値を入力する。

```
Your order is different from the encoder.  
Correct your order or adjust the encoder.
```

また、入力した角度が許容範囲を超えた不正なものである場合もエラーメッセージが出る。

```
*** illegal order ***
```

再度入力が進められるので正しい値を入力する。入力値が受け付けられると以下の様に送り先の角度の入力を求められるので、入力する。

```
Destination angle /deg  
{15.000}
```

目的角度まで送られるとエンコーダーとの照合を行い、誤差のあるときは補正する。なお、ギアのバックラッシュを取り除くため、高角側から低角側へ送る方向で最後の調整を行っている。但し、現在の角度と目的角度が同一の場合は何もせずにこのルーチンを終了する。

## ROCKING CURVE MEASUREMENT

このルーチンをユーザーが必要とする事は殆どないので、説明を省略する。

## RETURN TO MAIN

メインルーチンに戻る時に選択する。

## 9.8 測定条件設定サブルーチン

測定は全体を 10 以下のいくつかのブロックに分けて行う。各ブロック間で測定時間、各データ点間の送り角度(ステップ角)を変えられるが、各ブロック内では一定である。ここでは次の測定パラメーターの指定をする。なお、上記では便宜的に角度と表記したが、エネルギー値での入力も可能である。但し実際の制御は角度に換算して行われているので、角度での指定と比較して誤差が大きくなる可能性はある。エネルギー値で入力した場合は各ブロック内は等エネルギー間隔で測定する。主な指定すべき事項は以下の通り。

|                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| モノクロメーター結晶の面間隔   | : D                       |
| 測定ブロックの数(1~10)   | : NBLK                    |
| 測定ブロックの区切り角      | : BLOCK(1)--BLOCK(NBLK+1) |
| 各ブロック内でのステップ角    | : STEP(1)--STEP(NBLK)     |
| 各ブロック内の1点当りの測定時間 | : RTIME(1)--RTIME(NBLK)   |
| モノクロメーターの現在角     | : PANG                    |

全体の測定点数は 1000 点以下でなければならない。同じ条件でいくつもの試料を測定する場合はパラメーターファイルを作っておき、二回目以降はそれを利用すると便利である。

メインメニューで SET SPECTRAL CONDITION を選択すると以下のような表示がなされる。

```
NUM      MODE
1 -- DEFINE NEW PARAMETER
2 -- READ PARAMETER FILE
3 -- USE STANDARD PARAMETER (EXAFS)
4 -- USE STANDARD PARAMETER (XANES)
5 -- END
{1}
```

- 1 は新しくユーザーが独自のパラメーターを指定する時に用いる。
- 2 は既に作製したパラメーターファイルから測定条件を入力する時に用いる。現在角、測定時間は変更できる。
- 3、4 は利用者が細かいパラメーターを指定すること無く標準的なパラメーターに従って XAFS の測定条件を入力する時に用いる。
- 5 はメインルーチンに戻る時に用いる。

#### SET NEW PARAMETER

これを選択すると以下の様な表示がなされる。

```
D/A DF: 3.13551
{/}
```

モノクロメーターの格子面間隔をオングストローム単位で入力する。通常は/ (スラッシュ) を入力する。時として結晶交換後パラメータファイルの修正を忘れていることがあるので注意。また、使用している格子面間隔は最新の値ではない (第二部参照)。一つのまとまりのある研究では統一した値を使用すること。

```
number of blocks (max 10) DF: 4
{/}
```

測定に用いるブロックの数を入力する。EXAFS の場合は通常 4、XANES 近傍だけの形状を観測する場合は 1 が一般的に用いられる。XANES でも、吸光度に関して定量的な議論をする場合は吸収端から遠い場所で規格化する必要があるので 3 ブロック程度が必要であろう。

```
choose unit: angle(1), energy(2)
{1}
```

これ以降のブロックの区切り、ブロック内での送りを角度単位で入力するかエネルギー単位で入力するか指定する。

```
block separation angles (1)--( 5)/deg
{13.49,12.79,12.57,12.04,11.31}
```

各ブロックの区切り角度を度単位で入力する。角度の代わりにエネルギー単位で入力するときは eV を単位とする。

```
step angle (1)--( 4)/deg
{0.01,0.001,0.003,0.007}
```

各ブロック内のステップ角 (各データ点毎の送り角) を入力する。角度の代わりにエネルギー単位で入力するときは eV を単位とする。

BL-10B の場合は以下の様に channel-cut 結晶の溝幅を指定する。

```
Channel width of the monochromator/mm df: 9.5
{/}
```

以下、共通入力部へ

#### READ PARAMETER FILE

これは既に作製したパラメーターファイルがHD（ドライブ A）上に存在し、それを利用する時に用いる。ここでは CUKEX.PAR というパラメータファイルを読むとする。パラメーターファイルの作り方については後述する。

```
==== PARAMETER FILE ====
File name (#####.###)
{CUKEX.PAR}
```

指定したパラメータファイルが存在しない場合は、

```
*** The file is not found ! ***
If you have to change drive/directory, type ##CHANGE.DRV
File name (#####.###)
```

というメッセージが出されるので正しいファイル名を入力する。ディスクドライブやディレクトリを変更する必要がある場合は##CHANGE.DRV と入力する。これはフロッピーディスク内にあるパラメータファイルを利用する場合等に用いる。##CHANGE.DRV と大文字で入力すると、ドライブ名、ディレクトリ名を含めたファイル名の入力を求められるので 40 文字以内で指定する。入力を誤るとプログラムから抜けてしまう。

```
Input drive:%directory%file name
{B:%PARAM%CUEX1.PAR}
```

上記は B:%PARAM%CUEX1.PAR からパラメーターを入力する例である。

なお、パラメータファイルとしては現行の制御ソフトで作ったパラメーターファイル及び HX6814、EXAFS7 等の旧制御ソフトで作ったパラメータファイルの双方に対応している。また、パラメーターファイル内で指定されている分光結晶面が現在使用している面と異なる場合、格子面間隔が 0.001Å 以上離れている場合は以下のようなエラーメッセージを出す。

```
Although Si(111) is used, you use the parameter on Si(311)
If you do not mind, type 1
```

但し、現行制御ソフトで作られたパラメーターファイルで、パラメーターが角度でなくエネルギーで指定されている場合は 1 行目の警告のみを出し、処理は先へ進む。また、d の値が異なる場合はどちらも同じ結晶面が表示されることもあるので注意すること。

また、旧パラメータファイルを読み、移動許容範囲外の角度が指定されている場合は以下のエラーメッセージを出し、READ PARAMETER FILE の最初に戻る。

```
*** FATAL INPUT ERROR OCCURED ***
PLEASE TRY AGAIN
```

BL-10B の場合は以下の様に channel-cut 結晶の溝幅を指定する。

```
Channel width of the monochromator/mm df: 9.5
{/}
```

以下、共通入力部へ

#### USE STANDARD PARAMETER

標準的な測定パラメーターを用いて EXAFS、XANES を測定するときに用いる。  
標準パラメーターは以下のように設定されている。

#### [ EXAFS 用 ]

```
測定ブロック数 : 4
測定開始 吸収端 - 500eV
                                     70 点
      吸収端 - 50eV
                                     150 点
      吸収端 + 100eV (k ~ 5.1 Å-1)
                                     160 点
      吸収端 + 500eV (k ~ 11.5 Å-1)
                                     101 点
測定終了 吸収端 + 1100eV (k ~ 17.0 Å-1)
```

#### [ XANES 用 ]

```
測定ブロック数 : 1
測定開始 吸収端 - 30eV
                                     301 点
測定終了 吸収端 + 70eV (k ~ 4.3 Å-1)
```

これを選択すると以下の表示がなされる。

```
D/A DF: 3.13551
{/}
```

モノクロメーターの格子面間隔をオングストローム単位で入力する。通常は/(スラッシュ)を入力する。時として結晶交換後パラメータファイルの修正を忘れていることがあるので注意。

```
edge energy/eV
{8980.3}
```

測定しようとする吸収端のエネルギーを eV 単位で入力する。

BL-10B の場合は続けて以下の様に channel-cut 結晶の溝幅を指定する。

```
Channel width of the monochromator/mm df: 9.5
{/}
```

以下、共通入力部へ

#### 共通入力部

以下の部分はどの入力方法を選択した時も共通して入力する。

```
dwell time (1)--( 4)/SEC DF: 1.0 1.0 1.0 1.0
{0.5,1.0,2.0,3.0}
```

各ブロックでの1点当りの測定時間を入力する。測定時間の最小値は0.1秒であり、その**有効桁数は一桁**である。従って1.5秒や15.0秒等は指定できない。このような入力をした時はエラーメッセージが出て、再入力を求める。CAMACのスケラ、タイマーを使用している時はこの限りでない。

```
present angle/deg
{15.234}
```

現在のモノクロメーターの角度を入力する。

入力値とエンコーダーの読みの差が0.00015°より大きい時は次のエラーメッセージが出る。再度入力が促進されるので正しい値を入力する。

```
Your order is different from the encoder.
Correct your order or adjust the encoder.
```

入力値が受け付けられるとこれまでの入力を確認するためのデータが表示される。日時、蓄積電流値、暗電流値については前回測定時の値が入っている事があるが、測定開始までに入力されるので気にしないこと。

```
Ring : 2.5 GeV      .0 mA -      .0 mA
Mono : SI(111)      D= 3.13551 A   Initial angle= 15.23400 deg
BL12C  Transmission( 2)  Repetition= 1      Points= 573
Param file : A:CUKEX.PAR  angle axis(1)      Block= 4

Block   Init-ang   final-ang   Step/deg   Time/s   Num
  1     13.49000   12.79000  -1.000000E-2   .50      70
  2     12.79000   12.57000  -1.000000E-3   1.00     220
  3     12.57000   12.04000  -3.000000E-3   2.00     177
  4     12.04000   11.31000  -7.000000E-3   3.00     106
Offset of Ch 2 - 4/sec :      .00      .00      .00

It will take 18.4 min.

If OK, type 1
```

READ PARAMETER FILE 以外からこのルーチンに入った時は

```
Make a parameter file ? yes(1)
{1}
```

今作ったパラメーターを何回か使う時は1を選択してパラメーターファイルを作る。この時、以下のようにパラメーターファイル名を尋ねてくる。

```
===== PARAMETER FILE =====
File name (#####.###)
{CUKEX.PAR}
```

この例では測定用パラメーターはCUKEX.PARという名のパラメーターファイルに保存されるので、次回からはこのパラメーターファイルからパラメーターを入力することが出来る。拡張子はPARまたはP等とすると実験終了後のバックアップ、削除が容易で望ましい。パラメーター



ファイルは HD (ドライブ A) のカレントディレクトリ (A:\USER) 上に作られる。実験終了時には各自が作ったパラメーターファイルを HD から消去すること。

## 9.9 測定用サブルーチン

以上で測定条件の設定が出来たのでいよいよ測定にはいる。測定用サブルーチンを選択すると、以下のメッセージが出るので、測定の繰り返し回数を入力する。ディスク容量の許す範囲で最大 1000 回まで可能。

```
number of repetition df:  1
{/}
```

次に、後で試料の区別をするための試料名を入力する。最大半角 80 文字であり、データ解析に用いる計算機が許せば、小文字、日本語等も入力可能である。後で出てくるデータファイル名と区別すること。

```
sample name (A80)
{Cu foil 6 micron }
```

次に検出系のオフセットの測定を行う。この時点までに電流増幅器の利得を決めておかなければならない。オフセットは電流増幅器の利得によって変化するので、利得を変えた場合は再測定が必要である。測定中に変更することも可能であるが、レンジ間でデータがつかないこともあり、避けるべきである。以前は DARK (暗電流) と称していたが、offset の方が正確な表現であるため、変更した。

```
Input offset
1--manual input
2--measure offset
{2}
```

1 を選択すると以下のようにオフセット値の入力を促進してくる。通常、前と同じ条件で測定し、オフセット値を再測定する必要の無い時に用いる。

```
--- Offset/cps ---
signal channels
 2 -- 3   25.40   46.30
{/}
```

2 を選択すると、以下の様にシャッター (DSS) を閉じることを要求してくる。

```
== Close shutter please ==
If OK, type 1
{1}
== Now measuring offset for 30. sec ==
```

シャッターを閉めて、1 を入力すると最大測定時間の 10 倍または 10 秒の長い方の時間オフセットを測定し 1 秒当りの値を求める。但し、60 秒を越える場合は 60 秒の測定とする。この例では第三ブロックで 1 点当たり 3 秒のデータ積算を指定しているので、オフセットは 30 秒間測定する。

$I_0$  の信号が  $-0.1V$  以下 (絶対値で  $0.1V$  以上) の場合はシャッターを閉め忘れが疑われ、再度上記のメッセージを示す。

オフセットの測定が終わるとシャッターを開けることを要求してくる。**シャッターを開け忘れないこと。**

```
== Open shutter please ==
```

この後最終的な測定条件が表示される。最後の部分はスケーラーの各チャンネルに入力する信号のモードである。**Expert mode** ではこの時点までに各チャンネルに入力する信号のモードが決まっている必要がある。**Novice mode** ではこの後で、検出法を指定する。

```
Ring : 2.5 GeV .0 mA - .0 mA
Mono : Si(111) D= 3.13551 A Initial angle= 15.23400 deg
BL12C Transmission( 2) Repetition= 1 Points= 481
Param file : A:CUKEX.PAR angle axis(1) Block= 4

Block Init-ang final-ang Step/deg Time/s Num
  1 13.49000 12.79000 -1.000000E-2 .50 70
  2 12.79000 12.57000 -1.000000E-3 1.00 220
  3 12.57000 12.04000 -3.000000E-3 2.00 177
  4 12.04000 11.31000 -7.000000E-3 3.00 106
Offset of Ch 2 - 4/sec : 31.60 25.40 0.00

--- Mode for each channel ---
1:10, 2:trans., 3:fluo., 4:e-yield, 5:other, 0:ignore
ch:mode ch:mode ch:mode ch:mode ch:mode
1: 0 2: 1 3: 2 4: 0
```

ピエゾ素子を用いて二結晶の平行性を測定中制御出来る(tune optimization)設定となっている場合は tune optimization を使用するか尋ねてくる(結線については 4.7.5 参照)。この設定は BL-7C、12C で Si(311)結晶を用いる場合に使い、通常は使用不能に設定してある。Tune optimization では各データ点毎に $\Delta\theta$ を変えて 5 点の  $I_0$  を ADC を用いて測定し、そのデータを二次式にフィットして rocking curve の peak top を求めている。このため、1 スペクトル当たり数分余分に時間が掛かる。

Tune optimization を使用する場合は以下の様に尋ねてくる。

```
Use PZT optimization: yes(1)
{1}
```

```
PZT readings at peak top and at desired position by micron
Set PZT at the desired position
{6.8,6.8}
STEP/MICRON DF: .03
{/}
```

分かり難い表現で恐縮だが、まず  $I_0$  を最大強度に合わせた時のピエゾコントローラーのミクロン単位での読みと、目的の tune (detune)に合わせた時の読みを入力する。Rocking curve のピークトップで測定する場合は同じ値を入力すれば良い。次に tune を 5 点変える時の変化量を入力する。通常こちらはデフォルト値が良い。

次に novice mode の場合は測定モードを指定する。吸収法の時は  $\ln(I_0/I)$  が、他の時は  $I/I_0$ 。

が求められ、CRT に表示される。

```
Type of measurement
Transmission(2), fluorescence(3), e-yield(4)  df:  2
{/}
```

Expert mode の場合は、既に各チャンネルの測定モードは設定されているので、どのデータを CRT 上に表示するかを指定する。

```
Display datum:  a channel(2-4)/10
{3}
```

CRT には指定したチャンネルの値を  $I_0$  で割った値が表示される。従って、 $I_0$  に使用しているチャンネル (この例では ch 2) を指定すると 1 しか出なくなる。

以上で、データファイル名以外の全ての設定が終わり、いよいよ測定の開始となるが、ここで、レーザープリンタへの出力をするか否か、測定を開始するか否かを指定する。

```
Start measurement: w.LBP out(1), w/o.LBP out(0), NO(others)
{1}
```

ここで、1 (with LBP out) を選択すると測定終了後、測定条件とスペクトルがレーザープリンタに打ち出される (図 9.9.1)。これが通常の見出しである。

2(without LBP out)を選択すると、測定終了後レーザープリンタには何も出力されない。連続測定をしていて、プリンタの障害 (紙詰まり、紙切れ、通信エラー) 等によって測定が中断することを嫌う場合、印字されたスペクトルが不要な場合を選択する。

これら以外の数値を指定すると、測定を開始せずにメインメニューに戻る。試料名を入力し間違えた場合等に利用する。

この後、いよいよ測定開始となるが、 $I_0$  の強度が  $-0.1V$  以上 ( $0 \sim -0.1V$  の間) の時は、シャッターの開け忘れが疑われ、以下のメッセージが出る。通常はシャッターを開

```
*** Too weak I0 ***
Start(1), not start(others)
```

けて  $I_0$  の信号強度を確認して測定を開始する。特殊な事情があり信号が弱い場合は 1 を入力するとそのまま測定開始する。

入力値とエンコーダーの読みの差が  $0.00015^\circ$  より大きい時は以下のエラーメッセージが出る。

```
Your order is different from the encoder.
Correct your order or adjust the encoder.
present angle/deg
{15.234}
```

測定ループに入ると次のようにデータファイル名を尋ねてくる。

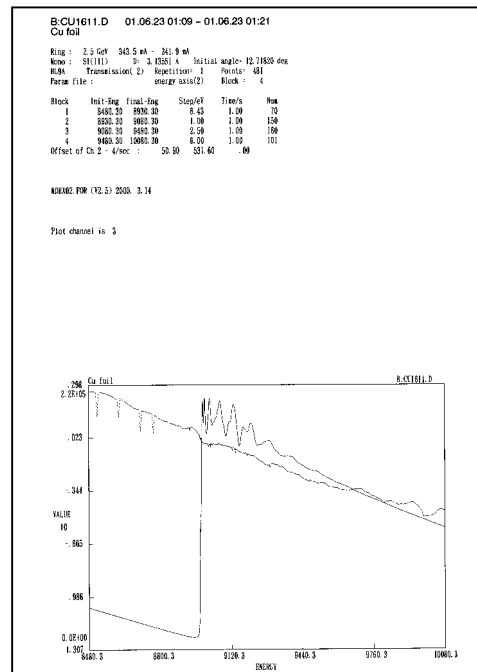


図 9.9.1 測定終了後の LBP 出力例。測定条件と  $\mu_t$ 、 $I_0$  が出力される。

```
==== DATA FILE ====  
File name (#####.###)  
{CU001.D}
```

繰り返し測定の二回目以降はこのメッセージを出さずに、自動的に名前が付けられる。繰り返し測定を指定した場合は、データファイルの拡張子は 1 回目の測定ではユーザーの入力通りであるが、2 回目以降は 001 から順に増大してゆく（即ちこの例では CU001.D, CU001.001, CU001.002 となる）。従って、繰り返し測定をする場合は数字のみで構成される拡張子を用いないことを勧める。

データファイル作製時に同一名のファイルが既に存在する時は次のエラーメッセージを出す。

```
*** The file already exists ! ***  
Overwrite(1), change file name(others)  
{2}
```

同名の旧ファイルに上書き（旧ファイルを消去）して良いときは 1 を入力すると次へ進む。消去してはいけない時は 1 以外の数値を入力すると再度ファイル名を尋ねてくる。また、データファイル作製時に FD が一杯で、ファイルを作る余地が無いときは次のメッセージを CRT 及びプリンターに出力し、データを HD(A:)にセーブする。**この場合上記の様な同一ファイル名のチェックは行わないので注意が必要である。**なお、HD をデータディスクに指定していて、ディスクフルになった場合の処置は用意していない。通常こういった状態は発生しないはずである。測定が終了した時点でフォ - マット済みの FD に複写し、HD 上のデータファイルを消去すること。

```
*** Disk full ! Temporary file is made in disk A: ***
```

この後、測定が始まる。測定中は CRT 上に  $\mu\text{T}$ （緑色）及び  $I_0$ （白色）がグラフで示されると共に、測定点のデータ（正確には 1 点前）が数値で表示される。エネルギー較正を行う時は目的のデータ点の番号を控えると後でやり易い。CRT 上のスペクトルはオーバーフロー、アンダーフロー時にはスケールが変更される。

一スペクトルの測定が終った時点で全データが FD にセーブされ、測定条件等とスペクトルがレーザープリンタに出力される（図 9.9.1）。その後、次の様なメッセージを出力する。繰り返し測定を指定した時はこのメッセージを出さずに自動的に測定を繰り返し、最後の測定が終了した時点でこのメッセージを出す。この前で処理が止まった場合はレーザープリンタの障害が考えられる（紙切れ、紙詰まり等）ので点検をすること。

```
--- Printing to LBP ---  
SELECT RETURN MODE  
1 --- STOP HERE  
2 --- RETURN TO THE INITIAL ANGLE  
3 --- GO TO ANOTHER ANGLE  
  
{2}
```

これは測定終了後にモノクロメーターの Bragg 角を何処へ持って行くかを尋ねている。即ち、1 を選択するとそこに止まり、2 を選択すると測定開始時にいた角度（9.8 節 共通入力部で指定した present angle または測定開始時に入力した角度）へ戻る。3 はそれら以外の角度へ送

りたい時に用いる。この場合以下の様なメッセージを出して行き先の角度を尋ねるので送り先の角度を入力する。

```
Destination angle/deg
{12.00}
```

目的の角度に送られたことを確認できるとメインルーチンに戻る。

## 9.10 測定中の測定条件の変更等

いくつかの条件は測定中にキーボードのスペースキー、英数字キーを押す事によって変更できる。特殊なキー（ファンクションキー、STOP、COPY、RETURN 等）を押した時の応答は保証できない。キーを押すとその測定点の測定を完了し、次の点の測定を開始する前に次の様なメッセージを出す。先に押したキ - の文字がエコ - バックされた時はその文字を消去してから番号を入力する。

```
NUM      MODE
1--RESTART
2--CHANGE Y-SCALE
3--CHANGE GRAPH
4--CHANGE OFFSET
5--CHANGE DWELL TIME
6--CHANGE NUMBER OF REPETITION
7--CHANGE LP OUTPUT MODE
8--QUIT
{1}
```

RESTART は測定を再開する時に用いる。ハッチ内の試料の状態を観察し終わった時等に用いる。

CHANGE Y-SCALE は CRT 上のスペクトルの縦軸のスケールを変更したい時に用いる。

```
Which line; ut(1) or I0(2)?
{1}
```

まず、Y 軸を変更する変数を選択する。ut は  $\mu t$ 、I0 は  $I_0$  の意。次に Y 軸下端(YMIN)と上端(YMAX)の値を入力する。

```
INPUT NEW YMIN AND YMAX DF:      1.210      2.464
{1.2,3.0}
```

これでスケールが変更され、測定が続けられる。

CHANGE GRAPH は表示するデータを変更する場合に用いる。Ch3 に蛍光のデータ、Ch4 に透過のデータを採りながら、もう一方のデータを見たい場合等に用いる。従って、novice mode で使用することはない。

```
Present display channel is 3
23:sum data
{4}
```

CHANGE OFFSET は電流増幅器のオフセット値を変更するときに用いる。利得を変更した時やオ

```
Input offset
1--manual input
2--measure offset
{1}
```

フセット測定に間違いがあった場合が該当する。但し、利得を変更するとスペクトルが不連続になる可能性があるのでこの様な事が無い様に条件を設定すべきである。

以下、9.9 節と同様にしてオフセットを設定する。

```
=== offset is changed at 431 ===
IF OK, TYPE 1
{1}
```

1 以外の数値を入力すると再度、Input offset に戻る。オフセット変更の情報は測定終了後プリンタにも出力される。

CHANGE DWELL TIME はデータ蓄積時間を変更するときに用いる。

```
INPUT NEW DWELL-TIME/S DF: 1. 2. 3.
{1.,1.,2.}
```

全体で4ブロックの測定の第二ブロックでこれを選択するとこの様に2~4ブロックの3つの測定時間を変更できる。測定時間を変更した時は測定終了後その旨プリンタに出力される。

CHANGE NUMBER OF REPETITION は繰り返し測定回数を変更する場合に用いる。

```
INPUT NEW NUMBER OF RETETITION THIS RUN IS 3/ 5
{10}
```

この例は5回繰り返し測定の3回目に、繰り返し回数を10回に変更した例である。

CHANGE LP OUTPUT MODE はプリンターへの生データ出力モードの変更に用いる。

```
w.LBP out(1), w/o.LBP out(0) DF: 1
{0}
```

これはプリンタへの出力を取り止めた例である。

QUIT は途中で測定を止めたい時に用いる。安全を期すために本当に止めて良いか再度確認をしてくる。測定を止める時は975を入力する。

```
*****
ARE YOU SURE ?
TYPE CODE :QUIT(975) CONTINUE(OTHERS)
*****
{975}
```

測定を止めた時はそこまでのデータをFDにセーブして次の行き先を尋ねてくる(9.9 節の最後を参照)。

## 9.11 データ入出力サブルーチン

ここでは主にデータの出力方法について記す。測定用ソフトのメインルーチンで OUTPUT を選択すると、このデータ入出力ルーチンに入る。このルーチンに入ると次の様に試料名を表示した後メニューを表示する。

```
Cu foil 6 micron

NUM      MODE
 1 -- CD OUTPUT
 2 -- LP OUTPUT
 3 -- GD OUTPUT
 4 -- PLOT OUTPUT
 5 -- DATA INPUT
 6 -- RETURN TO MAIN
{3}
```

CD OUTPUT は測定条件及び測定データを CRT に文字出力する。

LP OUTPUT は測定条件及び測定データをレーザープリンターに文字出力する。

GD OUTPUT は測定データを CRT 上にグラフィックス出力する。

PLOT OUTPUT はスペクトルをレーザープリンターにプロット出力する。

DATA INPUT は FD からデータを入力する。

PETYPN TO MAINはデータ出力用サブルーチンからメインルーチンに戻る。

測定直後にデータ出力をする時は FD から再度データを入力する必要はない。

### 9.11.1 文字出力

測定条件を出力した後、データを数値の形で CRT(CD OUTPUT)またはプリンター(LP OUTPUT)に出力する。CRT に出力する場合、1 回に 10 行程度が適当である。

```
RANGE OF PRINT DATA DF:  1 -- 481  0,0 : PRINT NO DATA
{20,50}
```

この例では 20 点目から 50 点目のデータを出力する。どちらかに 0 を入力するとデータを出さない。XANES スペクトルから角度較正を行う場合等に使用する。

### 9.11.2 グラフィックス出力

このルーチンを選択すると以下の様なメッセージを出し、出力すべきデータを尋ねてくる。

```
output I0(1), I(2), ut(3) df:3
{/}
```

I<sub>0</sub>や I を出力するときは各々 1,2 を指定する。ut は  $\mu\text{t}$  を意味する。

次に横軸の選択をする。

```
SELECT ABSCISSA: ANGLE(1), ENERGY(2) DF:  2
{/}
```

角度軸で表示したい時は 1 を、エネルギー軸で表示したい時は 2 を指定する。横軸の指定が終ると横軸の出力範囲を指定する（角度の時は度、エネルギーの時は eV 単位で指定する）。

```
ABSCISSA RANGE DF: 8475.430 10085.700
{/}
```

XANES 部のみを拡大して出力したい時等は必要な領域を指定する。レーザープリンターに印刷してスペクトルの比較を行うときは軸の範囲を一定にした方が便利である。横軸の範囲の指定が終わったら、縦軸の範囲の指定を行う。

```
Y-MIN = 1.103
Y-MAX = 3.369
SCALE SELECTION: AUTOMATIC(1), MANUAL(2)
{2}
```

AUTOMATIC を選択した時は適当にスケールリングをして図を描くが、MANUAL の場合は次の様に領域を指定しなければならない。

```
INPUT Y-MIN AND Y-MAX
{1.0,3.4}
```

CRT 出力の場合、描画が終了すると以下の様に尋ねてくる。

```
EXIT GRAPHIC MODE (ANY NUMBER)
{1}
```

数字を入力すると本章の始めのメニューに戻る。レーザープリンターへ出力する場合は、CRT にスペクトルを描画した後、以下の表示がされる。レーザープリンターに出力する場合は 1 を、しない場合は 1 以外の数値を入力する。

```
PLOT OUTPUT MODE/
1 -- PLOT THIS SPECTRUM
OTHERS -- NOT PLOT DF: 1
{/}
```

### 9.11.3 データ入力

以前に測定したデータを上記の方法で出力する時は FD からデータを入力する必要がある。プログラム起動時に指定したディスクドライブから読み込むことを原則とする。

```
File name (#####.###)
{CU001.D}
```

指定したファイルが当該ドライブに見つからない場合は、

```
*** The file is not found ***
If you have to change drive/directory, type ##CHANGE.DRV
File name (#####.###)
{CU002.D}
```

と出るので、ファイル名を変えて入力するか、入力ドライブを変更する場合は##CHANGE.DRV と入力する。データを入力して試料名を表示した後、本章の最初のメニューに戻る。



## 9.12 データフォーマット

旧制御ソフトのデータフォーマットと互換性はないが、データファイルの最初の 5 バイトを識別子としてある。従来の HX6814 や MDHX01 で作成したファイルではここに、2,3,4,12,13,14 等の数字が測定モードを反映して記されている、新しいソフトでは 9809 としてある。測定モードは各データチャンネル毎にセーブしてある。以下、通常 of データに関するデータフォーマットをまとめる。

```
IFCD=9809
WRITE(IOP,100) IFCD,BL
100 FORMAT(1H ,I5,5X,'KEK-PF',T21,A5)
WRITE(IOP,101) FN,YMD(1),YMD(2)
101 FORMAT(1H ,A14,2X,A14,' - ',A14)
WRITE(IOP,102) SAMP
102 FORMAT(1H ,A80)
WRITE(IOP,103) ERING,CRING(1),CRING(2)
103 FORMAT(1H ,'Ring : ',F5.1,' GeV',2X,F6.1,' mA - ',F6.1,' mA')
WRITE(IOP,104) XTAL,D,PANG
104 FORMAT(1H ,'Mono : ',3X,A10,4X,'D= ',F8.5,' A',4X,
+ 'Initial angle=',F9.5,' deg')
WRITE(IOP,105) BL,CMODE(MODE),MODE,IREP,NPT
105 FORMAT(1H ,A5,4X,A13,'(',I2,')',3X,'Repetition=',I3,5X,
+ 'Points=',I5)
C
C ---- parameters for measurement
IF(IAE.EQ.1) THEN
WRITE(IOP,107) PFN,IAE,NBLK
107 FORMAT(1H ,'Param file : ',A14,2X,'angle axis (',I1,')',5X,
+ 'Block =',I5//
+ 'Block',6X,'Init-ang',2X,'final-ang',5X,'Step/deg',5X,
+ 'Time/s',7X,'Num')
WRITE(IOP,109) (K,BLOCK(K),BLOCK(K+1),STEP(K),
+ RTIME(K),NUM(K),K=1,NBLK)
109 FORMAT(1H ,I5,5X,2F10.5,1PG13.6E1,0PF11.2,I10)
C
ELSE IF(IAE.NE.1) THEN
WRITE(IOP,108) PFN,IAE,NBLK
108 FORMAT(1H ,'Param file : ',A14,2X,'energy axis( ',I1,')',5X,
+ 'Block =',I5//
+ 'Block',6X,'Init-Eng',2X,'final-Eng',5X,' Step/eV',5X,
+ 'Time/s',7X,'Num')
WRITE(IOP,112) (K,BLOCK(K),BLOCK(K+1),STEP(K),
+ RTIME(K),NUM(K),K=1,NBLK)
112 FORMAT(1H ,I5,5X,2F10.2,F13.2,F11.2,I10)
```

```

        END IF
C
C ---- data
        IF(ICA.EQ.1) WRITE(IOP,166) ICA,NDCH
166  FORMAT(1H , 'CAMAC(' , I2, ') ' , 5X, 'NDCH = ' , I2)
        IF(ICA.LE.0) WRITE(IOP,167) ICA,NDCH
167  FORMAT(1H , 'Ortec(' , I2, ') ' , 5X, 'NDCH = ' , I2)
        IF(ICA.LE.0) GO TO 2100
C ---- for CAMAC scaler
        WRITE(IOP,160) (J,J=1,NDCH) , (J,J=1,NDCH)
        WRITE(IOP,161) (MODEM(J) , J=1, NDCH) , (MODEM(J)+100, J=1, NDCH)
        WRITE(IOP,162) (OFFS(J,1) , J=1, NDCH) , (OFFS(J,2) , J=1, NDCH)
        DO 43 I=1,NPT
43  WRITE(IOP,163) ANGM(I) , ANGE(I) , DWT(I) , (IDTM(I,J,1) , J=1, NDCH) ,
        + (IDTM(I,J,2) , J=1, NDCH)
        GO TO 2101
C ---- for Ortec 974
2100 WRITE(IOP,160) (J,J=2,NDCH)
        WRITE(IOP,161) (MODEM(J) , J=2, NDCH)
        WRITE(IOP,162) (OFFS(J,1) , J=2, NDCH)
        DO 44 I=1,NPT
44  WRITE(IOP,163) ANGM(I) , ANGE(I) , DWT(I) , (IDTM(I,J,1) , J=2, NDCH)
2101 WRITE(IOP,164) CHAR(26)
C
160  FORMAT(' Angle(c) Angle(o) time/s' , 44I10)
161  FORMAT(6X, 'Mode' , 9X, '0' , 9X, '0' 44I10)
162  FORMAT(4X, 'Offset' , 9X, '0' , 9X, '0' , 44F10.3)
163  FORMAT(2F10.5, F10.2, 44I10)
164  FORMAT(1A)

```

| 変数名   | 書式   | 変数の意味                              |
|-------|------|------------------------------------|
| IFCD  | I5   | フォーマット識別コード 9809 が入っている            |
| BL    | A5   | ステーション名 (BL12C、BL10B 等)            |
| FN    | A14  | データファイル名                           |
| YMD   | A14  | 日時、(1)は測定開始時、(2)は測定終了時             |
| SAMP  | A80  | コメント (試料名)                         |
| ERING | F5.1 | 電子(陽電子)ビームのエネルギー GeV 単位            |
| CRING | F6.1 | 蓄積電流、(1)は測定開始時、(2)は測定終了時 mA 単位     |
| XTAL  | A10  | 分光結晶面 SI(111)、SI(311)等             |
| D     | F8.5 | 分光結晶の格子面間隔 Å 単位                    |
| PANG  | F9.5 | 測定開始前の現在角 度単位                      |
| CMODE | A13  | 測定モード Transmission, Fluorescence 等 |
| MODE  | I2   | 測定モードのコード 2:透過法、3:蛍光法、4:電子収量法      |
| IREP  | I3   | 測定の繰り返し回数                          |
| NPT   | I5   | 1 測定中のデータ点数                        |
| PFN   | A14  | 使用したパラメータファイル名                     |

|             |           |   |
|-------------|-----------|---|
| IAE         | I1        | パラメータの単位 1:角度、 2:エネルギー  |
| NBLK        | I5        | ブロック数   |
| K           | I5        | ブロックの番号   |
| BLOCK(K)    | F10.5     | ブロックの区切りの角度(度単位)またはエネルギー(eV 単位)   |
| STEP(K)     | 1PG13.6E1 | ブロック内のデータ点毎の送り角度。エネルギー単位の場合は F13.2  |
| RTIME(K)    | F11.2     | ブロック内の測定時間(途中で変更した場合は最終的な指定のみ)  |
| NUM(K)      | I10       | ブロック内のデータ点数   |
| ICA         | I2        | 測定に用いたスケーラ 1:CAMAC、 0:ORTEC 974、 -1:novice mode                                   |
| NDCH        | I2        | 測定に用いたデータチャンネルの数  |
| MODEM(J)    | I10       | J チャンネルの測定モード 1:I0、 2:透過、 3:蛍光、 4:電子収量、 5:その他                                     |
| OFFS(J)     | F10.3     | J チャンネルのオフセット/sec   |
| ANGM(I)     | F10.5     | I 点目の計算上の角度 / 度   |
| ANGE(I)     | F10.5     | I 点目のエンコードで測定した角度 / 度   |
| DWT(I)      | F10.2     | I 点目の測定時間/s   |
| IDTM(I,J,1) | I10       | I 点目の J チャンネルのカウント数   |
| IDTM(I,J,2) | I10       | I 点目の J チャンネルに対応する ICR のカウント数。但し、I0 に対応する配列はプリアンプのリセット回数。多素子 SSD を使用しない場合は適用されない。 |

#### 注意事項

測定を途中で止めたときは NUM(I) NPT となる。最後まで測定した時は等号で結ばれる。

FN にはドライブ名も付いている。

将来、システムの変更等の為フォーマットを変更する可能性がある。

実際の出力例(測定データの頭まで)を図 9.12.1 に示す。

これまで P F ではいくつかのデータフォーマットを使用してきた。その主なものは

- 1 初期の BL-10B で、SORD 製パソコン時代のフォーマット
- 2 BL-7C、6B、12C、10B 等で使用した HX6814 形式
- 3 BL-12C の多素子 SSD 試験期に用いた MDHX01 形式
- 4 最近の標準フォーマットとなっている MDHX02 形式。

これらの間及びリガク製解析ソフト REX のフォーマット変換を行うソフトを PFXAFS ホームページ上で公開している。

```

9809      KEK-PF   BL12C
G:CU001.D      00.10.31 13:37 - 00.10.31 14:00
Cu foil 6 micron
Ring :    2.5 GeV   360.9 mA -   359.0 mA
Mono :    SI(111)      D= 3.13551 A   Initial angle= 12.7189 deg
BL12C      Transmission( 2)  Repetition= 1   Points= 573
Param file : A:cukex.par    angle axis (1)   Block = 4

```

| Block | Init-ang | final-ang | Step/deg     | Time/s | Num |
|-------|----------|-----------|--------------|--------|-----|
| 1     | 13.49000 | 12.79000  | -1.000000E-2 | .50    | 70  |
| 2     | 12.79000 | 12.57000  | -1.000000E-3 | 1.00   | 220 |
| 3     | 12.57000 | 12.04000  | -3.000000E-3 | 2.00   | 177 |
| 4     | 12.04000 | 11.31000  | -7.000000E-3 | 3.00   | 106 |

```

Ortec(-1)      NDCH = 3
Angle(c) Angle(o)   time/s      2      3
Mode      0      0      1      2
Offset      0      0  134.300  67.900
13.49000  13.49000   .50  301835  168960
13.48000  13.48000   .50  301966  169567
13.47000  13.47000   .50  301693  169947
13.46000  13.46000   .50  301253  170241
13.45000  13.45000   .50  300745  170494

```

図 9.12.1 データの出力例

### 9.13 エラーメッセージ

これまでに説明しなかったいくつかのエラーメッセージをまとめる。

\*\*\* Fatal trouble occurred in the monochromator or encoder.

Program is terminated.

You should call the person in charge of this station.

PANG = 12.7259 RHDN= 11.7249

原因：パルスモーターが動いていない / 脱調した。エンコーダーに異常が生じた。通信障害が発生した。

対策：担当者と呼ぶ。重故障であるので、通常角度の較正からやり直す必要がある。

\*\*\* Out of limit !! \*\*\*

原因：許されない角度へモノクロメーターを送ろうとした。

対策：許される範囲内の角度（表 4.5.1 参照）を指定する。

\*\*\*\*\* LIMIT DETECTED \*\*\*\*\*

原因：パルスモーターがリミットを検出した。

対策：担当者と呼ぶ。

\*\*\* TOO MANY DATA POINTS max=1000 \*\*\*

原因：データ点数が 1000 点を越える様なパラメータを指定した。

対策：測定パラメーターを修正してデータ点数を減らす。

\*\*\* ILLEGAL ORDER \*\*\*

原因：許容されていない数値を選択した。

対策：再入力する。

\*\*\* ABNORMAL I0 and/or I \*\*\*

CONTINUE(0), QUIT(1)

原因：I<sub>0</sub>のカウント数がオフセット差引後 10 以下であった。または透過法の測定で、その他のチャンネルのカウント数がオフセット差し引き後 0 以下であった。但し蛍光 XAFS 測定時は I<sub>0</sub>のみをチェックしている。ビームダンプ、DSS の開け忘れ、信号線の断線等が考えられる。

対策：信号を数えられるようにして 0 を選択するか、1 を選択して測定を止める。この場合もここまでのデータは FD にセーブされる。

## 第10節 蛍光XAFS法

### 10.1 蛍光検出法の原理

蛍光 X 線を検出して微量分析をする様に蛍光 X 線を検出することによって XAFS 信号を求める方法が蛍光 XAFS 法である。信号量の算出は蛍光 X 線分析で用いられているのと同様に試料を入射 X 線に対して  $45^\circ$  傾け入射光と直角方向で検出した場合以下ようになる[14]。

$$I_f = I_0 \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \mu_x(E) \{1 - \exp[-\mu_t(E) - \mu_t(E_f)]\} d / (\mu_t(E) + \mu_t(E_f)) \quad (11.1.1)$$

ここで  $I_0$  は入射 X 線強度、 $\Omega$  は蛍光量子収率、 $\Omega$  は検出器の張る立体角、 $\mu_x(E)$  はエネルギー  $E$  の X 線に対する目的原子の線吸収係数、 $\mu_t(E)$  は入射光に対する試料の全線吸収係数、 $\mu_t(E_f)$  は蛍光 X 線に対する線吸収係数、 $d$  は試料の厚さである。詳細は元報を見て頂くとして、結論的には濃度が高くて厚さが薄い場合、濃度が低くて厚い場合には蛍光の信号は試料中の目的原子の吸収係数にほぼ比例する。どの程度から適用できるかという概算を銅についてすると  $\Omega$  については  $1000\text{\AA}$  の金属薄膜、 $\Omega$  については数 mm 厚の  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の水溶液ということになる。ここで記した濃度は均一系を考えており、米飯上の胡麻塩の様な場合は平均的な濃度が低くても、ローカルには高濃度で厚い試料と云うことになる。

透過法と蛍光法のどちらが良い S/N を得られるかについては文献 15 を一読していただきたいが、かなり低濃度でも条件を整備して透過法で頑張った方がよいデータが採れるという話もある。大雑把に言って  $\epsilon\Omega/8\pi > \mu_x/\mu_t$  で蛍光法が S/N 的に有利になる。

図 10.1.1 に  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の銅水溶液を透過法と蛍光法で測定したスペクトルを示す。この程度の濃度になると、透過法では溶媒によるバックグラウンド吸収が大きくなり、解析に任意性が出易くなる。ただ、このスペクトルからでも  $\chi$  を抽出して Fourier 変換をする事により Cu-O に由来するピーク程度は容易に取り出せる。単純に濃度が低いから蛍光法がベターであるという訳ではなく、組成によってどちらが良いかは異なってくる。同じモル濃度であっても、銅ではなく銀の水溶液を測定する場合は透過法の法が有利である。

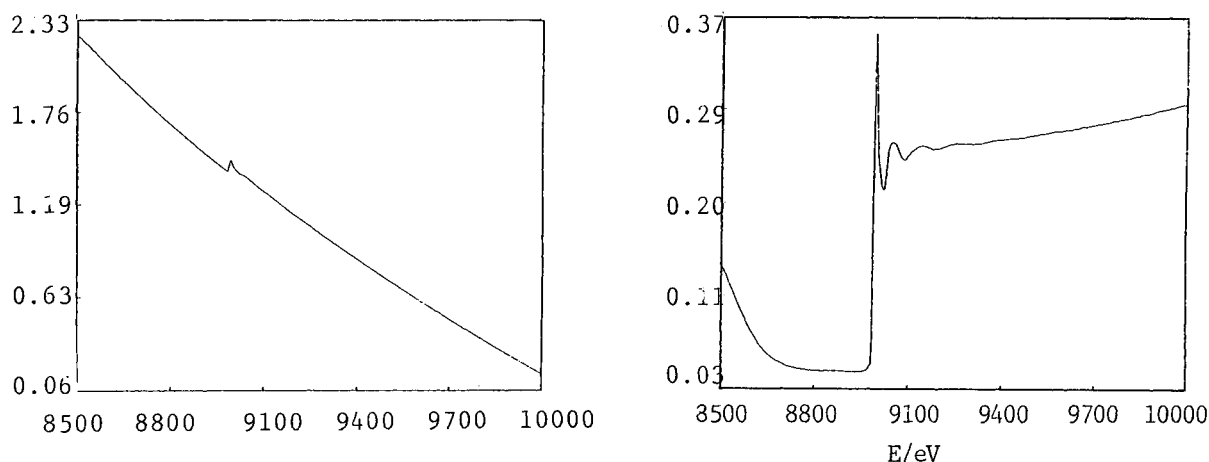


図 10.1.1  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の銅水溶液を透過法(左)と蛍光法(右)で測定した XAFS スペクトル。蛍光 XAFS は fluorescent ion chamber detector (Lytle detector) を使い、通常の  $45^\circ$  配置で測定した。

## 10.2 測定上の注意点

少なからぬユーザーが蛍光 XAFS は透過法の superset であるかの様に勘違いをされているが、蛍光法は透過法ではどうしても測定できない試料に対する緊急避難だと考えるべきである。また表面敏感という誤解も一部にあるが、X線の試料への侵入深さは $\mu\text{m}$ 以上であり、バルクの情報を与える。透過法と異なって特に注意しなければならないことは、

1. 適用できる試料の濃度、厚さの制約がきつい。
2. 妨害信号を取り除かないと S/B が改善されない。
3. バックグラウンドの引き方に任意性が大きい。

等である。

最初のケースについては先にも触れたが、通常の透過法の感覚で参照試料を用意することが出来ない事を意味する。もしこの様な事をすれば少なくとも振幅（配位数や温度因子）に関する情報は全く信頼できないものとなるし、散乱因子の  $k$  依存性情報（散乱原子種に関する情報）も怪しくなる。厚さの異なる銅箔の吸収端を蛍光法で測定したスペクトルを透過法で測定したものと比較して図 10.2.1 に示す。残念ながらここに示したスペクトルは透過法のもの以外はすべて前述の条件からはずれ、正しくない。また蛍光 X線分析法の分野では吸収補正の方法等がかなり議論されているのに対し、蛍光 XAFS の分野ではこの辺りの議論が不足している。補正をしようにも、吸収端付近での正確な吸収係数のデータが無いために補正できないと言う方が正確かも

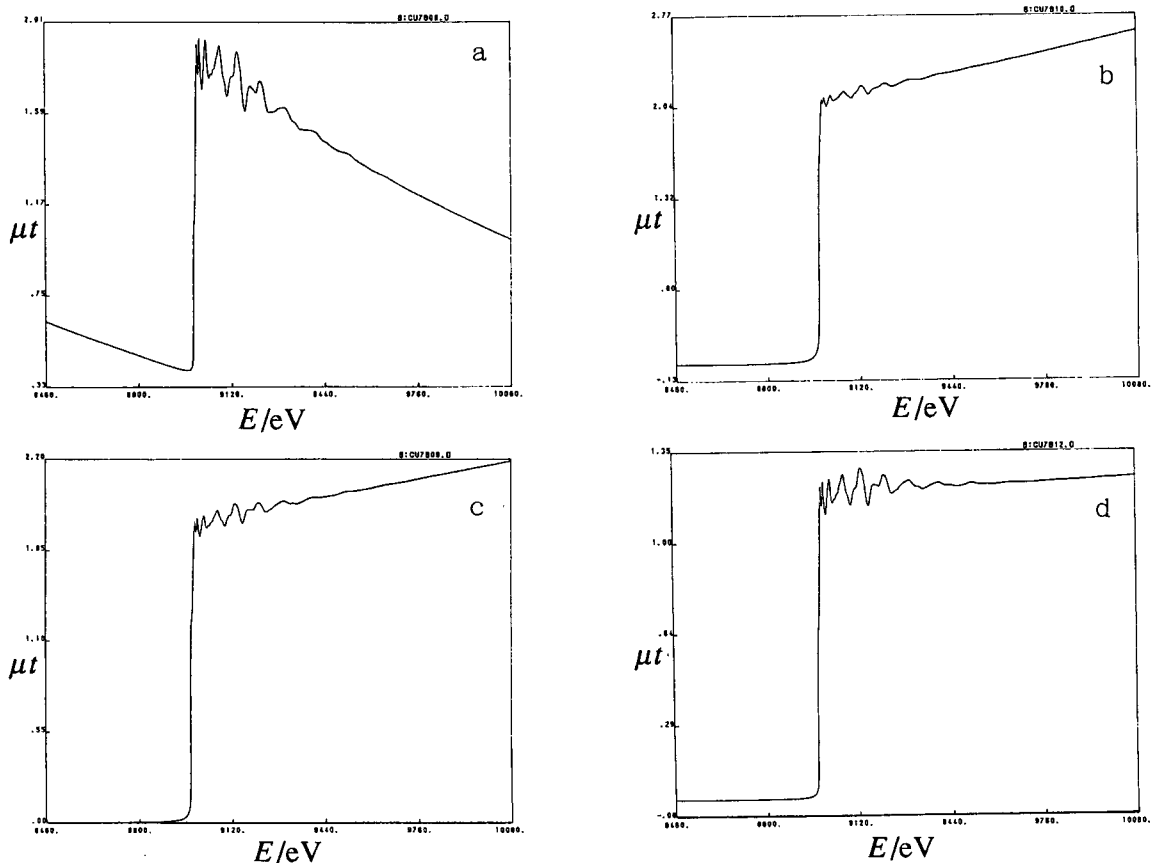


図 10.2.1 透過法と蛍光法の比較。

- a : 銅箔 (6  $\mu\text{m}$ ) 透過法、 b : 銅板 (0.5mm) 蛍光法、  
 c : 銅箔 (6  $\mu\text{m}$ ) 蛍光法、 d : 銅箔 (2  $\mu\text{m}$ ) 蛍光法  
 b ~ d は厚すぎるため、透過法と比べて XAFS の振幅が小さい。

知れない。

二番目の妨害信号は 散乱 X 線と 共存原子の蛍光 X 線の二種類に大別できる。例として希薄な銅水溶液試料に単色 X 線が入射した場合を取り上げて説明すると、Cu K $\alpha$ 線、Cu K $\beta$ 線の他に弾性散乱 (Thomson 散乱) 非弾性散乱 (Compton 散乱、Raman 散乱) が出、散乱 X 線の強度は蛍光 X 線より強いことが多い。従って散乱 X 線を取り除く工夫をしなければ S/B 比の高いスペクトルを得ることは出来ない。次に鉄隕中の微量の銅を考えると、先と同様に Cu K $\alpha$ 線、Cu K $\beta$ 線、弾性散乱、非弾性散乱が出るが、その他にマトリックスの鉄から Fe K $\alpha$ と Fe K $\beta$ 線が出てき、その強度は目的とする Cu の信号よりはるかに強くなる。目的の蛍光 X 線強度を  $S$ 、散乱や妨害蛍光を含めてバックグラウンド強度を  $B$  とすると、 $S/N = S/(S+B)^{1/2}$  と表される。希薄試料では  $B > 200S$  の場合も少なくないが、この場合バックグラウンドを削減しないと、いくら長時間データを蓄積しても  $S/N$  が有効に改善されない。この他にも見落としがちであるが、高次光の弾性散乱、非弾性散乱や高次光に依って励起された蛍光 X 線が混入していることもある。例えば銅試料中の不純物の鉄を測定しているにも係わらず、高次光が銅の蛍光 X 線を励起してしまう場合がある。

散乱 X 線を防ぐにはまず放射光の偏光方向を考え、散乱の少ない方向 (水平面内で入射 X 線と直交方向) で蛍光 X 線を検出することである。次に蛍光 X 線と入射 X 線のエネルギーの間に吸収端を持つフィルターを用いると有効である。原理は X 線回折で使用する  $\beta$  フィルターと同じである。蛍光 X 線はこのフィルターを透過するが、弾性散乱 X 線の透過率は低くなる。この時、フィルターを透過した散乱 X 線の強度が蛍光 X 線と比べて十分に小さくないとフィルターの XAFS を反映した信号が検出器に入るはずである。またこの場合、フィルター自体から蛍光 X 線が出るので、これを立体角的にできるだけ除くためにソーラスリットを用いる (フィルターからの蛍光 X 線に対して検出器の張る立体角は必ず試料に対する立体角より大きい)。銅の希薄水溶液試料から放出される X 線のパルス波高分布を半導体検出器で測定した例を図 10.2.2 に示す [10]。やや古いデータでエネルギー分解能が悪いが、特徴は分かる。エネルギー的には次のようになる。

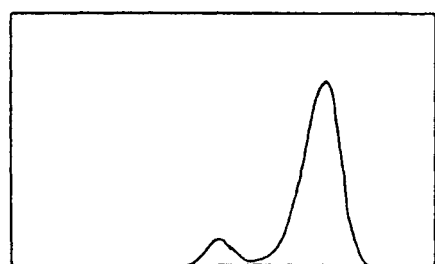
|        |               |         |                     |
|--------|---------------|---------|---------------------|
| (右ピーク) | 弾性散乱          |         | (Ni フィルターでかなり吸収される) |
|        | Cu K-edge     | 8980 eV |                     |
| (右ピーク) | Cu K $\beta$  | 8903 eV | (Ni フィルターでかなり吸収される) |
|        | Ni K-edge     | 8332 eV |                     |
| (中ピーク) | Ni K $\beta$  | 8265 eV | (Ni フィルターから出る)      |
| (中ピーク) | Cu K $\alpha$ | 8041 eV |                     |
| (左ピーク) | Ni K $\alpha$ | 7467 eV | (Ni フィルターから出る)      |

図 10.2.2(a)は試料から検出される X 線の波高分布であるが、銅の蛍光 X 線と比較して散乱 X 線 (右側のピーク) が支配的である。ニッケルフィルターを入れると図 10.2.2(b)に示される様に散乱 X 線は抑制されるが、ニッケルの蛍光 (左側のピーク) が強くなる。発散スリットを入れることによってニッケルの蛍光も抑制される (図 10.2.2(c))。

P F では Ti から Br の間に吸収端を持つ殆どのフィルター ( $\mu t = 3, 6$ ) を備えているが、使用するエネルギーによっては適当なフィルターがないこともあるので注意を要する (第二部 5.3 節)。P F に無いフィルターについては必要なユーザーが作り、共同利用に供する事を原則とする。作り方は文献 16 参照。また必ずしも Z-1 がフィルターの材質として最適とは限らないし、軽原子の場合は物理的に適当なフィルターがないので、よく検討する必要がある。フィルターの候補を第二部 5.3 節に記す。

最後にバックグラウンドについてであるがこれが充分に無視できる場合 (プリエッジの  $\mu t$  が





(a)

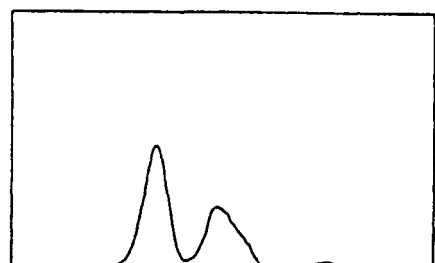
図 10.2.2 純 Ge 半導体検出器で測定した波高分布 (X線のエネルギー分布)

Comparison of the pulse height distributions measured with a pure Ge SSD. The sample is a  $0.2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$  aqueous solution.

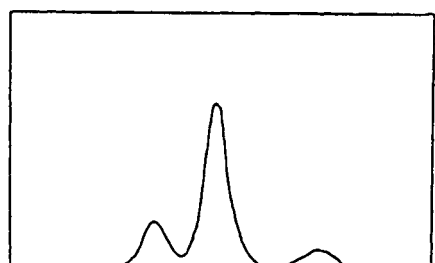
(a) without any filter nor slit,

(b) with a nickel oxide filter whose  $\mu t$  is 6,

(c) a slit is added to (b).



(b)



(c)

ほぼ0)は $\mu t(\text{preedge})$ をそのまま直線的に延長しても大して問題無いが、そうでない場合は数式を仮定してバックグラウンドを引くことは殆ど不可能である。これにはまず先に記したフィルターの XAFS を反映した弾性散乱信号が入っていること、 $K\beta$ 線の寄与については吸収端前後で滑らかに連続でない事が予想されるからである。実際、SSD を用いて測定した波高分布は入射 X線のエネルギーによって大きく変化している。また装置上の問題としては入射光子数がエネルギーを変えても一定と仮定しても、エネルギーが上がるに従って $I_0$ 電離箱での検出効率が落ち、信号が小さくなるのに、試料に入射する光子数は増大し、従って蛍光信号も大きくなることである。よくポストエッジに対してピクトリン型や McMaster の吸収断面積にエネルギー依存性が合うようにプリエッジのバックグラウンドを引いた例を見るが、問題がある。希薄試料のバックグラウンドの引き方は、銅 XAFS 領域での水の蛍光 XAFS が構造を持つことを見ても極めて難しい事が理解できよう。

上記の様に実験、解析上注意すべき点は多いが、実用試料の XAFS 実験にとって蛍光 XAFS の感度は捨てがたいものである。

### 10.3 fluorescent ion chamber detector

これは大口径の電離箱で蛍光 X線を検出しようというもので、上述のフィルターやソーラースリット、電流増幅器、再結合を防ぐための電源を含めて一体となっている[17]。全立体角の約1割という大きな立体角をカバー出来、比較的安価である反面エネルギー分解能が無く、電離箱の厚さが薄く高エネルギー域での測定には向いていない。開発者の名をとって Lytle detector と呼ばれている。

構造は図 10.3.1 に示すとおりで電離箱の直径は約 82.5mm、厚さは 30mm である。窓は X線の透過を良くするため薄いアルミマイラーであるので、ガスを交換するときは窓を必要以上に膨

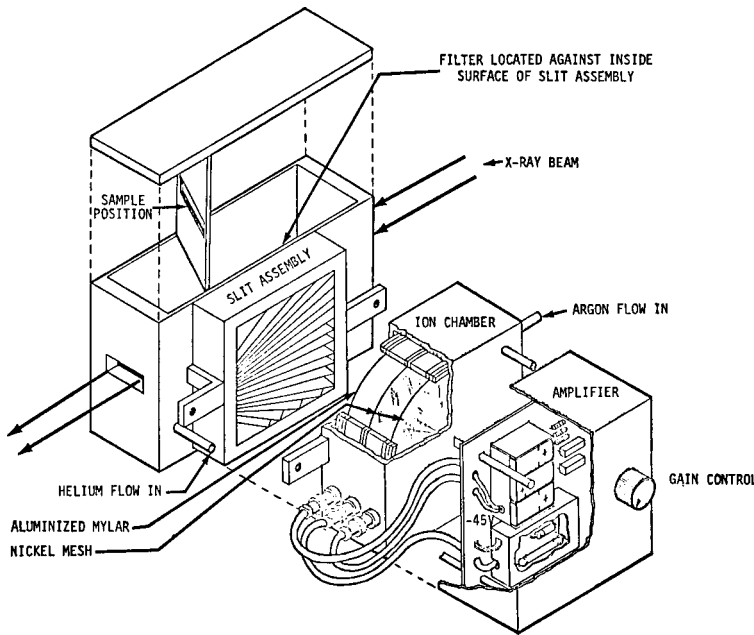


図 10.3.1 fluorescent ion chamber detector (from ref. 19).

らませたり、破ったりしない様に注意を要する。通常の透過測定用の電離箱のつもりで **purge** すると圧力が上がりすぎて窓を破損する恐れがある。この窓が伸びる事はマイクロフォニックノイズの増大を意味する。大きな容量性の信号源であり、かつ窓が薄く、他の電極もニッケル製のメッシュ構造であるので振動やガス圧の変動について細心の注意を払う必要がある。

電離箱に印加している電場は 45V/15mm であり、エネルギーにも依存するが  $10^{-11}$ A オーダーの信号に対しては十分な電場である。但し、 $10^{-9}$ A オーダーになると不十分である。内蔵された電流増幅器の利得の  $\times 1$  は Keithley427 の  $10^{10}$ V/A、 $\times 10$  は  $10^{11}$ V/A、 $\times 100$  は  $10^{12}$ V/A に相当する。内蔵電流増幅器のオフセットは R 9 と示されたトリマで調整する。但し内蔵アンプで使われているフィードバック用の抵抗は電源投入後のドリフトが大きいので、少なくとも 2 ~ 3 時間はエージングする必要がある。また内蔵されているモジュール型増幅器は数万円のもので、Keithley や Ithaco (DL Instruments) のものよりはるかに安価であることを考えると、これらの電流増幅器を使った方が望ましい。各々の場合の接続図を図 10.3.2 に示す。

Lytle detector の弱点である高エネルギー域でも利用出来るように、光路長の長い蛍光 XAFS 用検出器を P F で製作し、共同利用に供している。この場合は電極にアルミマイラーを使用しており、電極間隔は 25mm、光路長は 100mm であり、3 枚の電圧印加用電極と 2 枚の信号捕集用

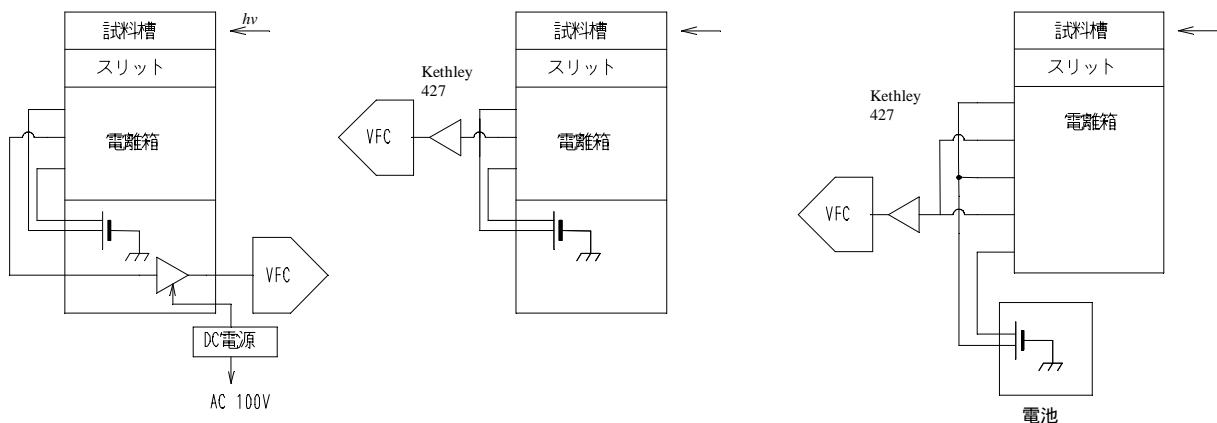


図 10.3.2 蛍光 XAFS 用電離箱結線図 (左) Lytle detector 内蔵アンプを使う場合、(中) Lytle detector を Keithley 427 または DL Instruments 1211 アンプと接続して使う場合、(右) P F 製蛍光 XAFS 用電離箱を使用する場合。

電極が交互に配置してある。再結合防止用の電圧には外部に 270V ないし 510V の積層乾電池を接続して使用する。

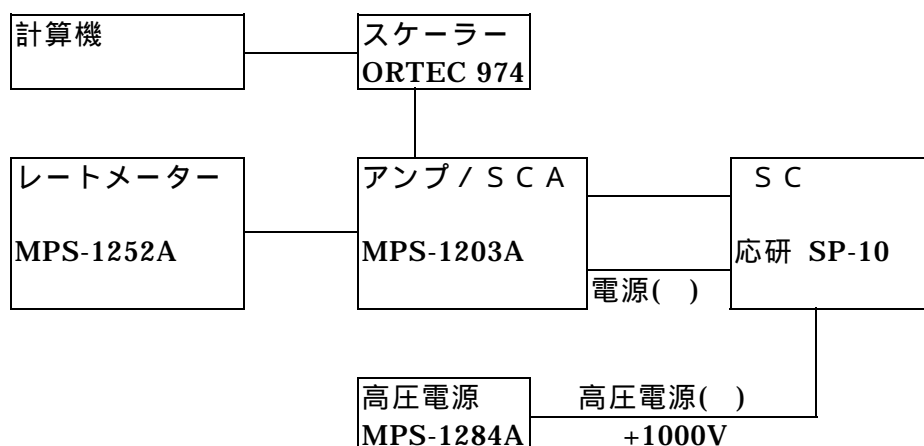
#### 10.4 シンチレーションカウンター

複数のシンチレーションカウンター(SC)を組み合わせた蛍光 XAFS システムも使われている [18]が、PF では1インチの NaI(Tl)の SC 1本を使用している。このため試料に対する立体角は小さい。パルス計数方式であるため、信号が弱い場合は直流測定に対してメリットがある。またエネルギーの比較的高い領域でも使える。SC のエネルギー分解能 ( $\Delta E/E$ ) は 25 ~ 60%程度であるので、高次光は分離できるが、SCA を用いて信号と弾性散乱を分離することは出来ない。回路構成及び主な使用上の注意は以下の通り。メーカーの取説を理解してから使用することを勧める。また文献 23 には放射線計測についての分かりやすい説明が載っているので初心者は一読する事。パルス計数方式は数え落しの補正が必要であるが、SC 用に使用しているアンプには入射信号パルス数をモニターするための出力が無いため補正を行うことは出来ない。測定する信号に対して、応答が十分直線的であるか確認して使用すること。検出器、回路が受ける信号は散乱や妨害蛍光 X 線を含めた全ての信号であり、目的の蛍光信号だけでは無いことに注意すること。

アンプ / SCA (大阪電波 MPS-1203A) についての注

- ・ 入力信号は 0 ~ -10V。
- ・ 出力は正のユニポーラ及び正で始まるバイポーラ波形。
- ・ オシロスコープで出力波形を見ながらポールゼロ調整を行うこと。
- ・ LLD は 0.05 - 10V の範囲で調整可能。
- ・ ULD / E の設定によって調整範囲は変わる。ULD にした時は 0.1 - 10V、 E にした時は 0.05 - 1.0V。
- ・ 利得は信号の大きさを見ながら決める

- ・ ケーブルの接続、切り放し時は電圧を印加しない状態で行なうこと
- ・ 指定された極性、電圧を遵守すること
- ・ SC にモノクロからの入射 X 線を直接入れないこと
- ・ SC の中味はフォトマルなので衝撃を加えないこと
- ・ NaI(Tl)の結晶が割れるので温度衝撃を与えないこと
- ・ ベリリウム窓(0.15mm)を破らないこと

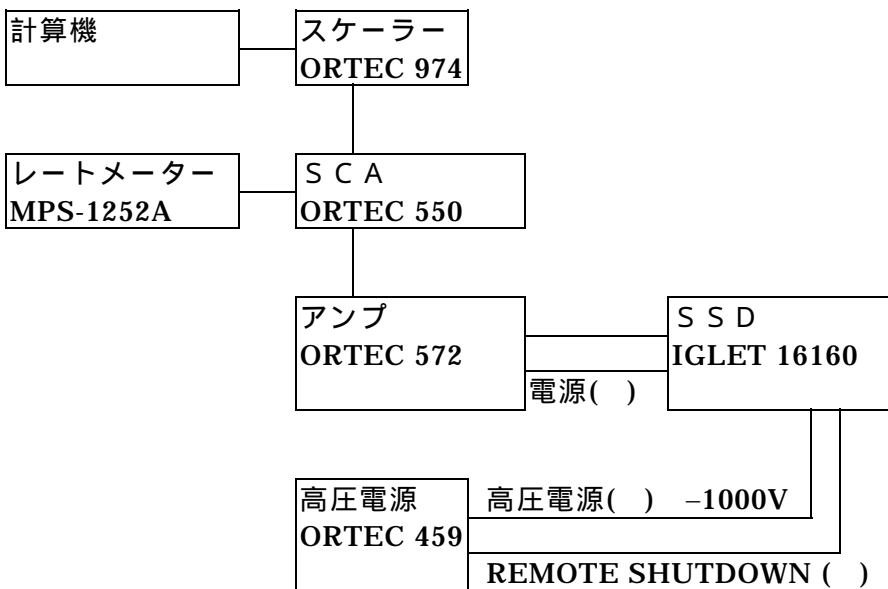


## 10.5 半導体検出器

半導体検出器は通常 SSD(Solid State Detector)と呼ばれ、シンチレーションカウンターと比べて高いエネルギー分解能を持っている (Mn K $\alpha$ に対して 160eV 程度)。このため信号と散乱を分離することも出来、生体試料を中心に多素子 SSD も使われている[19](1.7 節)。ここではハンディタイプの単素子 SSD の利用について記す。素子の有感直径が 16mm の純ゲルマニウム検出器で試料から 5cm の位置に置くと全立体角の 0.6%をカバーできる。また固体検出器であるので検出効率も高い。回路構成及び主な使用上の注意は以下の通り。また文献 24 には放射線計測についての分かりやすい説明が載っているので初心者は一読する事。単素子の SSD、信号処理系は数百万円に上るので、動作、調整法を十分に習熟した上で使用すること。

BL-12C には 19 素子の半導体検出器が設置されている。これは単素子の SSD と比べて高価でかつ壊れ易いものであるため、ユーザーを限定している。新たに利用を希望する方は担当者と相談されたい。

- ・ SSD に付属する取説を良く読み、理解すること
- ・ ケーブルの接続、切り放し時は電圧を印加しない状態で行なうこと
- ・ SSD にモノクロからの入射 X 線を直接入れないこと
- ・ SSD に衝撃を加えないこと
- ・ SSD は数時間以上冷却してから使用すること。液体窒素の補給を忘れ、**remote shutdown で高圧が遮断された場合は速やかに電源を落として、昇温すること。この時液体窒素を補給してはならない。**
- ・ 高圧を印加するとき、落とすときは準静的に行なうこと
- ・ 12 時間毎に液体窒素を補給し、補給記録を残すこと
- ・ ベリリウム窓(0.125mm)を破らないこと



ケーブルは REMOTE SHUTDOWN、アンプ電源、SIGNAL、高圧電源の順に接続し、逆の順に外すこと。ステーションによってモジュールの型番が異なることがある。また、印加電圧は SSD に記された電圧を印加すること。

## SCA についての注

- ・ LOWER LEVEL は 0.02 - 10.02V
- ・ INTEGRAL/NORMAL/WINDOW  
INTEGRAL : LL と UL は独立に設定出来るが SCA 出力に対して UL は無視される  
NORMAL : LL と UL は独立に設定出来、この間の信号が SCA 出力となる  
WINDOW : LL はベースラインレベル(0 - 10V)を UL はウィンドウ幅(0 - 1V)を設定出来、この間の信号が SCA 出力となる

## アンプについての注

- ・ 最大計数率は時定数によって変化するが数千 cps 以上では数え落しの補正をきちんとすべきである。shaping time を大きくするとエネルギー分解能は向上するが、最大計数率は落ちる。検出器、回路が受ける信号は散乱や妨害蛍光 X 線を含めた全ての信号であり、目的の蛍光信号だけでは無いことに注意すること。

## 10.6 測定例

測定例としては適当でないかも知れないが、余り良くない例をあげてみる。図に示すのは 0.2mmol/l の硫酸銅水溶液の蛍光 XAFS である。検出器としては 10.3 節で説明した fluorescent ion chamber detector で、フィルター、ソーラスリットを使い、BL-7C で測定した[10]。入射 X 線は sagittal 集光し、データは 1 点当り 10 秒蓄積した。吸収端は観測されるが、明らかに散乱 X 線による信号が支配的である。

この測定では比較試料として同じ条件で水の蛍光 XAFS を測定し、散乱、フィルターからの蛍光信号を取り除いた(スペクトルは文献 10 参照)。この様に特に希薄な系でのデータ処理、解析には注意を要する。

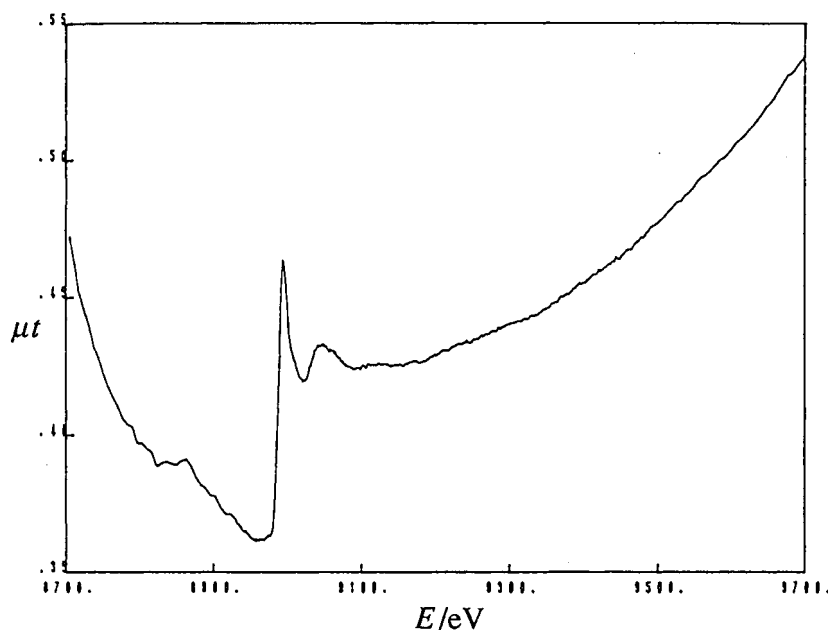


図 10.6.1 0.2mmol/l 硫酸銅水溶液の蛍光 XAFS の生データ(文献 10 より)

## 第11節 周辺設備

XAFS 等の実験支援の為にいくつかの道具があるのでそれらの取扱いを示す。なお、設置場所等は執筆時点のもので、予告無く変更することがある。

### 11.1 電力、冷却水、圧搾空気、排気

各実験ステーションには三相交流 200V、単相交流 100/200V が供給されている。電力容量を表 11.1.1 に記す。通常単相 100V については 10A 程度を測定機器で、三相 200V については 10A 程度をビームライン排気に使用しているの、残りがユーザー持込み機器で使える容量となる。BL-9A、10B、12C では現在使用している電流量が電流計に表示される（三線式配線の場合はスイッチで各線を切り替えて読む）。ロータリーポンプは単相 100V では約 10A を必要とするのでポンプ類は出来るだけ三相交流を用いること。またドライヤーも 10A 程度使用するの、十分に注意すること。ブレーカーを落とすと、最初からやり直しになる。

持込み機器を接続する前に**絶縁試験**をし漏電発生の可能性をなくしておくと共に必要な電力を明らかにしておくこと。接続後はクランプメーターで漏電を点検すること。各ステーションには**漏電検出器**があり、30mA 以上の漏洩電流を検出するとブザーが鳴る。起動時のみの漏洩電流を検出した場合はリセットを押せばブザーは停止するが、停止しない場合は新たに接続した機器を外し、漏電の原因を取り除いた上で接続すること。**ユーザーは「ブザー停止」を押してはならない。**

BL-7C、9A、10B、12C の機器の内、瞬間停電・電圧低下等のためにリセットされると被害の大きいいくつかの機器は UPS でバックアップしている。ただし数分程度以上の能力を持たないので、停電した場合は直ちに停止措置をとること。

表 11.1.1 電力容量

|             | BL-7C | BL-9A | BL-10B | BL-12C |
|-------------|-------|-------|--------|--------|
| 単相 100V     | 20A   | -     | 20A    | 20A    |
| 単相 100/200V | 30A   | 50A   | 20A    | 20A    |
| 三相 200V     | 50A   | 30A   | 50A    | 50A    |

BL-9A ではビームライン用、ユーザー実験用の電力が分離されており、ユーザー実験用分を記した。

表 11.1.2 UPS 等でバックアップされている機器のリスト

|                  | BL-7C | BL-9A | BL-10B | BL-12C |
|------------------|-------|-------|--------|--------|
| 制御用 PC           |       |       |        |        |
| 制御用 PC の CRT     |       |       |        |        |
| ロータリーエンコーダーのカウンタ |       |       | なし     |        |
| パルスモーターコントローラー   | 1     | 1     |        | 1      |
| 端末用 PC           |       |       |        |        |
| 端末用 PC の CRT     |       |       |        |        |
| 端末用 PC の MO      | なし    |       |        |        |

UPS でバックアップしている機器

1 PM4C-05、PM16C-02、PM16C-02N の内部データはバックアップされている。

冷却水は閉鎖循環系の純水を使用している。クイックジョイントで接続され、入口圧力は約  $5\text{kg/cm}^2$ 、出口圧力は約  $4\text{kg/cm}^2$  である。冷却水接続用にはステンレス製のものをを用い、真鍮等の純水を著しく汚染する材質を使用してはならない。また一般市水より圧力が高いので配管材料、接続には注意を要する。循環水を汲み出してはならない。循環水を利用できない場合は後述するチラーを利用する(11.16 節)。

主にバルブ等の駆動のために**圧搾空気**が供給されている ( $6\text{kg/cm}^2$ )。

ステーションで有害ガス、可燃ガス等を用いる場合は閉鎖系で使い、回収ガスを除害の上、可燃、有害ガス排気ダクトに流す。また漏洩を測定する。この場合、事前にガス関係の安全責任者と打ち合わせ、所定の手続きをとっておくこと。それ以外のロータリーポンプの排ガスはポリ製の排気ダクトに接続する。

## 11.2 クライオクーラー及び温度制御器

### 11.2.1 クライオクーラー

BL-9A、10B、12C には試料冷却用のクライオクーラー、温度コントローラー、クライオクーラー位置調整機構、真空排気系が設置されている。これらを使用する場合は実験計画書に明示すること。これらは基本的に同じ仕様のクライオクーラーを使用している。BL-9A と 12C はクラ

BL-10B で使用しているクライオクーラー

クライオクーラー : Cryosystem 社製 LST-21  
closed cycle refrigerator system

| 冷却能力 : | second stage<br>の負荷 / W | second stage<br>の温度 / K |
|--------|-------------------------|-------------------------|
|        | 0                       | 12.0                    |
|        | 1.0                     | 18.5                    |
|        | 1.5                     | 22.0                    |

但しこのデータは 60Hz で動作させた時の値である。

無負荷時に 20K に達するまでの時間 : 30min (実際にはもう少しかかる)

一定負荷での温度の安定性 :  $\pm 1.5\text{K}$

BL-9A、12C で使用しているクライオクーラー

クライオクーラー : CTI Model 22C CRYODYNE cryocooler  
closed cycle refrigerator system

| 冷却能力 : | second stage<br>の負荷 / W | second stage<br>の温度 / K |
|--------|-------------------------|-------------------------|
|        | 0                       | 10.0                    |
|        | 1.0                     | 16.0                    |
|        | 1.5                     | 19.0                    |

但しこのデータは 60Hz で動作させた時の値である。

無負荷時に 20K に達するまでの時間 : 30min (実際にはもう少しかかる)

一定負荷での温度の安定性 :  $\pm 1.0\text{K}$

イオクーラーを縦置きにしており、試料取り付け部の寸法も同一である。BL-10B では横置きとなっている。

コンプレッサーは BL-9A では制御ラック背部、BL-10B ではモノクロメーターと実験ハッチの間、BL-12C では実験ハッチ屋上に設置してある。BL-12C の場合はコンプレッサーにアクセスし難いので、コンプレッサーの電源スイッチを実験ハッチ壁に取り付けてある。BL-9A、10B では COMPRESSOR、COLDHEAD の二つのスイッチを ON にする。通常、後述する温度制御器と組み合わせて使用する。

### 11.2.2 温度制御器

[BL-10B]

BL-10B では Lake Shore Cryotronics 社製の Model DRC-80C Digital Cryogenic Thermometer/ Controller を使用している。主な仕様を次ページに記す。

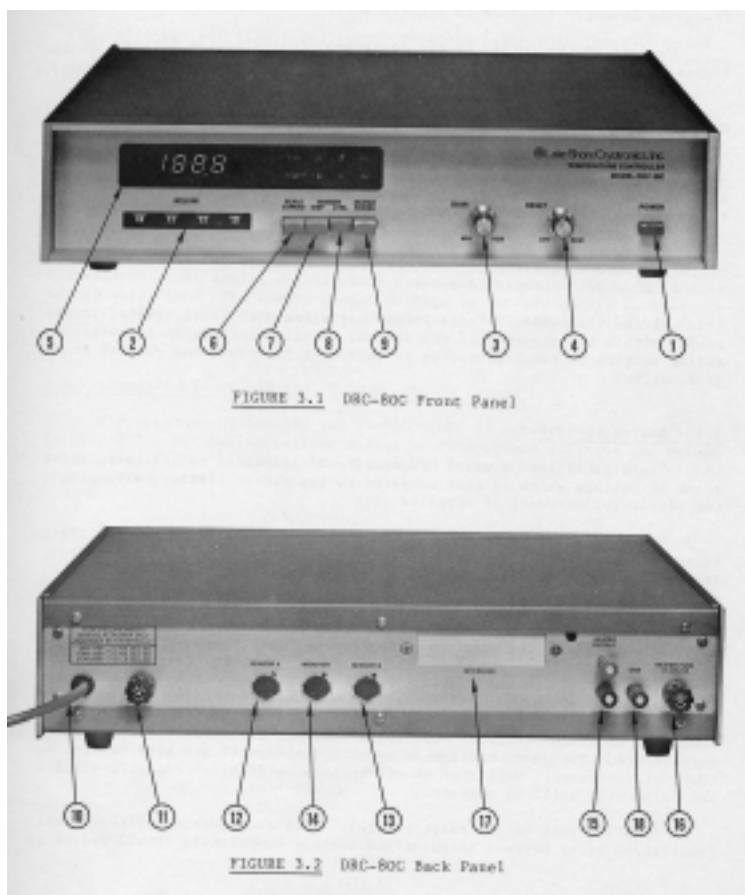


図 11.2.1 DRC-80C のパネル図

- 1: 電源スイッチ
- 2: 温度設定用サムホイールスイッチ
- 3: Gain 設定 (P 動作設定)
- 4: Reset 設定 (積分器のリセット時定数設定)
- 5: 温度表示器
- 6: スケール拡大 (30K 以下で 0.01K, 100K 以下で 0.05K 表示)
- 7: 温度表示するセンサー設定
- 8: 温度制御するセンサー設定
- 9: ヒーター出力設定
- 10: 電源ケーブル
- 11: フューズ
- 12: センサー A の入力 (標準)
- 13: センサー B の入力
- 14: 記録用アナログ温度出力
- 15: ヒーター出力
- 16: ヒーター用フューズ
- 17: なし
- 18: GND

操作手順 :

1. 試料を取り付け  $1 \times 10^{-2}$  Torr まで排気し、バルブを閉じる。遅くとも 100K に到達する前にバルブを閉める。開けたまま放置するとコールドヘッドがロータリーポンプのオイルトラップになってしまう。また十分に排気してから冷却を開始した方が結果的には早く冷える。
2. モノクロメーターとハッチの間にあるコンプレッサーの電源 SW を ON にする。
3. 温度制御器の電源を入れ、KELVIN と書かれたサムホイールスイッチを希望の温度に設定する。この時センサーは A を、ヒーターは HI を、スケール拡大は NORM を選択する。
4. 希望の温度で安定する様に GAIN と RESET を調節する (下記)。
5. 温度が安定したら測定する。
6. 測定が終わったらコンプレッサーの電源 SW を OFF にする。
7. 温度制御器の KELVIN と書かれたサムホイールスイッチを 300K に設定する。



Lake Shore Cryotronics 社製 Model DRC-80C

Digital Cryogenic Thermometer/Controller

測温精度：±0.5K at 0.5K and 77K, ±1.0K at 273K.

ヒーター出力：Hi: 0 - 25 W (1A max. 25 V max.), Lo: 0 - 10 W (1A max. or 12V max.)

温度のアナログ出力基板付き(DRC-8L/A) 10mV/K の出力

センサーは Lake Shore Cryotronics 社製 DT-500CU-DRC-36 (シリコンダイオード) が second stage に付いている。

オプションで DT-500-DRC 等のセンサーを取り付けることも可能。

- 8 . ヒーターを HI にする。(330K 以上に上げないこと。330K 以上に昇温するとセンサーの特性が変化する。)
- 9 . 温度が上昇するのを待つ。温度表示が 300K になってもすぐには leak せずには数分待ち、更に設定温度を 200K 位に下げて 2~3 分待つ。表示温度が室温より下がってくる場合は温度が十分に上がっていないので再度 300K に設定し直して暫く待つ。急ぐときは乾燥窒素でパージしても良いが、Kapton 窓を破らない様、圧力に注意すること。パージガスとしてヘリウムを用いてはならない。
- 10 . 温度制御器の電源を切る(電源を入れっぱなしにしておくヒーターに通電されて、ヒーター断線の原因となる)。
- 11 . リークして試料をはずす。

#### 温度制御器の動作説明

[測温] 10 $\mu$ A の定電流源から電流がダイオードに供給され、ダイオード両端に発生した電圧を読みとる。この電圧は ADC でデジタル化され、マイコンはこの電圧を標準電圧・温度データと比較して温度を表示する。

[制御] サムホイール SW の設定を読み込み、対応する電圧を演算する。出力は DAC でアナログ化される。ダイオードからの信号とこの基準信号は誤差増幅器に入り、PI 制御される。P 動作は GAIN で、I 動作は RESET で制御される。

#### Gain と Reset の調整

Gain は CCW 一杯で  $\times 1$ 、CW 一杯で  $\times 100$  であり対数で変化する。先ず Gain、Reset の両方とも左一杯に回しておき、設定温度を表示温度より数度上に設定する。Gain のつまみをゆっくりと右に回すと次第に設定温度と表示温度の差が小さくなる。ある程度右に回すと温度に振動が生じるのでそうならない内に止める。Reset を回すと設定温度と表示温度の差が無くなる。右回して時定数が小さくなる。

冷凍機は常に能力一杯で冷却し、温度制御器がヒーターを制御することで温度制御している。冷凍機の冷凍能力は温度の関数であり、試料や外部環境によって熱負荷、熱流入も変化するのでこまめに調整する必要がある。背面のヒーター出力電圧と温度をレコーダーに記録しながら調整をするとやり易い。この時、ヒーター及びレコーダ出力端子を短絡しないよう注意すること。

#### 11.2.3 温度制御器

[BL-9A、12C]

BL-9A、12C では Scientific Instruments 社製の Model 9650 Microprocessor-based digital temperature indicators/controllers を使用している。主な仕様は以下の通り。

操作手順は BL-10B のものと基本的に同じである。

MAN モードを選択し、通常は温度と PID のパラメータを設定するのみである。

Scientific Instruments 社製の Model 9650

Microprocessor-based digital temperature indicators/controllers

測温精度：±0.1K (35K 以下)、±0.5K (35K 以上).

ヒーター出力：60W max. (ヒータ側の制約から 30W に設定してある)

温度のアナログ出力付き 0.02V/K の出力

センサーは Si-410 (シリコンダイオード) が second stage に付いている。



図 10.2.2 SI9650 の正面パネル  
中央下部のキーパッド

STOP: 温度計測のみ

MAN: 通常の温度制御

RUN: 設定に基づいた自動温度制御

右のキーパッドで設定し、中央上部の液晶に表示される。

### 温度設定

1. <SET>キーを押して temperature/setpoint 値を表示。
2. <edit>キーを押して setpoint field にカーソルを移す。
3. 数値キーを用いて設定温度を入力する。
4. <enter>キーを押して、この設定を有効にする。

### PID 設定

1. <PID>キーを押して、PID パラメータを表示する。**変更前にこの値を log book に記録する。**
2. <edit>キーを押して Proportional term field にカーソルを移す。
3. 数値キーを用いて設定値を入力する。
4. <edit>キーを押すと、次のフィールド (P I D) へカーソルが移動する。
5. 3、4 の操作を繰り返す。
6. <enter>キーを押して、この設定を有効にする。

詳細についてはステーション備え付けの SI 9650 の取説を参照のこと。PID 値の選び方もその中に記述してある。

### 11.2.4 真空漏れ探し等

クライオクーラーの真空槽の真空度が  $1 \times 10^{-2}$  Torr まで下がらない時はリークテストを行い、真空が良くならない原因を解明し、対策を打たなければならない。圧力が下がらない原因としては、真空槽内部での脱ガス、真空漏れが考えられる。脱ガスは良く昇温せずにリークして結露した場合、蒸気圧の高い試料を使用した場合等が考えられる。真空槽内部を清浄にし、必要があればドライヤー等で軽く昇温する。

真空漏れがある場合は、漏れている場所を特定し、漏れを止める必要がある。漏れを止めずに排気したまま冷却すると、ロータリーポンプの油が真空槽内部にトラップされ、漏れた空気中の水分が結露し、益々状況を悪くする。クライオクーラーには熱電対真空計が付いているので、漏れの可能性のある場所にアルコールを極少量を吹き付け、メーターの指示値の変化を観察する。一般的に漏れる可能性がある場所は、直前に作業をした箇所、普段取り外しをする真空槽の O リング当たり部、Kapton 窓付近である。については実験をしているグループまたはその前に実験をしたグループが正確に記録をとることによって分かる。で、筒側の O リング当たり面や O リング溝に傷が付いている場合はスチールウール等で当たり面を滑らかにする、O リングに塵が付いている場合はアルコールで清掃する。O リングには薄く（目視では分からない程度）グリースを塗布する。では同様に O リング当たり面、溝の傷、Kapton 窓自体の傷、Kapton 接着の剥がれ等が想定される。窓自体の損傷の場合は担当者に連絡して交換する。

### 11.3 XAFS測定用反応試料槽

この試料槽は触媒反応の in-situ 実験を目的として東京大学理学部化学教室黒田研（当時）によって製作された。BL-10B の戸棚に置いてある。使用を希望する場合は実験計画書に明示すること。

試料槽全体はステンレス (SUS304) 製の真空チェンバーからなる。上下面のフランジ径が ICF  $\phi 152$ 、フランジ底面からデュワー上部迄の高さが 400mm である。試料はボロンナイトライド (BN) 製セルに詰め、反応炉の内部に装着する。上面フランジを閉じることにより、カプトン窓から入った線が試料を透過し、反対側のカプトン窓から抜ける配置が得られる。従って、透過法配置専用である。

特徴として

1. XAFS 測定装置に容易に設置できる形、大きさである。
2. 試料を不活性雰囲気下あるいは真空中に保持できる。
3. 反応気体 ( $H_2$ 、 $O_2$ 、CO etc.) を導入できる。
4. 加熱反応のために、約 600 迄の加熱制御ができる。
5. EXAFS 測定時の熱振動効果の抑制、または反応抑制のため冷却が可能。
6. 測定に必要な試料が微量で済む。
7. 試料槽自身による線の吸収が少ない。

詳細は BL-10B ステーションに備え付けのマニュアルに譲る。使用希望者は北海道大学触媒科学センターの朝倉教授とコンタクトをとる事が望ましい。現在は実験ステーションで  $H_2$  や CO 等のガスを流しながら利用する場合は除害の後、有害ガス排気ダクトに流す必要がある。化学試料準備室で処理をし、現場へ持ち込むケースが多い。

この試料槽について publish されたものは入手していないが同主旨のもの文献[20, 21]が参考となるであろう。

### 11.4 電気炉

この電気炉は岡山大学理学部の前田、圓山らのグループが設計したものである。BL-10B 背面側の移動式棚の中に置いてある。使用を希望する場合は実験計画書に明示すること。

この電気炉は、透過法 XAFS 専用電気炉である。熱源はニクロム線の Inner Heater と Outer Heater であり、室温から約 500 までの範囲を Inner Heater のみで、約 500 から約 1000 までの範囲を Outer Heater で粗調し、Inner Heater で微調することにより温度制御している。

温度モニター用の熱電対は、クロメル-アルメル熱電対（シース型熱電対、商品名サーモコアックス：フィリップス社）を用いており、Inner Heater 下部と Sample Holder のところに取り付けられている。電気炉内には熱遅れがあるため、Inner Heater 部にある熱電対からの出力を受けて、大型温調機から Inner Heater に電圧を印加して温度調節をする。Sample Holder のところにある熱電対からの出力は、Sample の温度として小型温調器によりモニターされる。

また、試料の雰囲気としては真空（ $10^{-6}$ Torr）及びガス中（Ar、He、 $N_2$  等）が可能である。ガス雰囲気下で用いる時はガスの熱膨張を考慮する事。

詳しくはステーションに備え付けのマニュアルを参照すること。

## 11.5 赤外線ゴールドイメージ炉

真空中での XAFS 測定（透過法、蛍光法）において試料の温度調節を高速かつ高精度に実現することを目的として製作された。BL-10B の戸棚に置いてある。使用を希望する場合は実験計画書に明示すること。

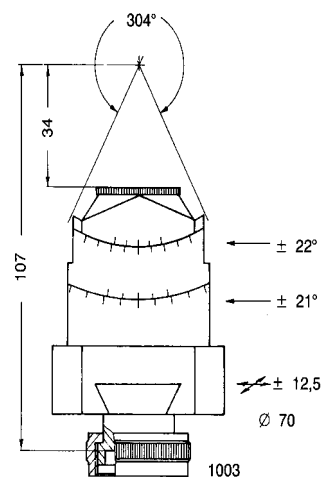
（特徴）

- ・ 高速加熱・冷却が可能
- ・ 到達温度が高い(1000 )
- ・ 温度分布が均一
- ・ 高精度の温度調節が可能
- ・ 高温、高真空・ガス雰囲気中での測定が可能

## 11.6 試料位置調整機構

微小試料の位置合わせを目的とした位置調整装置である。元々はダイヤモンドアンビルを使用した高圧実験でアライメント、ダイヤモンドからの回折を除くために製作したものである[22]。Huber 社製 1003 ゴニオメーターヘッドに取り付けた微小試料をハッチの外から遠隔操作し、線当てながら位置調整できる（図 11.6.1）。X、Y、Z の移動及び X、Y 軸周りの傾きの合計 5 つの自由度がありそれぞれ DC モーターにより外部より操作することができる。上部に回転ステージを立てることにより、偏光依存性実験等にも利用出来る。

BL-10B 及び 12C の戸棚に通常置いてある。使用を希望する場合は実験計画書に明示すること。サンプルホルダーの寸法等、詳しくは担当者まで。



Large Goniometer Head 1003, 1003a,  
107 mm,  
Reading accuracy  $0.1^\circ$ ; 2 spec. holder;  
1 adjustment point; 1 spanner; adhesive  
wax; 1 storage container. Weight 1000 g.

図 11.6.1 Huber 1003 ゴニオヘッド

## 11.7 全反射実験用試料方位調整機構 [BL-12C]

大気下での全反射蛍光 XAFS 実験時に試料の位置、照射角等を調整するために、名古屋大学工学部竹田研究室で設計された。中央精機製 MM-40GU（照射角調整用スイベルステージ）、MM-40XY（X,Y ステージ）、MM-60V（Z ステージ）から構成されており、オプティカルベンチ上に設置して使用する。各軸は同社製 MMC-2 パルスモーターコントローラでハッチ外から制御できる。現状では BL-12C でのみ使用可能である。使用を希望する場合は実験計画書に明示する

こと。

## 11.8 錠剤成形器

[BL-10B]

ペレット状の試料を調製するため KBr 錠剤成形器、ハンドプレスが用意してある。

ハンドプレス：島津製作所製 SSP-10

最大加圧能力 10 トン

KBr 錠剤成形器：島津製作所 (202-32010)

錠剤直径  $\phi 13$

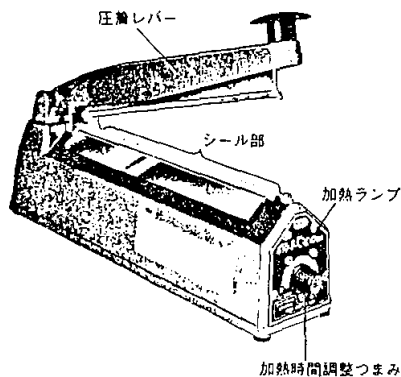
加圧荷重 8 トン

- ・詳細はステーション備え付けのマニュアル参照のこと。
  - ・他の錠剤成形機の部品と混ぜないこと。
  - ・薬品、乳パチ類は各自用意すること。
- BL-10B の背面側に通常置いてある。

## 11.9 ポリシーラー

ポリエチレンシート等の融着のために用意してある。BL-10B 及び 12C の戸棚に置いてある。

富士製作所：ポリシーラー 210E



加熱調整表

| 材質<br>目盛 | ポリエチレン  | ポリプロピレン<br>其他高温フィルム |
|----------|---------|---------------------|
| 1        | 0.06%以下 |                     |
| 2        | 0.1     | 〃                   |
| 3        | 0.14    | 〃                   |
| 4        | 0.2     | 0.03%以下             |
| 5        |         | 0.044               |
| 6        |         | 0.06                |
| 7        |         | 0.08                |

- ・厚さを表す%は2枚以上の合計です
- ・上記は基準です。材質、電圧により変わります。適宜加減して下さい。

### 使用法

袋の材質、厚さにより上の表を基準にして前面の加熱時間調整つまみを調整する。

左手で袋を持ち、袋の口をシール台上に置き右手で上部レバーを押しさげる。(電子式タイマーのため早く押さえる必要はない。)

前面赤色パイロットランプが点滅し、そして消える。

レバーを押しさえたままパイロットランプが消えてから 1~2 秒待ちレバーを上げるとシールできる。

## 11.10 真空ポンプ

### 11.10.1 アルカテル社製 T2012A

BL-9A、10B、12C のクライオクーラーの排気用に用いるが、他に流用も可。

排気速度 : 260 l/min

到達真空度 :  $7.5 \times 10^{-4}$  Torr  
 $2.0 \times 10^{-2}$  Torr (ガスバラスト弁使用時)  
電源 : 三相 200V  
引き口寸法 : NW25

#### 通常の始動及び停止

電源スイッチを押すことで始動する。ポンプ停止はモーターのスイッチボックスの OFF ボタンを押す。逆流防止弁は付いているが、**停止後は真空槽側をリークすること。**

フォアライントラップ内のアルミナが湿気を吸っていると、圧力が下がるまでに時間が掛かる。

#### 11.10.2 真空機工製 G-20D

BL-9A 及び 10B に置いてある。錠剤成型器や少量の試料槽の排気等に利用出来る。

排気速度 : 20 ℓ/min  
到達真空度 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr  
電源 : 単相 100V  
引き口寸法 : 外形φ18mm の管

#### 11.11 ペンレコーダー

BL-7C、9A、10B

横川北辰電機(YEW)製バーチカルペンレコーダー 3056-33

ペン数 : 3  
最高感度 : 50 μV/cm  
測定範囲 : 50 μV/cm ~ 5V/cm の 16 種切り換え  
チャート送り速度 : 2, 6, 20, 60 cm/min 及び cm/h の 8 種  
機能も絞られており、操作も特に説明を必要としないでしょう。

BL-12C

横川電機(YEW)製ペンレコーダー LR4110

ペン数 : 3  
最高感度 : 100 μV/フルレンジ  
測定範囲 : 100 μV/フルレンジ ~ 200V/フルレンジの 20 種切り換え  
チャート送り速度 : 10mm/h ~ 1200mm/min の 34 種。チャート送り速度を 1mm 単位で設定も可能。

最近の標準的なレコーダですので、特に説明はいらないでしょう。

#### 11.12 デジタルマルチメーター

[ BL-7C ] アドバンテスト TR6848 4-1/2 桁

直流電圧 : 30mV ~ 1000V 6 レンジ  
交流電圧 : 300mV ~ 750V 5 レンジ  
抵抗 : 30 ~ 300M 8 レンジ  
直流電流 : 300 μA ~ 10A 6 レンジ  
交流電流 : 300 μA ~ 10A 6 レンジ

|           |         |               |         |
|-----------|---------|---------------|---------|
| [ BL-9A ] | アドバンテスト | R6551         | 5-1/2 桁 |
| 直流電圧      | :       | 300mV ~ 1000V | 5 レンジ   |
| 交流電圧      | :       | 300mV ~ 700V  | 5 レンジ   |
| 抵抗        | :       | 300 ~ 300M    | 7 レンジ   |
| 直流電流      | :       | 300mA ~ 3A    | 2 レンジ   |
| 交流電流      | :       | 300mA ~ 3A    | 2 レンジ   |

|            |       |                     |         |
|------------|-------|---------------------|---------|
| [ BL-10B ] | タケダ理研 | TR6844              | 4-1/2 桁 |
| 直流電圧       | :     | 20mV ~ 1000V        | 6 レンジ   |
| 交流電圧       | :     | 200mV ~ 750V        | 5 レンジ   |
| 抵抗         | :     | 20 ~ 20M            | 7 レンジ   |
| 直流電流       | :     | 2 $\mu$ A ~ 200mA   | 6 レンジ   |
| 交流電流       | :     | 200 $\mu$ A ~ 200mA | 4 レンジ   |

|       |        |                         |
|-------|--------|-------------------------|
| タケダ理研 | TR6848 | 4-1/2 桁                 |
| 直流電圧  | :      | 30mV ~ 1000V 6 レンジ      |
| 交流電圧  | :      | 300mV ~ 750V 5 レンジ      |
| 抵抗    | :      | 30 ~ 300M 6 レンジ         |
| 直流電流  | :      | 300 $\mu$ A ~ 10A 6 レンジ |
| 交流電流  | :      | 300 $\mu$ A ~ 10A 4 レンジ |

|          |       |               |         |
|----------|-------|---------------|---------|
| [BL-12C] | タケダ理研 | R6441B        | 4-1/2 桁 |
| 直流電圧     | :     | 20mV ~ 1000V  | 6 レンジ   |
| 交流電圧     | :     | 200mV ~ 700V  | 5 レンジ   |
| 抵抗       | :     | 200 ~ 200M    | 7 レンジ   |
| 直流電流     | :     | 200mA ~ 10A   | 2 レンジ   |
| 交流電流     | :     | 20mA ~ 10A    | 4 レンジ   |
| 周波数      | :     | 20Hz ~ 200kHz | 5 レンジ   |

### 11.13 ポラロイドフィルム現像機

ポラロイド 4 × 5 ランドフィルムホルダー #545。各ステーションの工具箱上にある。

現像の手順は

1. レバーをL側にする。
2. フィルムの THIS SIDE TOWARD LENS が開口部から見え、かつ金具が先に入る方向で突き当たるまで挿入する。
3. レバーをP側にし、フィルムを引き出す。
4. 15秒ほど放置し、遮光シートを剥す。

### 11.14 小型ミラー

第5節で記したように、低エネルギー域での測定にとってミラーは必需品である。ビームラインにミラーが設置されていないラインでもハッチ内にセットをして利用出来る小型のミラーが用

意してある。ミラーとしては熔融石英製のものと、それに白金蒸着したものの二枚がある。ミラーホルダーには上下動（Z）と照射角（ $\theta$ ）の二つの自由度があり、ハッチ外から制御できる。ミラーの寸法は 60(W)×250(L)×7.2(t)である。BL-7C 用の戸棚に収納してある。

ミラーはハッチ内の入射スリット直前に設置し、調整後はミラーケース内にヘリウムガスを流しX線の吸収を防ぐ。幾何光学で理解できるので、調整方法は 5.5.4 節を参考にして考えて頂きたい。使用を希望する場合は実験計画書に明示すること。

### 11.15 マルチチャネルアナライザー

Canberra 社製 35PLUS マルチチャンネルアナライザ(MCA) 2 台及び EG&G Ortec 社製 7450 1 台が使用出来る。35PLUS は 100MHz の Wilkinson 方式 ADC を備えたものと 200MHz の Wilkinson 方式 ADC を備えたものがあり、各々 BL-12C、7C に常備している。7450 は 100MHz の Wilkinson 方式 ADC を備えてあり、BL-9A に置いてある。

また、BL-12C の端末用 PC にはラボラトリイクイップメント社製のボード型 MCA/PC98A(Wilkinson 方式 200MHz)が内蔵されている。

SSD を用いて蛍光 XAFS の波高分布を測定する場合、SCA のウィンドウを設定する時等に用いる。MCA を使用するのは放射線計測に習熟した人であろうし、説明を記すと長くなるので文献を参照されたい[23, 24]。使用を希望する場合は実験計画書に明示すること。

### 11.16 チラー

電気炉の冷却用等で循環水を使用出来ない場合に使用する（東京理化 cool ace CA-111）。BL-10B ハッチの裏側に置いてある。使用を希望する場合は実験計画書に明示すること。



## 第12節 トラブルシューティング

本節では初心者が陥り易いトラブルへの対処法をまとめた。電源が入っていない、スイッチが切っている等の極く初歩的なトラブルは除外した。ほとんどの事は本書で説明してあるので、説明してある箇所を引用することで、解決法とした。**障害が発生した場合は、正確な記録（症状、原因、対策）を log book に残すこと。**

### 12.1 パソコン関係

| 症 状  | 原 因                               | 対 策   |
|--|-----------------------------------|---|
| パソコンは起動するが N88-BASIC が立ち上がる                                  | システムが HD を認識出来ず ROM BASIC が立ち上がった | FD を除き RESET ボタンを押す   |
| 起動時に COMMAND.COM が見つかりませんというエラーメッセージが出る                      | データ用の FD を挿入した状態でパソコンを起動した        | FD を除き RESET ボタンを押す   |
| スペクトル測定中にメッセージなしに停止する  | スケーラまたは PC との通信障害                 | スケーラの状態を確認し、全ての表示・設定の状況を log book に記録する。設定時間を超えても計数中であればスケーラの STOP を押す。設定時間前に止まっている場合は設定時間の M,N を正しく設定し ( $t=M \times 10^{N-1}$ 秒)、COUNT を押す。復旧しない場合は担当者と呼ぶ。冬期に静電気が発生するケースが多い。この場合は特定の間で多発するので、操作する人間を替える。<br><br>復旧しない場合は NIM-BIN 内の高圧電源の電圧を落とし、BIN の電源、PC の電源を落とし、再投入する |
| スペクトル測定終了後、Printing to LBP のメッセージを CRT に表示し、PC の処理が止まった様に見える | プリンタの障害                           | プリンタの状態（紙切れ、紙詰まり等）を確認し、対処してオンラインのランプが点いた状態にする。  |
| FD にセーブしたデータが読めない  | FD ドライブの設定誤り (7C,12C)             | 原因に依り、復旧できる場合と出来ない場合がある。その FD には書き込まず、野村まで連絡。詳細は PFXAFS の web site 参照。  |

|                          |                          |  |
|--------------------------|--------------------------|--|
| FD にセーブしたデータが読めない        | FD ドライブの障害<br>FD メディアの障害 | ディスク修復ツールを使って修復する。相談にはのりませんが、専門家（業者）の力が必要な場合もある。<br>被害の拡大を防ぐため、必ず担当者に連絡してください。 |
| MO メディアを取り出せない           | MO ドライブの障害               | MO ドライブの電源を落とし、イジェクトツールで取り出す。  |
| プリンタへの印字にむらがある。または印字が薄い。 | トナー不足                    | トナーカートリッジを振ってみる。それでも駄目なら担当者と呼ぶ。  |
| プリンタ用紙が無くなった             |                          | プリンタ下部または周辺に紙のストックがあるので補充する。   |

## 12.2 スペクトル関係

| 症 状               | 原 因                           | 対 策                |
|-------------------|-------------------------------|--------------------|
| エネルギーが狂う。tune が狂う | モノクロメーターのバックラッシュ              | 必ず高角 低角方向に送る       |
| 信号が出ない            | 電離箱の再結合防止用電場不足                | 7.2 参照             |
|                   | 信号線断線                         | 修理する               |
|                   | BNC コネクタの接触不良                 | コネクタ外周を磨く          |
| 信号が異常に小さい         | モノクロの tune の調整不良              | 第 4 節参照            |
|                   | スリット、ステージの位置不良                | 第 6 節、7.4.1 参照     |
|                   | 電流増幅器の利得不足                    | 7.4.4 参照           |
|                   | 電離箱用ガスの選択不良                   | 7.4.2 及び第二部第 6 節参照 |
|                   | 電離箱の再結合防止用電場不足<br>または印加されていない | 7.2.2 参照           |
| preedge 域が noisy  | 電離箱の再結合防止用電場不足                | 7.2.2 参照           |
|                   | 電流増幅器の飽和                      | 7.4.4 参照           |
| preedge が上に凸      | 高次光が無視できない                    | 第 2 部第 2 節参照       |
| postedge が noisy  | 高次光が無視できない                    | 第 2 部第 2 節参照       |
| スペクトル全体が noisy    | 高次光が無視できない                    | 第 2 部第 2 節参照       |
|                   | 試料が均一でない                      | 第 2 部第 2.3 節参照     |
|                   | 試料の設定位置の不良                    | 第 2 部第 2.3 節参照     |
|                   | 信号ケーブル不良                      | コネクタの取付を修理する       |
|                   | 電離箱の再結合防止用電場不足                | 7.2.2 参照           |

|                                   |                             |                                 |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| スペクトル全体が noisy                    | ガスの漏れ                       | Swagelock の締め付け、リーク場所を探して、封止する。 |
| ブロック毎にスペクトルの傾き<br>が変化する、又は不連続になる  | ガスの交換不足                     | 7.4.2 参照                        |
| focus 時に分解能が悪い(7C)<br>分解能が悪い(12C) | 面内回転調整不良<br>ミラー前スリットの開口が大きい | 4.6 参照<br>6.3 参照                |

### 12.3 周辺機器関係

| 症 状           | 原 因                     | 対 策                          |
|---------------|-------------------------|------------------------------|
| クライオの温度が下がらない | 真空引き不足<br>真空槽内部の汚染      | 11.2.2 節参照<br>内部をアルコールで清掃する。 |
|               | 真空漏れ                    | 11.2.5 節参照                   |
|               | 真空槽と低温部の接触<br>配線と真空槽の接触 | 昇温し、組立て直す                    |
| クライオを昇温出来ない   | 温度制御器の不良、ヒーター断線         | 担当者に連絡                       |
| クライオの測温出来ない   | ダイオードへの配線断線             | 断線箇所を修理                      |
| クライオの温度が安定しない | PD(10B)、PID の設定不良       | 10.2 参照                      |

### 第 13 節 参考文献

- [1] 放射光共同利用実験応募資料 高エネルギー加速器研究機構 管理局 国際研究協力部 研究協力課 共同利用第二係で入手出来る。またほぼ同じ内容を PF のホームページ (<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>) で閲覧出来る。
- [2] 「安全ハンドブック」, 「放射光利用実験を安全に行うために」, 「放射線安全の手引き」, 「化学薬品等取扱の手引」, 「電気安全の手引き」等の資料が用意されている。上記共同利用第二係または放射光事務室で入手出来る。一部は機構の web サイトから閲覧出来る。
- [3] T. Matsushita and H. Hashizume, "X-ray monochromators" in "Handbook on synchrotron radiation vol. 1" ed. by E. E. Koch, North-Holland Publ., Co. 1983.
- [4] S.M.Heald, *Nucl. Instrum. Methods*, **A266**, 457 (1988). R. W. Alkire, M. Sagurton, F. D. Michaud, W. J. Trela, R. J. Bartlett and R. Rothe, *Nucl. Instrum. Methods*, **A352**, 535 (1995).
- [5] T.Matsushita and R.P.Phizackerley, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 2223 (1981).
- [6] J. Cerino, J. Stöhr, N. Hower and R. Z. Bachrach, *Nucl. Instrum. Methods*, **172**, 227 (1980), T. Ohta P. M. Stefan, M. Nomura and H. Sekiyama, *ibid.*, **A246**, 373 (1986), A. A. MacDowell, D. Norman and J. B. West, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 2667 (1986).
- [7] J. A. Golovchenko, R. A. Levesque and P. L. Cowan, *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 509 (1981).
- [8] M. Lemonnier, O. Collet, C. Depautex, J. M. Esteva and D. Raoux, *Nucl. Instrum. Methods*, **152**, 109 (1978), J. Goulon, M. Lemonnier, R. Cortes, A. Petournard and D. Raoux, *ibid.*, **208**, 625 (1983).
- [9] T. Matsushita, T. Ishikawa and H. Oyanagi, *Nucl. Instrum. Methods*, **A246**, 377 (1986).
- [10] M. Nomura, A. Koyama and M. Sakurai, *KEK Report 91-1* (1991).
- [11] C. J. Sparks, Jr., B. S. Borie and J. B. Hastings, *Nucl. Instrum. Methods*, **172**, 237 (1980).
- [12] A. Koyama, M. Nomura, H. Kawata, T. Iwazumi, M. Sato and T. Matsushita, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 916 (1992).
- [13] M. Nomura and A. Koyama, *KEK Report 95-15* (1996).
- [14] J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown and P. Eisenberger, *Solid State Comm.*, **23**, 679 (1977).
- [15] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 769 (1981).
- [16] J. Wong, *Nucl. Instrum. Methods*, **224**, 303 (1984).
- [17] F. W. Lytle, R. B. Gregor, D. R. Sandstrom, E. C. Marques, J. Wong, C. L. Spiro, G. P. Huffman and F. E. Huggins, *Nucl. Instrum Methods*, **226**, 542 (1984).
- [18] S. P. Cramer and R. A. Scott, *Rev. Sci. instrum.*, **52**, 395 (1981), S. S. Hasnain, P. D. Quinn, G. P. Diakun, E. M. Wardell and C. D. Garner, *J. Phys.*, **E17**, 40 (1984), H. Oyanagi, T. Matsushita, H. Tanoue, T. Ishiguro and K. Kohra, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 610 (1985).
- [19] F. S. Goulding, J. M. Jaklevic and A. C. Thompson, *SSRL Report*, **78/04** (1978). S. P. Cramer, O. Tench, M. Yocum and G. N. George, *Nucl. Instrum. Methods*, **A266**, 586 (1988). C. Morrell, R. L. Bilsborrow and G. E. Derbyshire, Daresbury laboratory, DL/SCI/TM63E (1989).
- [20] F. W. Lytle, P. S. P. Wei, R. B. Gregor and G. H. Sinfelt, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4849 (1979).
- [21] K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4213 (1989).
- [22] S. Sueno, I. Nakai, M. Imafuku, H. Morikawa, M. Kimata, K. Ohsumi, M. Nomura and O. Shimomura, *Chem. Lett.*, 1663 (1986).
- [23] 岡村迪夫、「放射線測定回路とシステム」, 日刊工業社 (1975).
- [24] 岡村迪夫、原子力工業 **18** (10) 4 (1972)、岡村迪夫、原子力工業 **21** (4) 9 (1975).

## 第 2 部

### XAFS 実験編



## 第1節 XAFSに関する主な解説

XAFS に関しては多くの成書、総説が出されているがその中からいくつかをリストアップする。

### 邦文の出版物

- ・宇田川康夫編著 日本分光学会測定法シリーズ 26 「X線吸収微細構造 - XAFS の測定と解析」 (1993) 学会出版センター 実験を中心にまとめている
- ・石井忠夫著 「EXAFS の基礎 - 広域 X 線吸収微細構造」(1994) 裳華房 理論を中心にまとめている。
- ・太田俊明編著 「X線吸収分光法：原理、実験法、解析法及びその応用」(2002?)アイピーシー - 出版予定

### 邦文の講習会等のテキスト類

- ・放射光シンポジウム予稿集 「EXAFS でどこまで分かるか」 日本放射光学会 (1990.1.23) 〒170-0013 東京都豊島区東池袋 2-62-8-507 (有)ワーズ内 tel. 03-5950-4896、FAX 03-5950-1292、email jssrr@kk.ij4u.or.jp
- ・講習会 「EXAFS、XANES の基礎と応用」 日本化学会関東支部 (1986.6.11-12) 〒101 東京都千代田区神田駿河台 1-5 日本化学会関東支部 tel. 03-3292-6163

### 邦文の解説

- ・大柳宏之、太田俊明 「EXAFS および表面 EXAFS における放射光の利用」、真空、**26**, 219 (1983).
- ・大柳宏之 「EXAFS 法による局所構造解析法 - 測定と解析法の可能性と限界 - 」 分光研究、**34**, 271 (1985).
- ・朝倉清高 「広域 X 線吸収構造分光(EXAFS)」、日本化学会編「第4版 実験化学講座 13巻 表面・界面」p.368 (1993) 丸善。
- ・XAFS シリーズ、放射光 **11**, 314, 388 (1998), **12**, 219, 303, 395, 405 (1999), **13**, 187, 319, 382, 385 (2000), **14**, 55, 143 (2001).

### 欧文の出版物

- ・ D. C. Koningsberger and R. Prins, "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", John Wiley & Sons, New York (1988).
- ・ B. K. Teo, "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", Springer-Verlag, Berlin (1986) データ解析法中心
- ・ J. Stohr, "NEXAFS Spectroscopy", Springer-Verlag (1992). XANES 中心
- ・ Y. Iwasawa ed., "X-ray absorption fine structure for catalysts and surfaces", World Scientific (1996).

### 欧文の総説

- ・ P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, "Extended x-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool", *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 769 (1981). やや古いですが理論、解析法、実験法等が良くまとめている

- J. J. Rehr and R. C. Albers, "Theoretical approach to XAFS", *Rev. Mod. Phys.*, **72**,621(2001).

#### 測定、解析の基準

測定、解析法についてその標準化が測られており、そのワーキンググループのレポートが International XAFS Society の web site (<http://ixs.csrri.iit.edu/IXS/>)に掲載されている。また、XAFS VI, V のプロシーディングスにも収録されている。和訳は山口、大柳、桑原、日本結晶学会誌 **31**, 263 (1989)。

#### XAFS 国際会議のプロシーディングス

これらのプロシーディングスは最新の研究内容をサーベイするにも便利である。

- [XAFS XI] *J. Synchrotron Rad.*, **8**, Part 2 (2001).
- [XAFS X] *J. Synchrotron Rad.*, **6**, Part 3 (1999).
- [XAFS IX] *J. Phys. (Paris)*, **7**, C2 (1997)
- [XAFS VIII] *Physica B*, **208 & 209** (1995).
- [XAFS VII] *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl 32-2 (1993).
- [XAFS VI] "X-ray Absorption Fine Structure" ed. by S.S. Hasnain, Ellis Horwood (1991).
- [XAFS V] *Physica B*, **158**, 701 (1989).
- [XAFS IV] "EXAFS and Near edge Structure", *J. Phys. (Paris)*. **47**, C8-Supple 12 (1987).
- [XAFS III] "EXAFS and near edge structure III" ed by K. O. Hodgson, B. Hedman and J. E. Penner-Hahn, Springer-Verlag (1984).
- [XAFS II] "EXAFS and near edge structure " ed by A. Bianconi, L. Incoccia and S. Stipcich, Springer-Verlag (1983).



## 第2節 試料調製

### 2.1 最適な試料の厚さ

#### 2.1.1 透過法の場合

均一な試料を透過法で測定する場合、試料による全吸収 $\mu_T$ は目的の原子による吸収 $\mu_A$ とそれ以外の吸収 $\mu_B$ に分けて考えられる( $\mu_T = \mu_A + \mu_B$ ) [1]。従って試料に入射する光子数を $I_{inc}$ 、試料透過後の光子数を $I_t$ とし、厚さ $X$ の試料を考えると

$$I_t = I_{inc} \exp(-\mu_T X) \quad (2.1.1)$$

一方、 $I_0$ 用の電離箱で検出された信号 $I_d$ は、入射光子数を $I_0$ 、検出ガスの線吸収係数を $\mu_x$ 、光路長を $x_d$ とすると、

$$I_d = I_0 \{1 - \exp(-\mu_x x_d)\}, \quad (2.1.2)$$

試料に入射する光子数は

$$I_{inc} = I_0 - I_d \quad (2.1.3)$$

と表せる。XAFSの全信号は $I_d/I_t$ で表され、XAFS実験の場合は目的原子による吸収 $\mu_A$ 、とりわけそのXAFS振動成分 $\Delta\mu_A$ に関心があるので、XAFS信号は

$$S = \frac{\partial(I_d/I_t)}{\partial\mu_A} \Delta\mu_A = \Delta\mu_A X \frac{I_d}{I_t} \quad (2.1.4)$$

ノイズは単純に

$$N = \frac{I_d}{I_t} \left[ \left( \frac{\Delta I_d}{I_d} \right)^2 + \left( \frac{\Delta I_t}{I_t} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{I_d}{I_t} \left( \frac{1}{I_d} + \frac{1}{I_t} \right)^{1/2}$$

と表され、S/N比を求めることが出来る。 $(\mu_x)_d$ および $\mu_T X$ に関して偏微分し、S/Nを最大にする条件を求めると、 $(\mu_x)_d = 0.245$ 、 $\mu_T X = 2.55$ で、

$$\frac{S}{N} = 0.556 \frac{\Delta\mu_A}{\mu_T} \sqrt{I_0}$$

となる。このことは $I_0$ 用検出器で24.5%の光子を検出し、試料の $\mu_T$ を2.55とした時に最大のS/N比が得られることを示している。一方上記の条件から外れるとS/N比が低下することが予測される(文献1、式2.13)。

例として銀箔を取り上げる。25.5keV付近でのBL-10Bに於ける光子束は $8 \times 10^7$  ph/sで1データ点当たり10秒積算すると仮定する。 $I_0$ にはArを詰めた電離箱を用い、その検出効率 $\epsilon$ は0.12、I用電離箱の検出効率 $\epsilon$ は1とする。この場合、 $k=16 \text{ \AA}^{-1}$ で $k^3\chi=1 \text{ \AA}^{-3}$ とすると、 $\chi=2.4 \times 10^{-4}$ となる。これらの値と $\mu_M=51.64 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 、

$\rho=10.49 \text{ gcm}^{-3}$ を用いて文献1の式2.13に数値を代入すると、試料の厚さと、 $k=16 \text{ \AA}^{-1}$ におけるS/N比の関係は図2.1.1の様になる。絶対値は異なっても同様の関係はある。対応する $k^3\chi$ の例を図2.1.2に示す。従って可能な限り最適な厚さの試料を調製することが望ましい。この議論は透過法実験に於ける基本であるが、この条件が重要となるのは入射光子束が限られている場合で、 $10^{10}$  photons以上の光子束が入射する場合は試料の均一性等他の要因がS/N比を決めるケースが少くない。

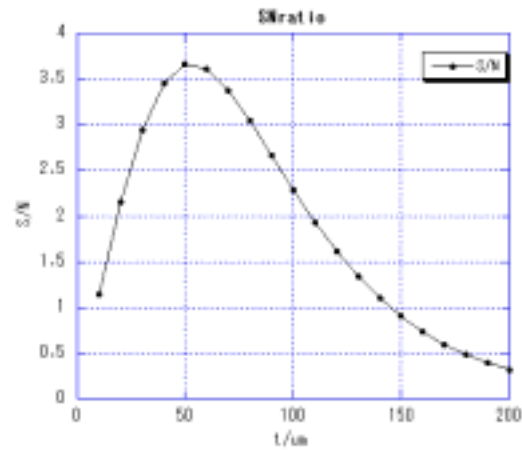


図 2.1.1 銀箔を測定した時の試料の厚さと $k=16 \text{ \AA}^{-1}$ におけるS/N比の関係。

試料の厚さを決めるに当たっての幾つかの制約をまとめると

1. 銅の K 吸収端付近ではスペクトル中の  $\mu_t$  の最大値が 4 以下となるように試料を調製する。ここで云う  $\mu_t$  は  $I_0, I$  電離箱の出力から  $\ln(I_0/I)$  で求めた見かけのものではなく、真の値である(実的にはブランクとの差と考えて良い)。より高エネルギー側ではこの制約は緩くなり、モリブデンの吸収端ではこの制約は殆ど無視できる。一方、より低エネルギー側ではこの値より制約がきつくなる。これは X 線中に混じっている高調波によってスペクトルが歪むのを防ぐためである。
2. 吸収端の立ち上がりの大きさが余り大きくならない様にする。これは増幅器、V/F コンバーターを出来るだけ良い条件で用いるためであるとともにいわゆる「thickness effect」(4.6 節)によってスペクトルが歪むのを防ぐためである。仮に吸収端の立ち上がりが  $\Delta \mu_t \sim 3$  とすると吸収端前後での X 線の強度は 20 倍変化し、吸収端の前で 2V あった信号は吸収端直上では 0.1V になってしまう。このためどちらかで条件の悪いところを使わざるを得なくなる。また単色 X 線もあるエネルギー的な広がりを持っているので、吸収端直上ではそのエネルギーの X 線の強度と比べて吸収端直前の X 線の裾の強度が無視出来無くなる。一般には吸収端の立ち上がりは 1 程度が良い。
3. 試料が希薄な場合は吸収端前後よりも、スペクトルの低エネルギー側と高エネルギー側の  $\mu_t$  の差が大きくなるので同様の注意を払う必要がある。

### 2.1.2 蛍光法の場合

蛍光法の場合は第一部第 10 節に記した様に、

濃度が高く厚さが薄い場合、濃度が低くて厚い場合にのみ蛍光の信号は試料中の目的原子の吸収係数にほぼ比例する。数式的には

$$\begin{aligned} & [\mu_T(E) + \mu_T(E_f)]d \ll 1 \\ & [\mu_T(E) + \mu_T(E_f)]d \gg 1 \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\mu_T(E)$  は入射 X 線に対する線吸収係数、 $\mu_T(E_f)$  は蛍光 X 線に対する線吸収係数、 $d$  は X 線の光路長 (45° 配置の場合は厚さの 2 倍) である。概算を銅についてすると については 1000Å の金属膜、 については数 mm 厚の 0.01 mol dm<sup>-3</sup> の水溶液ということになる。第一部 10.2 節に記した様に、この条件から外れると蛍光 XAFS は正しい結果を与えないので注意が必要である。極端な場合は吸収端が消えてしまうことさえある [2, 3]。

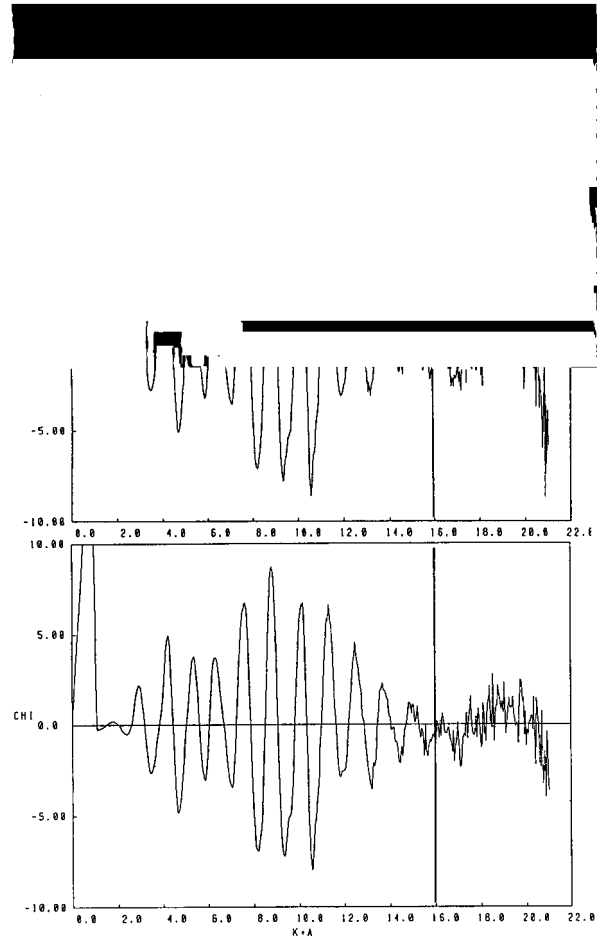


図 2.1.2 BL-10B で測定した銀箔の XAFS 例。上から、10、20、50μm の厚さである。図 2.1.1 の計算に良く対応している。

## 2.2 透過法試料の厚さの算出

### 2.2.1 計算方法

X線の吸収は(2.2.1)式で表される。

$$I/I_0 = \exp(-\mu_M \rho x) = \exp(-\mu x) \quad (2.2.1)$$

$I_0$ : 入射X線強度       $I$ : 透過X線強度

$\rho$ : 試料の密度(g/cm<sup>3</sup>)     $x$ : 試料の厚さ(cm)       $\mu_M$ : 質量吸収係数(cm<sup>2</sup>/g)

$\mu$ : 線吸収係数(cm<sup>-1</sup>)

通常 cgs 系で()内に示す単位で記述される。 $x$ の単位をよく間違えるので注意すること。

混合物、化合物の場合は

$$\mu_M = \sum \mu_{Mi} W_i \quad (2.2.2)$$

$\mu_{Mi}$ : 成分元素 i の質量吸収係数

$w_i$ : 成分元素 i の重量分率

質量吸収係数は表になったものが多いが、ここでは吸収端の直前、直後の吸収を求めるため Victoreen の式から求めてみる。Victoreen の式は(2.2.3)式で表される。

$$\mu_M = C\lambda^3 - D\lambda^4 \quad (2.2.3)$$

Victoreen 式の係数を文献 4)から抜粋すると、

| 元素 | C <sub>1</sub> | D <sub>1</sub>           | C <sub>2</sub> | D <sub>2</sub> |
|----|----------------|--------------------------|----------------|----------------|
| Cu | 176.           | 48.3                     | 15.6           | 0.779          |
| H  | 0.0127         | 0.466 × 10 <sup>-5</sup> |                |                |
| O  | 3.18           | 0.0654                   |                |                |

ここで C<sub>1</sub>、D<sub>1</sub> は各々の元素の K 吸収端より短波長側、C<sub>2</sub>、D<sub>2</sub> は L 吸収端と K 吸収端の間に適用される。

Cu<sup>2+</sup>の水溶液の例を考える。銅の吸収端でのX線の波長は 1.38Å であるので、この波長と上の表の値を式(2.2.3)に代入して以下のような質量吸収係数を得る。水分子については(2.2.2)式を用いてそれぞれの元素の質量吸収係数より求めた。

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 7.22 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu(\text{Cu, high E}) = 287 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (\text{C}_1, \text{D}_1 \text{ より求めた値})$$

$$\mu(\text{Cu, low E}) = 38.2 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (\text{C}_2, \text{D}_2 \text{ より求めた値})$$

0.1 mol/l の場合

$$\mu t (\text{high E}) = \{7.22(1-w) + 287w\} \rho x = 9.00x \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu t (\text{low E}) = \{7.22(1-w) + 38.2w\} \rho x = 7.42x \text{ cm}^{-1}$$

ここで  $w = 6.36/1000 = 6.36 \times 10^{-3}$  (1リットルの溶液中に 0.1mol の銅)

$$\rho = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$x = \text{サンプルの厚さ (cm)}$$

$x = 1\text{cm}$  の場合は吸収端直前での  $\mu t = 7.42$ 、直後では 9.00 となり立ち上がりは 1.58 となる。これでは吸収が大き過ぎるので、吸収端直後の  $\mu t = 4.0$  とすると、厚さは 4.4 mm となり、吸収端直前の  $\mu t = 3.30$ 、立ち上がりは 0.70 となり、測定可能である事が分かる。

0.01 mol/l の場合

$$\mu t \text{ (high E)} = \{7.22(1-w) + 287w\}\rho x = 7.40x \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu t \text{ (low E)} = \{7.22(1-w) + 38.2w\}\rho x = 7.24x \text{ cm}^{-1}$$

ここで  $w = 0.636/1000 = 6.36 \times 10^{-4}$  (1 リットルの溶液中に 0.1mol の銅)

$$\rho = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$x = \text{サンプルの厚さ (cm)}$$

$x = 1\text{cm}$  の場合は吸収端直前での  $\mu t = 7.24$ 、直後では 7.40 となり立ち上がりは 0.16 となる。これでは吸収が大き過ぎるので、吸収端直後の  $\mu t = 4.0$  とすると、厚さは 5.4 mm となり、吸収端直前の  $\mu t = 3.91$ 、立ち上がりは 0.10 となり、測定可能であるが、かなり S/N 比を良くする努力をしないと、解析に耐えないデータとなるであろう (第一部図 10.1.1)。

このようにして求めた値 (厚さ、吸収端の立ち上がり) は K 吸収端の場合実験値とかなり良く合っているので本法で求めるのがよい。また、この例で分かるようにマトリックスによる X 線の吸収が無視出来ないことが多いので注意が必要である。Victoreen の表の古いものは三つの L 吸収端が分離されていないので注意を要する。また、粉末等の場合は正確な密度を推測することは困難なので、 $\rho x$  を求めて、所与の断面積と試料の重量から適切な厚さの試料を調整する方がよい。なおここで求めた厚さはあくまでも EXAFS 解析を念頭においたもので、同じ銅水溶液でも 1s 3d 構造に注目する場合の厚さは異なる。

## 2.2.2 SAMPLEM

2.2.1 節に記した計算は電卓等を用いて計算しても良いがかなり面倒である。このため試料の厚さを求めるプログラム SAMPLEM を作成した。その概要と使用方法、入手方法を以下に記す。

### [ 計算方法 ]

McMaster の表に示された質量吸収係数から、試料の組成 (原子数比、モル比)、密度に基づいて線吸収係数を求め、試料厚さの参考にする。吸収端前後に於ける吸収係数は同表のデータを用い、他成分の吸収係数は同表に掲載されたデータ点間を Victoreen 式でフィットして用いた。出力される厚さは統計的に S/N が最高になる試料の吸収端上の  $\mu t$  が 2.55 の場合、多くの場合に厚さの限界である  $\mu t$  が 4 の場合及び吸収端の立ち上がり  $\Delta\mu t$  が 1 の場合である。粉末試料等の場合は密度を  $1\text{g/cm}^3$  と仮に入力し  $\rho t$  (単位断面積当りの質量) を求めた方が実用的である。当然ながら、EXAFS や電子遷移に由来する吸収係数の変化は考慮されていないので、L 端等の場合で白色線等に注目する場合の厚さは変化する。

### [ 入手法 ]

PF-XAFS のホームページ (<http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/>) の「ソフトウェアライブラリ」からソースプログラム及び MS-DOS 用の実行形式をダウンロード出来る。

プログラムは FORTRAN-77 で記述してあるので、入出力関係を修正すれば他の計算機環境でも動作するはずである。

各ステーションの計算機にはインストールされている。SAMPLEM とタイプすれば起動する。

### [ 使用例 ]

銅とモリブデン各 1 モルが溶けた水溶液を考える。密度は  $1\text{g/cm}^3$

従って組成は Cu 1.0mol  
Mo 1.0mol  
H<sub>2</sub>O 55.5mol

A:¥USER> SAMPLEM ..... P C の場合はこの後データの読み込みに暫く時間がかかる

LP OUTPUT (1) ..... プリンタに出力する時は 1、しない時は 1 以外

0

I= 1 NAME OF ATOM (A2) AND NUMBER EX: CU2.0 END:EN0.0

CU1.0 ..... 原子名と原子数比を入力、原子名は大文字

I= 2 NAME OF ATOM (A2) AND NUMBER EX: CU2.0 END:EN0.0

MO1.0

I= 3 NAME OF ATOM (A2) AND NUMBER EX: CU2.0 END:EN0.0

H 111.0 ..... 原子名は A2 で読んでいるので、一文字の時はスペースが必要

I= 4 NAME OF ATOM (A2) AND NUMBER EX: CU2.0 END:EN0.0

O 55.5

I= 5 NAME OF ATOM (A2) AND NUMBER EX: CU2.0 END:EN0.0

EN0.0 ..... データ入力を終了したときはこの様に入力

(原子名として EN、または数として 0.0 で入力終了)

|   |    |          |                 |
|---|----|----------|-----------------|
| 1 | CU | 1.0000   | ..... 入力データのリスト |
| 2 | MO | 1.0000   |                 |
| 3 | H  | 111.0000 |                 |
| 4 | O  | 55.5000  |                 |

ASSIGN X-RAY ABSORBING ATOM (1-- 4) OR CHANGE PARAMETER (OTHERS)

1 ..... どの原子の吸収端が指定、指定範囲以外の値を入力すると組成データの  
力に戻る

WHICH EDGE: K(1), L1(2), L2(3), L3(4)

1 ..... どの吸収端が指定

DENSITY G/CM3

1.0 ..... 密度を指定

1 CU 37.8700 288.9000 ..... 吸収端前後の質量吸収係数

2 MO 113.7751 ..... 銅吸収端での質量吸収係数

3 H .2119

4 O 8.0151

RMUMA= 31.410 ..... 吸収端上での質量吸収係数

RMUMB= 17.651 ..... 吸収端下での質量吸収係数

== WHEN MAX MUT=4 MUT=2.55 == ..... 条件

T1/MM= 1.273 .812 ..... 試料の厚さ

MUT(HIGH E) 4.000 2.550 ..... 吸収端上の  $\mu t$

MUT(LOW E) 2.248 1.433 ..... 吸収端下の  $\mu t$

== WHEN JUMP=1.0 ==

T2/MM= .727  
 MUT(HIGH E) 2.283  
 MUT(LOW E) 1.283

- 1-- CHANGE ABSORPTION EDGE .....目的吸収端を変える
- 2-- CHENGE COMPOSITION .....試料の組成を変える
- 3-- END .....プログラムを終了する

### 2.3 試料調製上の注意点

XAFS は基本的には吸収スペクトルであるので、赤外吸収スペクトルや可視、紫外吸収スペクトル、メスバウアースペクトル用の試料を調製する時に払うのと同様な注意を払えば良い。即ち、適切な厚さのピンホール等のない均一な試料を調製すれば良い。

#### 適切な厚さの試料を調製する

2.2 節で記したように、光子の統計精度を最高にする厚さ（最適厚さ）を求めることが出来る。光子束が  $10^9$  photons の様に十分に高い場合は、最適厚さから多少外れても統計精度の点からはスペクトルには大きな影響を与えない。一方、光子束が限られている場合は注意が必要である（2.1 節参照）。

試料が厚過ぎる時は**高次光**が問題となる。一般に高次光は基本波よりも試料を透過し易く、試料が厚過ぎると、I 信号は高次光が支配的になってしまう。このような条件では正しい XAFS スペクトルを得ることが出来ないことは自明であろう。

厚過ぎる原因としては金属のように試料が濃厚で薄い試料が調製できない場合と担持触媒試料や希薄溶液などのように濃度が希薄で吸収端の立ち上がりの大きさを稼ぐために試料を厚くする場合がある。どの程度の厚さを越えるとスペクトルが歪むかは入射 X 線に含まれている高次光の割合に依存するが（第一部 5.1 節） $\mu_{\max} = 4$  が一つの指標となる。高次光を抑制する方法としては二結晶の平行性を調整する detune（第一部 4.2 節）

とミラーを用いる方法（同 5.1 節）があるが、7keV 程度以上で detune、以下ではミラーの利用が有効である。モノクロメーターの二結晶の平行度はエネルギー掃引中に僅かながら変化するので、detune で高次光を抑制する場合は十分に高次光の割合を小さくしておく必要がある。

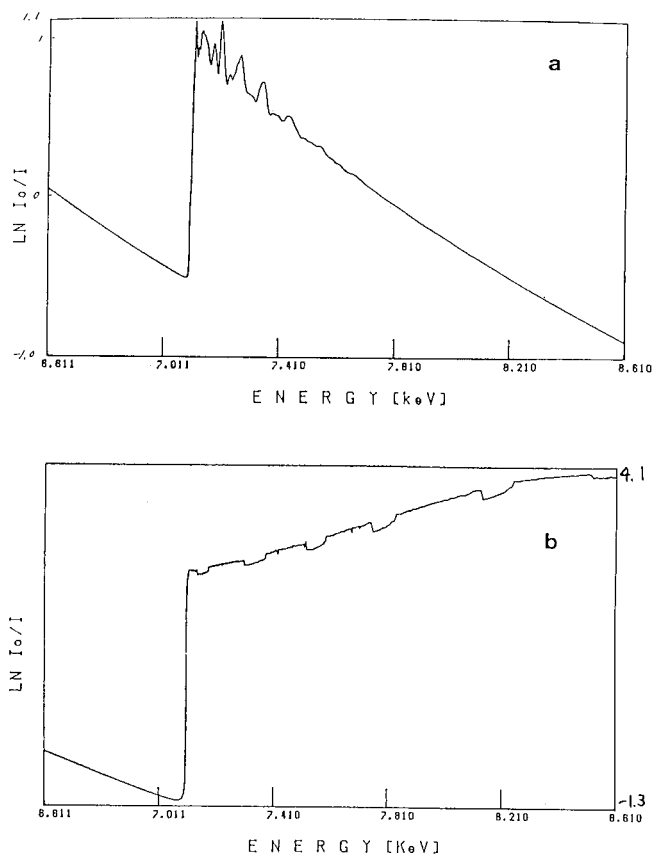


図 2.1.1 鉄箔の XAFS 例

BL-10B で Si(311) channel-cut 結晶を用いて測定。鉄箔の厚さは  $5 \mu\text{m}$ (a)、 $50 \mu\text{m}$ (b)。 $5 \mu\text{m}$  の場合の計算上の  $\mu t$  は吸収端前で 0.21、後で 1.67。 $50 \mu\text{m}$  の場合はこの 10 倍。

図 2.1.1 に前者の例として鉄箔のスペクトルを示す。(a) は厚さ 5  $\mu\text{m}$  の鉄箔である。適切な厚さ (計算上の吸収端の立ち上がりが 1.47、吸収端上の  $\mu\text{t}$  が 1.67) であるのできれいなスペクトルが得られる。一方 (b) は厚さ 50  $\mu\text{m}$  の鉄箔である。吸収端より低エネルギー側ではきれいなスペクトルが得られているが吸収端より高エネルギー側では EXAFS のスペクトルが観測されない。この様に濃度の高い試料の場合厚さの調整に注意を払う必要がある。従って EXAFS と吸収端前の構造 (遷移金属の 1s 3d 等) や L 端の XAFS と white line を見る場合は異なった厚さの試料を調製する必要があることもある。

希薄な試料のため吸収端の立ち上がりを稼ごうとして厚くなった例を図 2.1.2 (a)

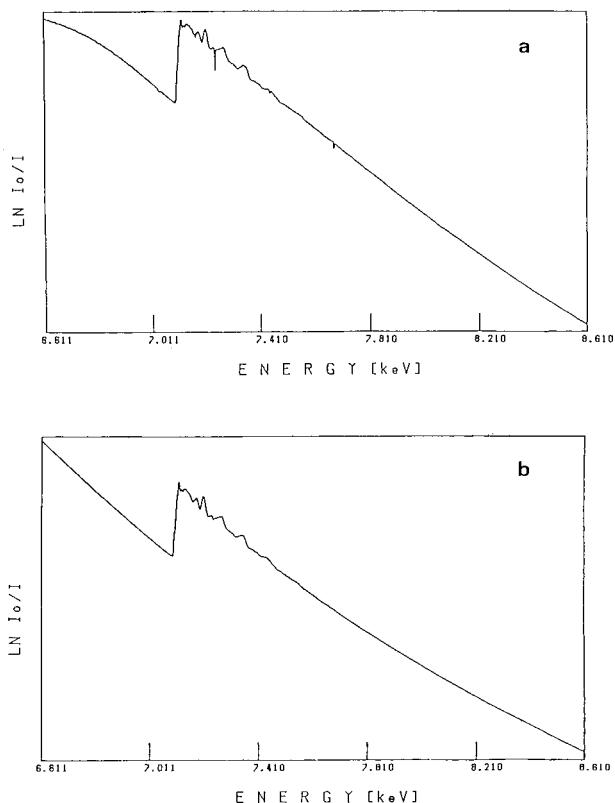


図 2.1.2 鉄箔とアルミニウム箔を重ねた XAFS の例。BL-10B で Si(311) channel-cut 結晶を用いて測定。a: Fe 5  $\mu\text{m}$  + Al 360  $\mu\text{m}$ 、b: Fe 2.5  $\mu\text{m}$  + Al 180  $\mu\text{m}$ 。b の  $\mu\text{t}$  は吸収端前で 0.84、後で 4.35。a はその倍。

に示す。ここではモデル試料として 5  $\mu\text{m}$  の鉄箔と 360  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔を重ねた試料を用いた。吸収端より低エネルギー側の形状が上に凸になっており、XAFS 領域に多くのグリッチ (glitch、4.5 節) が観測される。このような場合は吸収端の立ち上がりは小さくなるが厚さを半分にするに依って (b) の様に正常なスペクトルを得ることが出来る\*。

#### むらのない試料を調製する

試料に厚さむらがあると透過 X 線強度は試料の薄い場所を透過した X 線によって支配されるため正常なスペクトルを得ることが出来なくなる。

銅箔 (6  $\mu\text{m}$ ) と銅粉末の  $k^3\chi$  を比較して図 2.1.3 に示す。両者とも良く似た形状をしているが (b) の方が振幅が小さく、やや noisy である。もし (b) の様な試料を標準として配位数を決定したら誤った結果

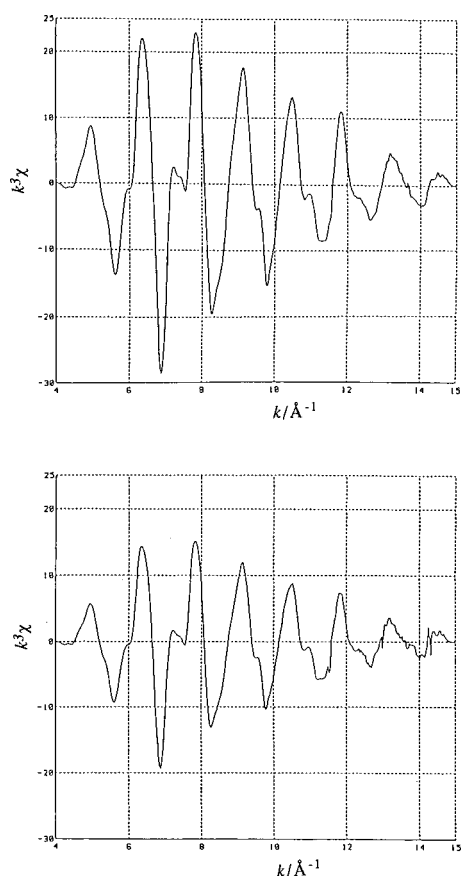


図 2.1.3 試料の調製法による  $k^3\chi$  の変化。a: 銅箔 (6  $\mu\text{m}$ )、b: 銅粉末。

\* 本来はミラーを用いて高次光を抑制し、もっと薄い試料を用意すべきである。1983年のデータというのでお許しを願う。

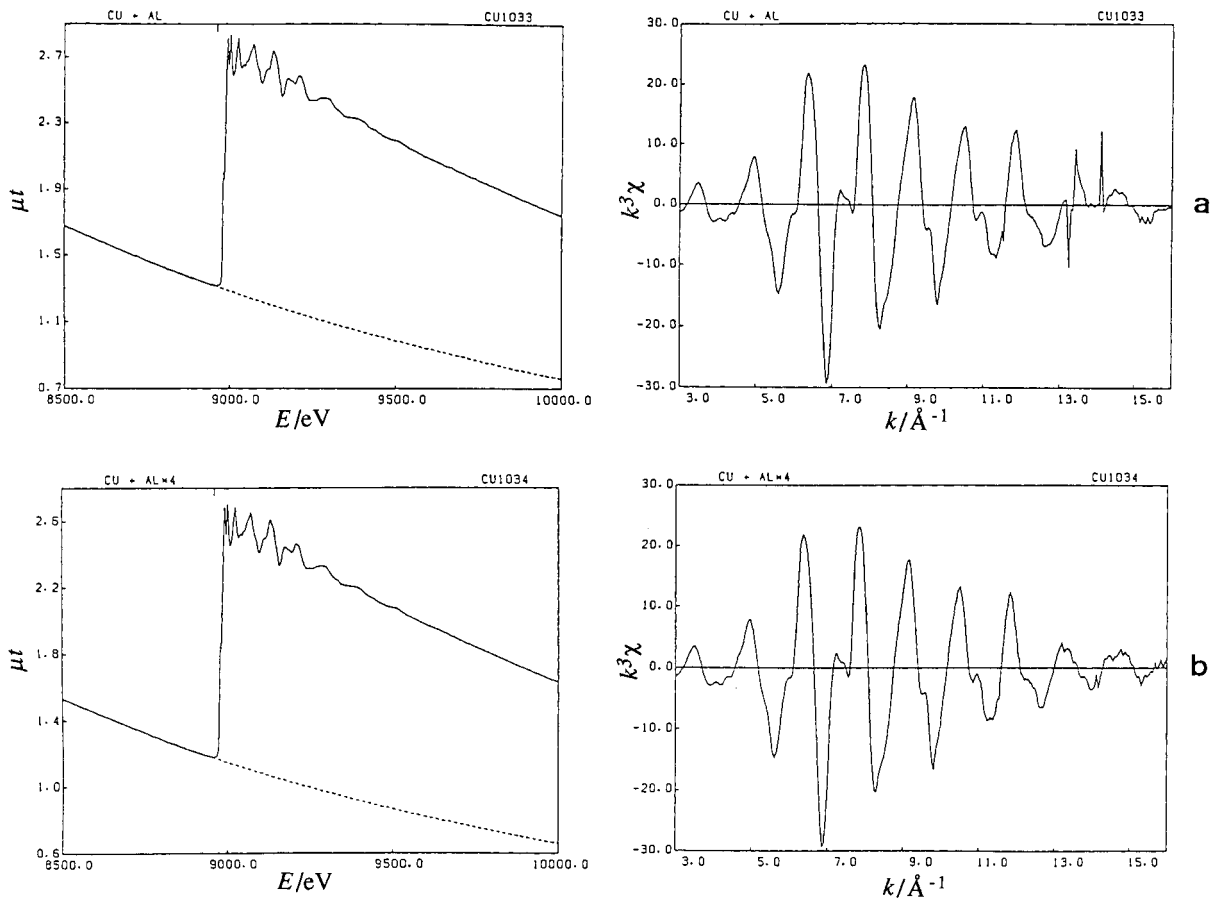


図 2.1.4 試料以外の物にビームの当たった例

- a: 銅箔 (6  $\mu\text{m}$ ) + アルミニウム箔 (60  $\mu\text{m}$ ) にガムテープが一部重なった。  
 b: 銅箔 (6  $\mu\text{m}$ ) + アルミニウム箔 (60  $\mu\text{m}$ ) のみ。

を導くであろう。この様に厚さむらがあると XAFS 信号の振幅が減衰する。

厚さむらのある試料を振動させて、厚さむらの影響を消した例もある。この場合、確かに見かけ上スペクトルはきれいになるが、I 用電離箱で検出される信号は厚さの薄い部分を透過した X 線が支配し、正しい XAFS を得たことにはならない。

濃厚な試料の場合、400 mesh より十分に細かい粉末を用いることが推奨されている[5]。厚さむらの影響は透過法で大きく、蛍光法、転換電子収量法ではそれ程大きく影響しない[6]。

ここでは厚さのむらについて例を示したが、組成のむらも結果的に X 線の透過度のむらとなるので同様の影響を与える。

#### 全ての X 線が試料を通ること

$I_0$  モニターで測定したのとは異なった形状のビームが試料に入射したり、試料ホルダーでビームを切ったりした場合は正しいスペクトルを得ることが出来なくなる。図 2.1.4 に銅箔とアルミニウム箔を重ねた試料の一部にガムテープを貼付けた例を示す。先に示したのと同じ銅箔であるにも拘らず glitch (4.5 節参照) が無視できなくなる。この様に適切な厚さの金属箔を用いてもスペクトルに異常がある場合は光学系のセッティングか試料のビームに対する位置の不良を疑ってみる必要がある。

この様な問題を避けるため、入射スリットの開口は試料より十分に小さくすべきである。



### 妨害吸収に注意

目的とする EXAFS のエネルギー域内に吸収端を持つ原子を不純物として含む場合はこの不純物原子の吸収端の為に解析できる領域が限られてくる。ここでは銅の水溶液中に溶けた微量の亜鉛の例を図 2.1.5 に示す。試料はポリプロピレンの膜で囲んだセルに入れたが、亜鉛はセルを押さえるために用いた黄銅から溶出したと考えられる。即ち僅かにセルから溢れた試料が黄銅に付き亜鉛を溶かしセルに再び入ったと考えられる。此の例の場合亜鉛の濃度が低いため生の EXAFS スペクトルをいくら良く観察しても亜鉛の吸収端は観測されないが  $k^3\chi(k)$  を求める事によってはっきりしてくる。もし不純物に気が付かなければ誤った解析をする事になったであろう。この様に EXAFS のデータの良否は  $k^3\chi(k)$  を求めないと分からない事がしばしばある。

第一遷移金属の K 吸収端とランタニドの L 吸収端はほぼ同じエネルギー領域に観測される。例えばコバルトの K 吸収端(7709.5eV)の周辺には Eu L<sub>1</sub>, Sm L<sub>1</sub>, Dy L<sub>1</sub>, Gd L<sub>1</sub>, Ho L<sub>1</sub>, Tb L<sub>1</sub> と多くの L 吸収端が観測される。このような場合は EXAFS を適用できなくなる。逆にこのことを利用して微量分析を行うことも出来る[7]。

また、最近では少ないかも知れないが、水銀拡散ポンプを使用した履歴のある真空ラインで調製した Pt や Au の試料では Hg の吸収端が観測される。触媒の担体等は目的とする成分と比較して大量にあるので、微量不純物も無視出来ない。例えば ZrO<sub>2</sub> 担持触媒では Hf、グラファイト中の Fe 等も妨害となることがある。溶液試料等に用いる窓材中の不純物も問題となる。例えば、ガラス中の Zn、Be 中の Fe は顕著である。テープ中にも例えばスコッチテープには S、Cl、Br 等が(粘着剤に)含まれている[3]。

### 回折線に注意する

XAFS は X 線の吸収を測定しているが、試料が結晶であれば回折現象も当然生じる。シリコン単結晶等の上の薄膜やダイヤモンドアンビル中の試料等については注意を要する。試料の方位を変えることによって回折条件から逃れられる時もある。回折線によるスペクトルの歪は封入管を用いた実験では分解能が低いため目立たないことがあるので注意を要する。強い回折線が SSD に入射すると検出器を壊すこともあるので注意が必要である。

### スペクトル不良原因の判定

いくつかの装置の調整に由来するものは第 1 部第 12 節にまとめた。ここではスペクトルの不良が試料に由来するか、装置の調整に由来するかの判定の一例を示す。最も簡単な方法は目的試料と同程度の(真の)吸収を与える均一性の確かな模擬試料を作成し、そのスペクトルと比較することである。筆者らは目的の金属箔とアルミ箔を重ねたものをよく用いるがアルミ箔のみでも構わない。要点は装置の条件(電離箱のガス、電流増幅器の利得等)を変えずに測定することで

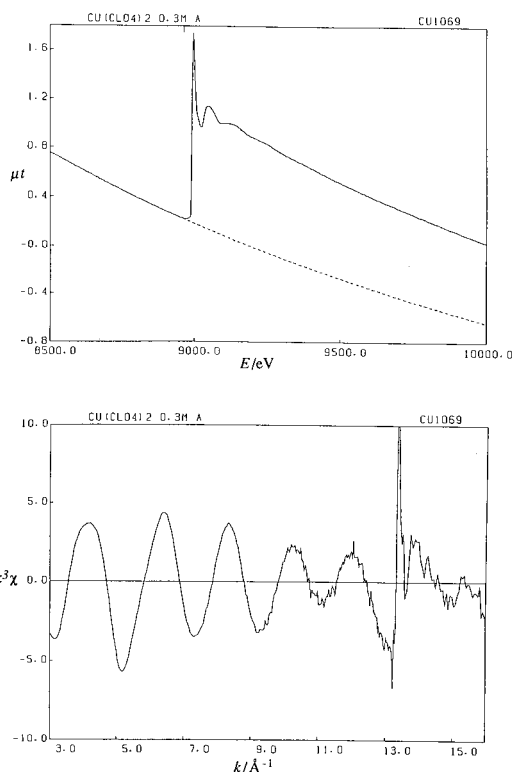


図 2.1.5 銅水溶液中の亜鉛不純物によるスペクトルの異常。

ある。

この模擬試料のスペクトルがきれいで、目的試料のスペクトルが汚い場合は試料の調製、位置合わせに問題がある。この切り分けには Linagraph 等を用いてビームと試料の位置関係を再確認する。試料がビームからはみ出したり、試料ホルダーがビームを切っている場合は試料の位置を調整する。試料の厚さむらは試料を透過した X 線ビームを Polaroid film で撮影することによって確認出来る。また、試料を顕微鏡で観察しても良い。

どちらのスペクトルも汚い場合はそもそも測定が困難であるか、装置の調整に問題があるかのどちらかである。前者の例としては厚すぎる試料、薄すぎる濃度が想定される。後者の例としては、二結晶分光器の tune 調整の不良、メカ・制御の不良、高次光の除去が不十分、検出系の不良等が考えられる。

## 2.4 試料の調製法

先にも記した様に XAFS の試料調製には赤外や可視・紫外吸収法等で既に確立している方法を応用すれば良い[8]。

### 2.4.1 固相試料

種々の方法があるがいくつかの例を示すと

- イ) 微粉末をテープにまぶしたものを重ねて用いる。最も簡便な方法ではあるがどの程度均一な試料が出来ているかという点で問題がある。微粉末の粒径や何枚くらいのテープを重ねるかでスペクトルの質が左右される。篩を使って 400 メッシュより十分に細かい (18 $\mu$ m 以下) 粉末を数層以上重ねるとかなり良いデータが得られるという報告がある[5]。
- ロ) Nujol 等と混合して用いる。これもイ同様粒径に依存する。
- ハ) KBr 錠剤法を応用する。此の場合 KBr の代わりにポリエチレンや BN、セルロース等を用いる。試料の厚さを測定以前に予測できる点については上記の方法より優れている。従って P F に来る前に試料を調製できる。
- ニ) 接着剤等と混合しフィルム状の試料を作る。此の方法も試料の厚さを予測できる。
- ホ) 溶媒中に分散させた微粉末をろ過したろ紙やメンブレンフィルターを用いる[9]。細孔径の異なるフィルターを二段に組み合わせて調整すると、所定の粒径より細かい粉末だけを沈積出来る。
- ヘ) 担持触媒等の希薄な系では Mylar や Kapton を窓とするセルを作り、その中へ試料を詰める。ある程度の厚さが必要な場合はイ)、ロ) より良質の試料を調製できる。
- ト) 蒸着の出来る試料は蒸着する。

### 2.4.2 液相試料

ポリエチレン袋に試料を詰めてそれを適当なスペーサーを介して窓材で挟み込む。また同様にして光路長を可変とする試料セルも報告されている[10-12]。ポリ袋の角が強度的に弱いので半田コテを近づけて (接触はしないで) 丸めると補強される。

やや厚めのポリプロピレン板の間にポリエチレン、ポリプロピレン等のスペーサーを挟み込んでグリース等でシールしたものを金属板の間に挟み込む方法もある。また、適当な厚さのガラス板、ポリマー板や金属板に穴を開け、Kapton 等の窓を貼り付ける方法もある。Mylar は水分を吸収して膨潤するので適当でない。また、Kapton はアルカリ溶液に侵される。

濃厚な試料の場合には液膜法を用いるのがよいであろうが赤外や可視紫外分光の様に良い窓がないことが問題である。窓にはポリプロピレン、カプトン、マイラー等が利用される。

いずれの方法をとる場合も溶媒との反応性に注意を払う必要がある。テフロンコートした Be 板等も窓材の候補になるであろう。

### 2.4.3 特殊条件下での測定

高温下での測定は電気炉等を作製すれば出来る。融解試料セルについての報告もある[13]。CO や H<sub>2</sub>を実験ホールで開放系で用いることは出来ない。これらの気体を使う必要がある場合は化学安全担当者と相談しその指示に従うこと。高圧ガス、高圧液体を実験用セル内で用いる時は人事院規則 10-4 に従う。これらのガスを使用した例は「放射光を利用した触媒反応条件下における in-situ XAFS 測定（物質工学工業技術研究所 機能表面化学部 表面解析グループ）」の web site に詳しい。当該サイトへは PF-XAFS ホームページの XAFS 実験技術関係からリンクを張ってある。

微小試料の測定は試料の位置決め機構（第一部 11.6 節）を作ることによって容易に測定できる。この様な方法でダイヤモンドアンビルの中に X 線を通した例もある[14]。筆者らが微量の金属内包フラーレンの実験を行った時は金属板に 0.7mm 程度の穴を開け、Kapton 窓を貼った上でこの穴に試料を詰めて測定した。この場合も試料と X 線の位置合わせは重要である。これらの装置の準備は原則として実験者の責任に於て行う。

### 第3節 分光結晶の選択

各ビームラインの特徴は第一部第1節、6節に記したので、ここでは分光結晶の選択法について記す。一般的にあるエネルギー  $E$  の X 線のエネルギー広がり  $dE$  は Bragg 角  $\theta$  とビームの角度広がり (または分光結晶の角度変化)  $d\theta$  に対して

$$dE = -E \cot\theta d\theta$$

で表される。この式から同じエネルギー  $E$  の X 線に対しては Bragg 角  $\theta$  が大きい程、 $dE$  が小さくなることは自明である。図 3.1 に  $d\theta$  を  $0.0005^\circ$  と仮定した場合のエネルギー広がり の計算値を示す。

表 3.1  $d\theta$  を  $0.0005^\circ$  と仮定した場合の結晶面によるエネルギー分解能の計算例

| K-edge | $E/\text{eV}$ | Si(111)             |                | Si(311)             |                |
|--------|---------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
|        |               | $\theta/\text{deg}$ | $dE/\text{eV}$ | $\theta/\text{deg}$ | $dE/\text{eV}$ |
| Ti     | 4964.5        | 23.4688             | 0.10           | 49.6930             | 0.04           |
| Fe     | 7111.2        | 16.1426             | 0.21           | 32.1666             | 0.10           |
| Cu     | 8980.3        | 12.7185             | 0.35           | 24.9341             | 0.17           |
| Ge     | 11103.6       | 10.2568             | 0.54           | 19.9353             | 0.27           |
| Br     | 13470.0       | 8.4403              | 0.79           | 16.3235             | 0.40           |
| Zr     | 17998.9       | 6.3065              | 1.42           | 12.1422             | 0.73           |
| Mo     | 20003.9       | 5.6722              | 1.76           | 10.9094             | 0.91           |

実際的にはこの  $d\theta$  は光源の鉛直方向の広がり由来する角度発散、受光スリットの縦幅に由来する角度発散、分光結晶の回折強度曲線の幅のコンボリュートされたものである。

図 3.1 ~ 3.3 にいくつかの試料で分光結晶を変えて測定した XANES の例を示す。但しこれらのスペクトルは全て 1983 年頃に BL-10B で測定したものである。図 3.1 は  $\text{KMnO}_4$  の Mn K 吸収端である。  $1s \rightarrow t_2(3d)$  とされる [15] 鋭いピークのピークトップと連続吸収の高さを比べると Si(311) の方が分解能が良い事が分かるであろう。図 3.2 は銅の吸収端であるが気を付けないと分解能の差に気が付かないであろう。図 3.3 は  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  の Mo K 吸収端であるが両モノクロメーターの分解能の差は明らかであろう。従って XANES を研究する場合は強度より分解能を重視して、強度の損失はデータの蓄積で補う方が良いであろう。なお、これらの図に記入したエネルギー軸は較正していない。

図 3.4 には 1997 年の高輝度化前後に於ける  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  の Mo K 吸収端の XANES の変化を示す。これは光源ビームサイズによるエネルギー分解能の変化を反映している。また、第一部図 6.1.2 に  $I_0$  前スリット (受光スリット) の開口幅を変えた時の  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  の Mo K 吸収端の XANES の変化を示した。これらのスペクトルは BL-10B で Si(311) を用いて測定した。通常分光結晶を選択した後は、光源サイズを調整することは出来ないの、受光スリットの幅だけが調整出来る自由度となる。便宜的に受光スリットと表現し、BL-7C、10B では  $I_0$  前スリットがエネルギー分解能を決めるが、BL-12C ではモノクロメーターとミラーの間にあるスリットが決められている。また BL-9A では調整の自由度はない。

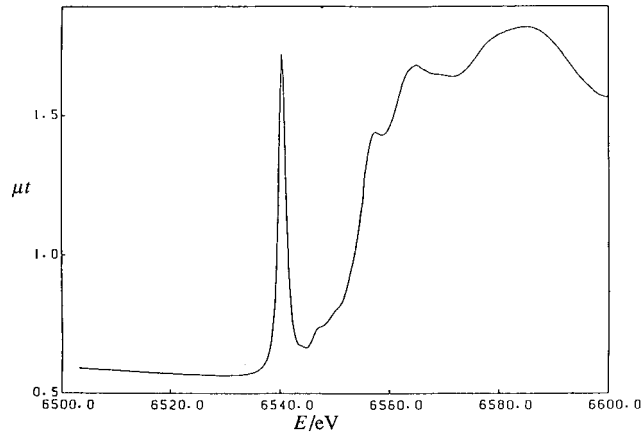


図 3.1  $\text{KMnO}_4$  の Mn K 吸収端  
 (a) Si(311) (b) Si(111)を用いた場合。エネルギーは較正していない。

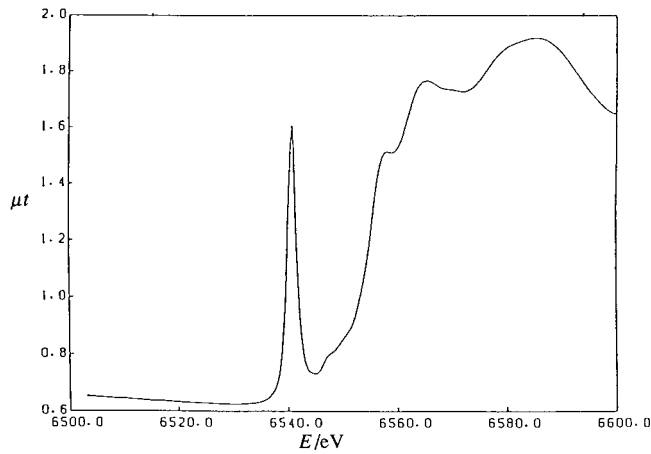
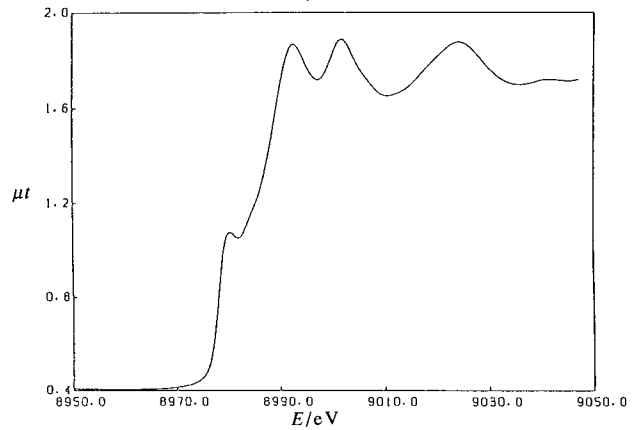
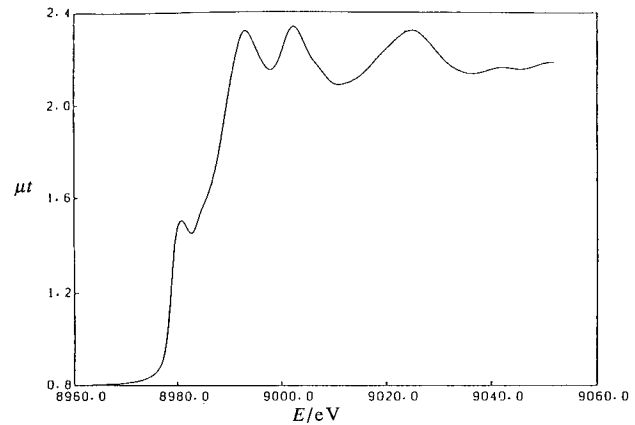


図 3.2 Cu foil の Cu K 吸収端。  
 (a) Si(311) (b) Si(111)を用いた場合。エネルギーは較正していない。



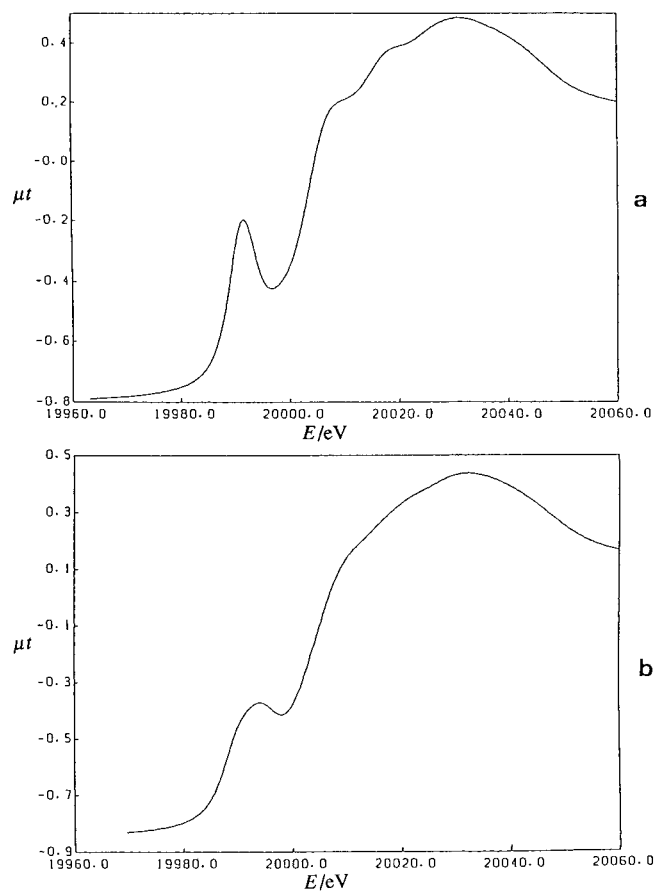


図 3.3  $K_2MoO_4$  の Mo K 吸収端  
(a) Si(311) (b) Si(111)を用いた  
場合。エネルギーは較正してい  
ない。

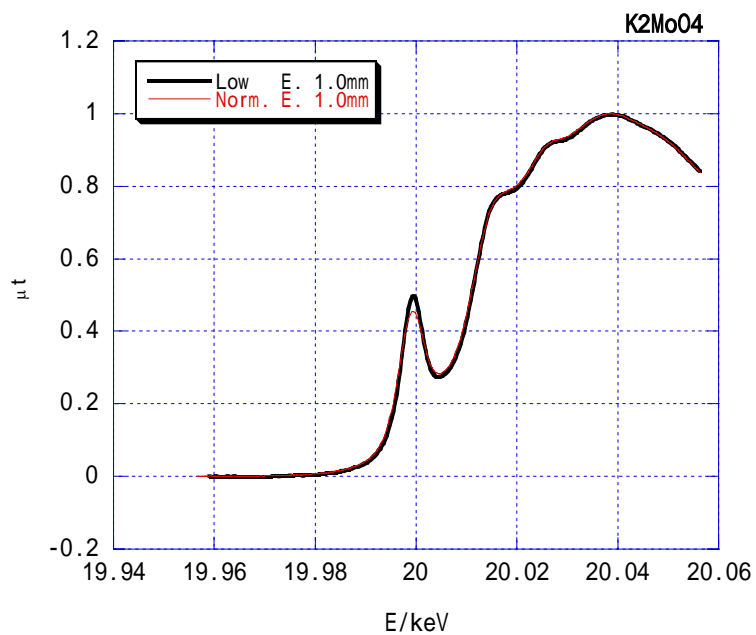


図 3.4 光源の大きさに依る  
エネルギー分解能の変化。  
 $K_2MoO_4$  の XANES を Si(311)  
で測定。実線が高輝度化  
(36nmrad, low  $\epsilon$ )後、破線は  
130 nmrad (norm  $\epsilon$ )。やや  
見難いが破線の方がプリエッ  
ジにピークの高さが低い。

## 第4節 信頼出来るデータを得るために

周知の様に EXAFS は目に見えない様な微小な信号であるので、測定条件、測定データの検討を慎重に行なう必要がある。目に見える異常が無いからといって安心できない例は第2節にもいくつかあげた。また共同利用実験では所属研究機関の実験装置と異なり、データに異常を見つけても再測定をするまでにはかなりの時間を要することが少なくないのでその場でデータの善し悪しを判定する必要がある。ここではいくつかのテスト方法を紹介する。詳細は参考文献を読んで頂きたい。

### 4.1 XAFS信号はどれくらい小さいか

EXAFS を解析する場合、生データでは振動が殆ど観測されないが、 $k^3\chi$ を見ると  $k$  の大きな所まで振動があることが確認できる例は度々経験することである(例えば図 2.1.5)。 $\mu_0t = 1$  と仮定すると、 $k = 15\text{\AA}^{-1}$  で  $k^3\chi = 1\text{\AA}^{-3}$  の信号は  $\mu t$  の変化に直すと  $3 \times 10^{-4}$  という小さな量に相当する。従って、細心の注意を払う必要がある。

### 4.2 ブランクテスト

試料を入れずにまたは試料セルを試料と見なして XAFS 測定をするモードである。もしもモノクロメーターの回転精度が十分でないとブランクスペクトルにもうねりが出てくる。こういった事象はギアの偏心等に依って生じることがある。この様な場合はそれを XAFS 信号と思って解析すると特定の距離を反映する位置にピークを与えることがある。実際にこの様なことは外国の施設では観測されている[16]。もしこのことに注意していなければこの偽ピークを真のピークと区別できずに解釈を誤る可能性もある。この様な事例はモノクロメーターの掃引角度範囲の大きい低エネルギー側で見られることがある\*。

次に電離箱に用いるガスを交換した直後等で時間と共に僅かずつガスの組成が変化している様な場合は各測定ブロックの間で  $\mu t$  が不連続になったり、傾きが変化したりする。

またセルや電離箱等の窓材に不純物が入っていると吸収端が観測される。詳細は 2.3 節参照のこと。

### 4.3 簡単な性能テスト

通常の XAFS 測定では二つの電離箱の間に試料を置いて吸収を測定するが、入射スリットの前に目的吸収端を持つ純金属を置くことによって様々な情報を得ることが出来る。本来はこの様な配置をしても、上記のブランクと同様にスムーズな曲線が得られるはずであるが、異常があると見かけ上吸収端が見えてくる。この吸収端はエネルギーの増大と共に吸収係数が増大するように見える時もあるし逆に減少するように見える時もある。ここからは 入射ビーム中の高次光、散乱光に関する情報、計測系の非直線性に関する情報、計測系のオフセットに関する情報が含まれている[17]。

この実験は金属箔を置く替わりに入射スリット前に試料を置いた場合と置かない場合の吸収係数を比較しても同様な情報が得られる。この実験は生データを比較するだけで済むので極めて便利である。

\* モノクロメーターの構造上、 $2^\circ$  周期のうねりが発生し易い。Si(111)を用いてCu付近を測定すると、掃引角度は $3^\circ$ 程度であるので、 $\mu_0$ の処理で打ち消される場合が多い。

#### 4.4 実験データの予備的な解析

このようにしても試料の不均一性や試料中の不純物、その他試料のミスアラインメント等による異常は分からない。XAFS の測定原理は簡単に見えるので、XAFS 実験そのものが簡単であるかの様な錯覚をする事が少なくないが、先にも記したように EXAFS が極めて小さな信号である事を考えるとその困難さが理解できよう。実験室で可視・紫外や赤外の吸収スペクトルを採ったことがある方ならば  $10^{-4}$  オーダーの精度を出すことが如何に大変か理解できよう。

生のスペクトルで異常が観測される程であれば、そのデータはまず使いものにならない。信頼できるデータを得ようとするならば、測定した直後（ビームタイムの残っている内）に少なくとも  $k^3\chi$  を求めて異常の無いことを確認しておく必要がある。特に蛍光 XAFS 法で微量成分の解析を行う場合は注意が必要である。

（株）リガクのご協力を得て、各実験ステーションには同社製の解析ソフト Rex(Windows 環境)及び Rex2000(Windows 環境)をインストールしてあり予備的な解析に利用出来る。また、Windows 端末はネットワークに接続されており、各端末には X 端末のエミュレーターがインストールされているので、直接または PF の計算機システム経由で所属機関のワークステーション等にある解析ソフトを利用出来る。更にユーザーが PC 用に開発したソフトをノートブックパソコン等と共に持参すれば、日頃使い慣れたソフトで解析できる。

#### 4.5 glitch

"Glitch"は XAFS スペクトルの  $I_0$  中に観測されるスパイク状の構造を指す[18,19]。モノクロメーター結晶に於ける同時反射とチャンネルカット結晶の場合の遠回り反射が原因となりうる。単結晶試料の測定をしている場合は回折に伴って偏光面の回転が生じるので、 $\mu t$  上に不連続が生じる。この様な場合は測定対象エネルギー領域内に glitch が生じない様に分光結晶の面内方位を選択する必要がある。

単結晶でない一般的な試料の場合は、実験条件が整っていれば  $I_0$  に glitch があっても、 $\mu t$  上に不連続が生じ無いはずである(図 4.5.1 参照)。その条件は

- 1) 検出系のオフセットが正しく打ち消され、リニアリティが十分であること。
- 2) 入射 X 線中の高次光、迷光が無視しうること。
- 3) 試料の吸収が適当であること(厚過ぎないこと)。
- 4) 試料が均一であること。

である。図 2.1.2a は 2、3 の条件が、

図 2.1.3b は 4 の条件が満たされないために観測された glitch である。4) は入射ビームの中にエネルギー分布があり、試料に厚さむら(または組成むら)があると、glitch の位置が試料の薄いところに当たった時と厚いところに当たった時で I 用電離箱に検出される X 線強度が変化するため  $\mu t$  上に不連続が生じる。

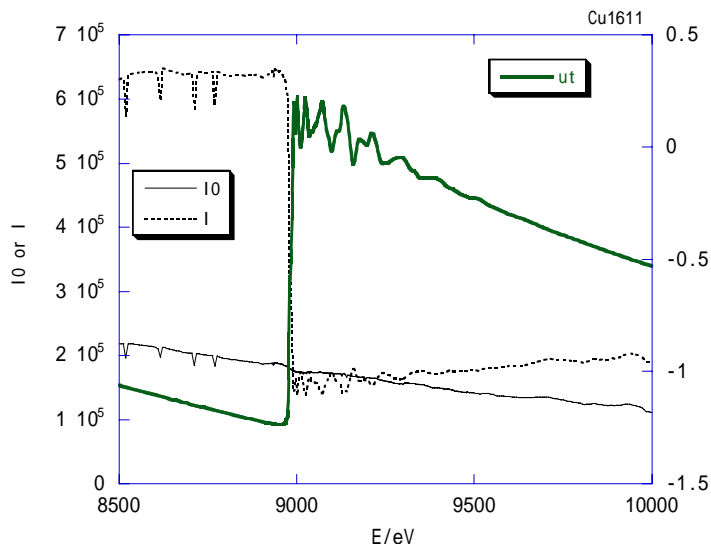


図 4.5.1 金属銅の XAFS スペクトルとその  $I_0$ 、 $I$  信号。吸収端より低エネルギー側にいくつかのグリッチが観測されるが、 $\mu t$  では割り切れている。



Glitch は一見すると XAFS 実験の妨害と見えるが、逆に見ると、正しい条件で実験を行えているか否かの指標となる。また、 $I_0$  中の glitch の位置でモノクロメーターのエネルギー再現性を確認したり、角度補正をすることも出来る。

#### 4.6 thickness effect

"Thickness effect"と呼ばれる現象は試料の厚さが変わると得られるスペクトルの形状が変化する現象全体を指している。主な原因は以下の通りである。詳しくは報文[6, 20, 20]を参照されたい。

- 1) 蛍光 XAFS の吸収端付近を観察するとき顕著な問題で、入射X線ビームのエネルギー広がり由来している。簡単に記すと、試料に入射するX線のエネルギーを  $E$  と称すが、当然ながら幅を持っており、通常半値幅で 1eV とか 5eV とか呼んでいる。 $E$  が吸収端より低エネルギー側にあっても、吸収端より高いエネルギーの成分がその中にはある割合あり、その成分は試料からの蛍光X線を励起する。こうして、吸収端直前や途中にある微細な構造がかき消されてしまう。
- 2) 高次光、散乱光も主要な原因となる。特に低エネルギー域で透過法を用いて実験する場合にはキーポイントとなる。一般的に高次光に対する試料の吸収係数は基本波と比較して小さく、高次光は試料を透過し易くなる。試料を透過したX線強度は  $\ln \exp(-\mu n t)$  ( $n$  は回折の次数) で表されるので、試料が厚くなれば高調波が支配的になる。特に臨界エネルギー(PF の偏向電磁石光源では 4keV、Spring-8 の偏向電磁石光源では 28.9keV)の 1/3 以下のエネルギーを使用する場合は、高次光の方が強くなるので、様々な方法(ミラーの利用、detune、検出器のガスの選択、信号処理回路等)で高次光を抑制することが必要となる。得たいの大きさに依存するが、一般的には信頼出来るデータを得るためには高次光の割合を  $1 \times 10^{-4}$  以下に抑える必要がある。同時に試料による最大の(見かけではなく)実 $\mu t$  も 4 以下にすることが必要である。

いずれの場合も、厚さの異なる試料を測定してスペクトルの形状が重なれば問題ない。

## 第5節 吸収端・蛍光X線のエネルギー

### 5.1 吸収端のエネルギー

X線吸収端のエネルギーは以下の表に掲載されている。

J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 78 (1967).

B. K. Teo, "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis" の付録

宇田川康夫編著 日本分光学会測定法シリーズ 26 「X線吸収微細構造 - XAFS の測定と解析」  
(1993) 学会出版センター の付録

Center for X-ray Optics and Advanced Light Source "X-ray data booklet" (<http://xdb.lbl.gov/>  
で申し込める。また同 web site にはX線に関連する各種情報が掲載されている)

Department of Physics at Uppsala University の X-ray WWW server(<http://xray.uu.se/>)でも  
関連する情報を得られる。

この他にも「化学便覧」等多くのハンドブックに掲載されているが、吸収端の定義をきちんと定めて、エネルギーを記載している例はない。従って、吸収端位置の目安程度に考えた方が良いでしょう。

シリコン結晶の格子定数として PF では従来  $a = 5.4308 \text{ \AA}$  を用いていたが、近年では  $a = 5.4310196 \text{ \AA}$  (22.5、真空中)が推奨されている[22]。実際の分光結晶の温度がこれと一致している保証もなく、この差は実用上は余り問題ないものと考えている。ただ、一連の研究には同じ定数を用いた方が良いでしょう。従来の格子定数を用いて計算した主な吸収端についての Bragg angle を表 5.1 に、新しいデータに基づくものを表 5.2 に示す。ここには原子については各自で計算して頂きたい。注意して頂きたいのは、これらの角度は単なる計算結果であり、ここに示された吸収端がすべて測定できるということではない。

参考のために、

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad E = hc/\lambda$$

従って 格子面間隔  $d$  を  $\text{\AA}$  単位で、エネルギー  $E$  を eV 単位で表すと、

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{nhc}{2dE}\right) = \sin^{-1}\left(\frac{12398.52}{2dE}\right)$$

で計算出来る。

表 5.1 主な吸収端に関する Bragg 角の計算値 (従来の格子定数  $a = 5.4308 \text{ \AA}$  から計算)

| Z  | atom | edge | M     | E/eV    | Si(111)<br>3.13551 | Si(220)<br>1.9201 | Si(311)<br>1.63747 | Si(511)<br>1.04517 |
|----|------|------|-------|---------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 15 | P    | K    | 30.97 | 2143.5  | 67.2760            |                   |                    |                    |
| 16 | S    | K    | 32.07 | 2470.5  | 53.1577            |                   |                    |                    |
| 17 | Cl   | K    | 35.45 | 2819.6  | 44.5237            |                   |                    |                    |
| 18 | Ar   | K    | 39.95 | 3202.9  | 38.1184            |                   |                    |                    |
| 19 | K    | K    | 39.10 | 3607.8  | 33.2307            | 63.4953           |                    |                    |
| 20 | Ca   | K    | 40.08 | 4038.1  | 29.3153            | 53.0860           | 69.6423            |                    |
| 21 | Sc   | K    | 44.96 | 4489.0  | 26.1317            | 45.9908           | 57.4975            |                    |
| 22 | Ti   | K    | 47.88 | 4964.5  | 23.4688            | 40.5672           | 49.6930            |                    |
| 23 | V    | K    | 50.94 | 5463.9  | 21.2139            | 36.2208           | 43.8592            |                    |
| 24 | Cr   | K    | 52.00 | 5988.8  | 19.2770            | 32.6230           | 39.2096            | 82.0568            |
| 25 | Mn   | K    | 54.94 | 6537.6  | 17.6031            | 29.5941           | 35.3868            | 65.1302            |
| 26 | Fe   | K    | 55.85 | 7111.2  | 16.1426            | 27.0018           | 32.1666            | 56.5206            |
| 27 | Co   | K    | 58.93 | 7709.5  | 14.8596            | 24.7578           | 29.4107            | 50.2960            |
| 28 | Ni   | K    | 58.69 | 8331.7  | 13.7272            | 22.7996           | 27.0260            | 45.3898            |
| 29 | Cu   | K    | 63.55 | 8980.3  | 12.7185            | 21.0708           | 24.9341            | 41.3368            |
| 30 | Zn   | K    | 65.39 | 9660.7  | 11.8093            | 19.5239           | 23.0718            | 37.8768            |
| 31 | Ga   | K    | 69.72 | 10368.2 | 10.9931            | 18.1434           | 21.4164            | 34.8947            |
| 32 | Ge   | K    | 72.61 | 11103.6 | 10.2568            | 16.9042           | 19.9353            | 32.2884            |
| 33 | As   | K    | 74.92 | 11865.0 | 9.5922             | 15.7900           | 18.6073            | 29.9935            |
| 34 | Se   | K    | 78.96 | 12654.5 | 8.9886             | 14.7816           | 17.4079            | 27.9509            |
| 35 | Br   | K    | 79.90 | 13470.0 | 8.4403             | 13.8682           | 16.3235            | 26.1254            |
| 36 | Kr   | K    | 83.80 | 14324.4 | 7.9335             | 13.0260           | 15.3251            | 24.4609            |
| 37 | Rb   | K    | 85.47 | 15202.3 | 7.4727             | 12.2617           | 14.4203            | 22.9645            |
| 38 | Sr   | K    | 87.62 | 16107.0 | 7.0508             | 11.5631           | 13.5943            | 21.6075            |
| 39 | Y    | K    | 88.91 | 17038.0 | 6.6637             | 10.9233           | 12.8384            | 20.3726            |
| 40 | Zr   | K    | 91.22 | 17998.9 | 6.3065             | 10.3336           | 12.1422            | 19.2408            |
| 41 | Nb   | K    | 92.91 | 18986.9 | 5.9771             | 9.7904            | 11.5015            | 18.2034            |
| 42 | Mo   | K    | 95.94 | 20003.9 | 5.6722             | 9.2881            | 10.9094            | 17.2481            |
| 43 | Tc   | K    | 99    | 21047.3 | 5.3901             | 8.8239            | 10.3625            | 16.3683            |
| 44 | Ru   | K    | 101.1 | 22119.3 | 5.1282             | 8.3931            | 9.8551             | 15.5543            |
| 45 | Rh   | K    | 102.9 | 23219.8 | 4.8845             | 7.9926            | 9.3837             | 14.7999            |
| 46 | Pd   | K    | 106.4 | 23348.0 | 4.8576             | 7.9485            | 9.3317             | 14.7167            |
| 47 | Ag   | K    | 107.9 | 25516.5 | 4.4439             | 7.2691            | 8.5325             | 13.4414            |
| 48 | Cd   | K    | 112.4 | 26715.9 | 4.2441             | 6.9412            | 8.1467             | 12.8274            |
| 49 | In   | K    | 114.8 | 27942.0 | 4.0575             | 6.6352            | 7.7870             | 12.2556            |
| 50 | Sn   | K    | 118.7 | 29194.7 | 3.8831             | 6.3493            | 7.4509             | 11.7221            |
| 51 | Sb   | K    | 121.8 | 30486.0 | 3.7184             | 6.0793            | 7.1336             | 11.2190            |
| 52 | Te   | K    | 127.6 | 31811.4 | 3.5633             | 5.8251            | 6.8350             | 10.7459            |
| 53 | I    | K    | 126.9 | 33166.5 | 3.4175             | 5.5863            | 6.5545             | 10.3019            |
| 54 | Xe   | K    | 131.3 | 34590.0 | 3.2767             | 5.3558            | 6.2836             | 9.8736             |
| 55 | Cs   | K    | 132.9 | 35987.0 | 3.1494             | 5.1473            | 6.0388             | 9.4867             |
| 56 | Ba   | K    | 137.3 | 37452.0 | 3.0261             | 4.9454            | 5.8017             | 9.1124             |
| 57 | La   | K    | 138.9 | 38934.0 | 2.9108             | 4.7567            | 5.5802             | 8.7628             |
| 58 | Ce   | K    | 140.1 | 40453.0 | 2.8014             | 4.5777            | 5.3700             | 8.4313             |
| 42 | Mo   | LIII | 95.94 | 2523.4  | 51.5833            |                   |                    |                    |
| 43 | Tc   | LIII | 99    | 2678    | 47.5851            |                   |                    |                    |
| 44 | Ru   | LIII | 101.1 | 2837.7  | 44.1653            |                   |                    |                    |
| 45 | Rh   | LIII | 102.9 | 3002.1  | 41.1914            |                   |                    |                    |
| 46 | Pd   | LIII | 106.4 | 3173.0  | 38.5433            |                   |                    |                    |
| 47 | Ag   | LIII | 107.9 | 3351.0  | 36.1575            | 74.4672           |                    |                    |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV    | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 48 | Cd   | LIII | 112.4 | 3537.6  | 33.9788            | 65.8751            |                    |                    |
| 49 | In   | LIII | 114.8 | 3730.2  | 32.0074            | 59.9437            |                    |                    |
| 50 | Sn   | LIII | 118.7 | 3928.8  | 30.2143            | 55.2635            | 74.4981            |                    |
| 51 | Sb   | LIII | 121.8 | 4132.3  | 28.5845            | 51.3808            | 66.3720            |                    |
| 52 | Te   | LIII | 127.6 | 4341.8  | 27.0886            | 48.0400            | 60.6872            |                    |
| 53 | I    | LIII | 126.9 | 4558.7  | 25.7027            | 45.0912            | 56.1474            |                    |
| 54 | Xe   | LIII | 131.3 | 4782.2  | 24.4206            | 42.4644            | 52.3409            |                    |
| 55 | Cs   | LIII | 132.9 | 5011.3  | 23.2367            | 40.1107            | 49.0663            |                    |
| 56 | Ba   | LIII | 137.3 | 5247.0  | 22.1361            | 37.9756            | 46.1811            |                    |
| 57 | La   | LIII | 138.9 | 5484.0  | 21.1324            | 36.0672            | 43.6578            |                    |
| 58 | Ce   | LIII | 140.1 | 5723.0  | 20.2104            | 34.3431            | 41.4159            |                    |
| 59 | Pr   | LIII | 140.9 | 5963.0  | 19.3637            | 32.7818            | 39.4122            | 84.0933            |
| 60 | Nd   | LIII | 144.2 | 6209.2  | 18.5672            | 31.3304            | 37.5693            | 72.7946            |
| 61 | Pm   | LIII | 145   | 6460.5  | 17.8202            | 29.9832            | 35.8739            | 66.6489            |
| 62 | Sm   | LIII | 150.4 | 6717.2  | 17.1177            | 28.7278            | 34.3058            | 62.0074            |
| 63 | Eu   | LIII | 152.0 | 6980.6  | 16.4531            | 27.5493            | 32.8433            | 58.1779            |
| 64 | Gd   | LIII | 157.3 | 7243.0  | 15.8410            | 26.4717            | 31.5132            | 54.9755            |
| 65 | Tb   | LIII | 158.9 | 7515.3  | 15.2528            | 25.4425            | 30.2488            | 52.1141            |
| 66 | Dy   | LIII | 162.5 | 7789.7  | 14.7032            | 24.4861            | 29.0787            | 49.5908            |
| 67 | Ho   | LIII | 164.9 | 8067.6  | 14.1859            | 23.5904            | 27.9869            | 47.3246            |
| 68 | Er   | LIII | 167.3 | 8357.5  | 13.6840            | 22.7253            | 26.9358            | 45.2107            |
| 69 | Tm   | LIII | 168.9 | 8649.6  | 13.2134            | 21.9173            | 25.9568            | 43.2935            |
| 70 | Yb   | LIII | 173.0 | 8944.1  | 12.7708            | 21.1602            | 25.0420            | 41.5411            |
| 71 | Lu   | LIII | 175.0 | 9249    | 12.3431            | 20.4309            | 24.1626            | 39.8885            |
| 72 | Hf   | LIII | 178.5 | 9557.7  | 11.9385            | 19.7430            | 23.3351            | 38.3587            |
| 73 | Ta   | LIII | 180.9 | 9876.6  | 11.5476            | 19.0804            | 22.5393            | 36.9089            |
| 74 | W    | LIII | 183.9 | 10199.9 | 11.1768            | 18.4534            | 21.7877            | 35.5568            |
| 75 | Re   | LIII | 186.2 | 10530.6 | 10.8215            | 17.8541            | 21.0702            | 34.2807            |
| 76 | Os   | LIII | 190.2 | 10868.3 | 10.4814            | 17.2815            | 20.3859            | 33.0757            |
| 77 | Ir   | LIII | 192.2 | 11212   | 10.1566            | 16.7359            | 19.7346            | 31.9391            |
| 78 | Pt   | LIII | 195.1 | 11562   | 9.8460             | 16.2151            | 19.1135            | 30.8641            |
| 79 | Au   | LIII | 197   | 11921.2 | 9.5465             | 15.7136            | 18.5163            | 29.8378            |
| 80 | Hg   | LIII | 200.6 | 12286   | 9.2605             | 15.2356            | 17.9475            | 28.8666            |
| 81 | Tl   | LIII | 204.4 | 12660   | 8.9847             | 14.7751            | 17.4001            | 27.9376            |
| 82 | Pb   | LIII | 207.2 | 13040.6 | 8.7204             | 14.3345            | 16.8768            | 27.0544            |
| 83 | Bi   | LIII | 209   | 13426   | 8.4682             | 13.9146            | 16.3785            | 26.2175            |
| 88 | Ra   | LIII | 226   | 15444   | 7.3551             | 12.0669            | 14.1899            | 22.5851            |
| 90 | Th   | LIII | 232   | 16299   | 6.9673             | 11.4251            | 13.4311            | 21.3404            |
| 92 | U    | LIII | 238   | 17165   | 6.6142             | 10.8415            | 12.7418            | 20.2153            |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV   | Si(111)<br>3.13551 | Si(220)<br>1.9201 | Si(311)<br>1.63747 | Si(511)<br>1.04517 |
|----|------|------|-------|--------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 42 | Mo   | LII  | 95.94 | 2627.4 | 48.8072            |                   |                    |                    |
| 43 | Tc   | LII  | 99    | 2794.8 | 45.0259            |                   |                    |                    |
| 44 | Ru   | LII  | 101.1 | 2966.3 | 41.7994            |                   |                    |                    |
| 45 | Rh   | LII  | 102.9 | 3144.8 | 38.9538            |                   |                    |                    |
| 46 | Pd   | LII  | 106.4 | 3330.3 | 36.4182            | 75.8049           |                    |                    |
| 47 | Ag   | LII  | 107.9 | 3525.8 | 34.1081            | 66.3069           |                    |                    |
| 48 | Cd   | LII  | 112.4 | 3728.0 | 32.0285            | 60.0022           |                    |                    |
| 49 | In   | LII  | 114.8 | 3939.3 | 30.1254            | 55.0438           | 73.9567            |                    |
| 50 | Sn   | LII  | 118.7 | 4157.3 | 28.3969            | 50.9515           | 65.5964            |                    |
| 51 | Sb   | LII  | 121.8 | 4381.9 | 26.8207            | 47.4601           | 59.7665            |                    |
| 52 | Te   | LII  | 127.6 | 4612.6 | 25.3809            | 44.4234           | 55.1618            |                    |
| 53 | I    | LII  | 126.9 | 4854.0 | 24.0364            | 41.6934           | 51.2560            |                    |
| 54 | Xe   | LII  | 131.3 | 5103.7 | 22.7921            | 39.2424           | 47.8842            |                    |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV    | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 55 | Cs   | LII  | 132.9 | 5358.1  | 21.6537            | 37.0540            | 44.9566            |                    |
| 56 | Ba   | LII  | 137.3 | 5623.3  | 20.5848            | 35.0401            | 42.3183            |                    |
| 57 | La   | LII  | 138.9 | 5889.0  | 19.6169            | 33.2467            | 40.0064            |                    |
| 58 | Ce   | LII  | 140.1 | 6161.0  | 18.7178            | 31.6037            | 37.9149            | 74.3068            |
| 59 | Pr   | LII  | 140.9 | 6439.0  | 17.8817            | 30.0937            | 36.0124            | 67.0961            |
| 60 | Nd   | LII  | 144.2 | 6723.4  | 17.1015            | 28.6988            | 34.2697            | 61.9081            |
| 61 | Pm   | LII  | 145   | 7014.0  | 16.3725            | 27.4071            | 32.6673            | 57.7409            |
| 62 | Sm   | LII  | 150.4 | 7313.2  | 15.6850            | 26.1982            | 31.1766            | 54.1983            |
| 63 | Eu   | LII  | 152.0 | 7619.9  | 15.0384            | 25.0689            | 29.7912            | 51.1144            |
| 64 | Gd   | LII  | 157.3 | 7931.0  | 14.4355            | 24.0220            | 28.5126            | 48.4060            |
| 65 | Tb   | LII  | 158.9 | 8252.7  | 13.8613            | 23.0304            | 27.3061            | 45.9485            |
| 66 | Dy   | LII  | 162.5 | 8583.0  | 13.3178            | 22.0963            | 26.1735            | 43.7138            |
| 67 | Ho   | LII  | 164.9 | 8916.4  | 12.8112            | 21.2291            | 25.1252            | 41.6990            |
| 68 | Er   | LII  | 167.3 | 9262.2  | 12.3252            | 20.4005            | 24.1260            | 39.8203            |
| 69 | Tm   | LII  | 168.9 | 9617.1  | 11.8636            | 19.6161            | 23.1825            | 38.0792            |
| 70 | Yb   | LII  | 173.0 | 9976.1  | 11.4308            | 18.8829            | 22.3024            | 36.4809            |
| 71 | Lu   | LII  | 175.0 | 10344.8 | 11.0182            | 18.1858            | 21.4672            | 34.9852            |
| 72 | Hf   | LII  | 178.5 | 10736.2 | 10.6118            | 17.5010            | 20.6481            | 33.5361            |
| 73 | Ta   | LII  | 180.9 | 11132.0 | 10.2304            | 16.8597            | 19.8823            | 32.1961            |
| 74 | W    | LII  | 183.9 | 11538.0 | 9.8667             | 16.2497            | 19.1549            | 30.9353            |
| 75 | Re   | LII  | 186.2 | 11954.0 | 9.5201             | 15.6694            | 18.4637            | 29.7476            |
| 76 | Os   | LII  | 190.2 | 12381.0 | 9.1889             | 15.1159            | 17.8052            | 28.6246            |
| 77 | Ir   | LII  | 192.2 | 12820.0 | 8.8716             | 14.5865            | 17.1761            | 27.5591            |
| 78 | Pt   | LII  | 195.1 | 13272.3 | 8.5670             | 14.0790            | 16.5736            | 26.5447            |
| 79 | Au   | LII  | 197   | 13736.1 | 8.2756             | 13.5943            | 15.9987            | 25.5823            |
| 80 | Hg   | LII  | 200.6 | 14215.0 | 7.9950             | 13.1280            | 15.4460            | 24.6617            |
| 81 | Tl   | LII  | 204.4 | 14699.0 | 7.7301             | 12.6884            | 14.9253            | 23.7984            |
| 82 | Pb   | LII  | 207.2 | 15205.3 | 7.4712             | 12.2592            | 14.4174            | 22.9597            |
| 83 | Bi   | LII  | 209   | 15719.0 | 7.2257             | 11.8527            | 13.9365            | 22.1688            |
| 88 | Ra   | LII  | 226   | 18486.0 | 6.1396             | 10.0584            | 11.8176            | 18.7147            |
| 90 | Th   | LII  | 232   | 19683.0 | 5.7650             | 9.4409             | 11.0895            | 17.5383            |
| 92 | U    | LII  | 238   | 20945.0 | 5.4165             | 8.8673             | 10.4136            | 16.4505            |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV   | Si(111)<br>3.13551 | Si(220)<br>1.9201 | Si(311)<br>1.63747 | Si(511)<br>1.04517 |
|----|------|------|-------|--------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 41 | Nb   | LI   | 92.91 | 2710.0 | 46.8497            |                   |                    |                    |
| 42 | Mo   | LI   | 95.94 | 2881.0 | 43.3347            |                   |                    |                    |
| 43 | Tc   | LI   | 99    | 3055.0 | 40.3288            |                   |                    |                    |
| 44 | Ru   | LI   | 101.1 | 3233.0 | 37.7010            |                   |                    |                    |
| 45 | Rh   | LI   | 102.9 | 3417.0 | 35.3529            |                   |                    |                    |
| 46 | Pd   | LI   | 106.4 | 3607.0 | 33.2390            | 63.5208           |                    |                    |
| 47 | Ag   | LI   | 107.9 | 3807.2 | 31.2859            | 57.9979           |                    |                    |
| 48 | Cd   | LI   | 112.4 | 4019.0 | 29.4683            | 53.4500           |                    |                    |
| 49 | In   | LI   | 114.8 | 4237.3 | 27.8137            | 49.6365           | 63.3119            |                    |
| 50 | Sn   | LI   | 118.7 | 4464.8 | 26.2841            | 46.3132           | 57.9882            |                    |
| 51 | Sb   | LI   | 121.8 | 4698.4 | 24.8855            | 43.4067           | 53.6857            |                    |
| 52 | Te   | LI   | 127.6 | 4939.7 | 23.5938            | 40.8140           | 50.0333            |                    |
| 53 | I    | LI   | 126.9 | 5192.0 | 22.3832            | 38.4509           | 46.8173            |                    |
| 54 | Xe   | LI   | 131.3 | 5452.8 | 21.2592            | 36.3063           | 43.9714            |                    |
| 55 | Cs   | LI   | 132.9 | 5721.0 | 20.2177            | 34.3568           | 41.4335            |                    |
| 56 | Ba   | LI   | 137.3 | 5996.0 | 19.2529            | 32.5789           | 39.1535            |                    |
| 57 | La   | LI   | 138.9 | 6268.0 | 18.3868            | 31.0038           | 37.1570            |                    |
| 58 | Ce   | LI   | 140.1 | 6548.0 | 17.5743            | 29.5425           | 35.3221            | 64.9346            |
| 59 | Pr   | LI   | 140.9 | 6834.0 | 16.8164            | 28.1924           | 33.6403            | 60.2174            |
| 60 | Nd   | LI   | 144.2 | 7129.4 | 16.1002            | 26.9273           | 32.0746            | 56.3001            |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV    | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 61 | Pm   | LI   | 145   | 7436.0  | 15.4195            | 25.7336            | 30.6058            | 52.9065            |
| 62 | Sm   | LI   | 150.4 | 7747.8  | 14.7845            | 24.6273            | 29.2512            | 49.9561            |
| 63 | Eu   | LI   | 152.0 | 8060.7  | 14.1983            | 23.6118            | 28.0129            | 47.3778            |
| 64 | Gd   | LI   | 157.3 | 8386.4  | 13.6360            | 22.6426            | 26.8355            | 45.0122            |
| 65 | Tb   | LI   | 158.9 | 8716.7  | 13.1099            | 21.7399            | 25.7423            | 42.8794            |
| 66 | Dy   | LI   | 162.5 | 9054.8  | 12.6121            | 20.8893            | 24.7151            | 40.9234            |
| 67 | Ho   | LI   | 164.9 | 9399.4  | 12.1426            | 20.0897            | 23.7520            | 39.1265            |
| 68 | Er   | LI   | 167.3 | 9757.4  | 11.6906            | 19.3227            | 22.8301            | 37.4365            |
| 69 | Tm   | LI   | 168.9 | 10120.6 | 11.2655            | 18.6033            | 21.9672            | 35.8783            |
| 70 | Yb   | LI   | 173.0 | 10490.1 | 10.8638            | 17.9253            | 21.1555            | 34.4317            |
| 71 | Lu   | LI   | 175.0 | 10874.0 | 10.4758            | 17.2722            | 20.3747            | 33.0562            |
| 72 | Hf   | LI   | 178.5 | 11274.0 | 10.1002            | 16.6412            | 19.6216            | 31.7429            |
| 73 | Ta   | LI   | 180.9 | 11682.0 | 9.7439             | 16.0440            | 18.9097            | 30.5130            |
| 74 | W    | LI   | 183.9 | 12099.6 | 9.4045             | 15.4761            | 18.2336            | 29.3544            |
| 75 | Re   | LI   | 186.2 | 12530.0 | 9.0787             | 14.9319            | 17.5865            | 28.2534            |
| 76 | Os   | LI   | 190.2 | 12972.0 | 8.7668             | 14.4119            | 16.9687            | 27.2093            |
| 77 | Ir   | LI   | 192.2 | 13423.0 | 8.4701             | 13.9177            | 16.3822            | 26.2238            |
| 78 | Pt   | LI   | 195.1 | 13883.0 | 8.1875             | 13.4478            | 15.8249            | 25.2924            |
| 79 | Au   | LI   | 197   | 14353.7 | 7.9172             | 12.9989            | 15.2931            | 24.4077            |
| 80 | Hg   | LI   | 200.6 | 14842.0 | 7.6552             | 12.5641            | 14.7782            | 23.5552            |
| 81 | Tl   | LI   | 204.4 | 15353.0 | 7.3989             | 12.1395            | 14.2757            | 22.7264            |
| 82 | Pb   | LI   | 207.2 | 15855.0 | 7.1634             | 11.7495            | 13.8146            | 21.9686            |
| 83 | Bi   | LI   | 209   | 16376.0 | 6.9344             | 11.3707            | 13.3668            | 21.2352            |
| 88 | Ra   | LI   | 226   | 19236.0 | 5.8994             | 9.6624             | 11.3506            | 17.9596            |
| 90 | Th   | LI   | 232   | 20464.0 | 5.5442             | 9.0775             | 10.6612            | 16.8485            |
| 92 | U    | LI   | 238   | 21771.0 | 5.2104             | 8.5284             | 10.0144            | 15.8096            |

表 5.2 主な吸収端に関する Bragg 角の計算値 (従来の格子定数  $a = 5.4310196 \text{ \AA}$  から計算)

| Z  | atom | edge | M     | E/eV    | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 15 | P    | K    | 30.97 | 2143.5  | 67.2721            |                    |                    |                    |
| 16 | S    | K    | 32.07 | 2470.5  | 53.1555            |                    |                    |                    |
| 17 | Cl   | K    | 35.45 | 2819.6  | 44.5220            |                    |                    |                    |
| 18 | Ar   | K    | 39.95 | 3202.9  | 38.1171            |                    |                    |                    |
| 19 | K    | K    | 39.10 | 3607.8  | 33.2296            | 63.4917            |                    |                    |
| 20 | Ca   | K    | 40.08 | 4038.1  | 29.3143            | 53.0836            | 69.6385            |                    |
| 21 | Sc   | K    | 44.96 | 4489.0  | 26.1308            | 45.9889            | 57.4953            |                    |
| 22 | Ti   | K    | 47.88 | 4964.5  | 23.4681            | 40.5657            | 49.6914            |                    |
| 23 | V    | K    | 50.94 | 5463.9  | 21.2132            | 36.2195            | 43.8579            |                    |
| 24 | Cr   | K    | 52.00 | 5988.8  | 19.2764            | 32.6218            | 39.2085            | 82.0451            |
| 25 | Mn   | K    | 54.94 | 6537.6  | 17.6026            | 29.5931            | 35.3858            | 65.1267            |
| 26 | Fe   | K    | 55.85 | 7111.2  | 16.1421            | 27.0009            | 32.1657            | 56.5181            |
| 27 | Co   | K    | 58.93 | 7709.5  | 14.8592            | 24.7570            | 29.4099            | 50.2940            |
| 28 | Ni   | K    | 58.69 | 8331.7  | 13.7268            | 22.7989            | 27.0253            | 45.3881            |
| 29 | Cu   | K    | 63.55 | 8980.3  | 12.7181            | 21.0701            | 24.9335            | 41.3353            |
| 30 | Zn   | K    | 65.39 | 9660.7  | 11.8090            | 19.5233            | 23.0712            | 37.8755            |
| 31 | Ga   | K    | 69.72 | 10368.2 | 10.9927            | 18.1428            | 21.4158            | 34.8936            |
| 32 | Ge   | K    | 72.61 | 11103.6 | 10.2565            | 16.9036            | 19.9348            | 32.2874            |
| 33 | As   | K    | 74.92 | 11865.0 | 9.5919             | 15.7895            | 18.6068            | 29.9926            |
| 34 | Se   | K    | 78.96 | 12654.5 | 8.9883             | 14.7811            | 17.4075            | 27.9500            |
| 35 | Br   | K    | 79.90 | 13470.0 | 8.4401             | 13.8678            | 16.3231            | 26.1246            |
| 36 | Kr   | K    | 83.80 | 14324.4 | 7.9333             | 13.0255            | 15.3247            | 24.4602            |
| 37 | Rb   | K    | 85.47 | 15202.3 | 7.4725             | 12.2613            | 14.4199            | 22.9638            |
| 38 | Sr   | K    | 87.62 | 16107.0 | 7.0506             | 11.5628            | 13.5940            | 21.6068            |
| 39 | Y    | K    | 88.91 | 17038.0 | 6.6635             | 10.9230            | 12.8381            | 20.3720            |
| 40 | Zr   | K    | 91.22 | 17998.9 | 6.3063             | 10.3332            | 12.1419            | 19.2402            |
| 41 | Nb   | K    | 92.91 | 18986.9 | 5.9769             | 9.7901             | 11.5012            | 18.2029            |
| 42 | Mo   | K    | 95.94 | 20003.9 | 5.6720             | 9.2878             | 10.9092            | 17.2475            |
| 43 | Tc   | K    | 99    | 21047.3 | 5.3900             | 8.8236             | 10.3622            | 16.3678            |
| 44 | Ru   | K    | 101.1 | 22119.3 | 5.1280             | 8.3928             | 9.8549             | 15.5539            |
| 45 | Rh   | K    | 102.9 | 23219.8 | 4.8844             | 7.9924             | 9.3835             | 14.7994            |
| 46 | Pd   | K    | 106.4 | 23348.0 | 4.8575             | 7.9482             | 9.3315             | 14.7163            |
| 47 | Ag   | K    | 107.9 | 25516.5 | 4.4438             | 7.2689             | 8.5323             | 13.4410            |
| 48 | Cd   | K    | 112.4 | 26715.9 | 4.2439             | 6.9409             | 8.1465             | 12.8271            |
| 49 | In   | K    | 114.8 | 27942.0 | 4.0574             | 6.6350             | 7.7868             | 12.2553            |
| 50 | Sn   | K    | 118.7 | 29194.7 | 3.8830             | 6.3491             | 7.4507             | 11.7218            |
| 51 | Sb   | K    | 121.8 | 30486.0 | 3.7183             | 6.0791             | 7.1335             | 11.2187            |
| 52 | Te   | K    | 127.6 | 31811.4 | 3.5632             | 5.8249             | 6.8348             | 10.7456            |
| 53 | I    | K    | 126.9 | 33166.5 | 3.4174             | 5.5862             | 6.5543             | 10.3016            |
| 54 | Xe   | K    | 131.3 | 34590.0 | 3.2766             | 5.3556             | 6.2835             | 9.8733             |
| 55 | Cs   | K    | 132.9 | 35987.0 | 3.1493             | 5.1471             | 6.0386             | 9.4864             |
| 56 | Ba   | K    | 137.3 | 37452.0 | 3.0260             | 4.9453             | 5.8016             | 9.1121             |
| 57 | La   | K    | 138.9 | 38934.0 | 2.9107             | 4.7566             | 5.5800             | 8.7625             |
| 58 | Ce   | K    | 140.1 | 40453.0 | 2.8013             | 4.5776             | 5.3699             | 8.4310             |
| 42 | Mo   | LIII | 95.94 | 2523.4  | 51.5812            |                    |                    |                    |
| 43 | Tc   | LIII | 99    | 2678    | 47.5833            |                    |                    |                    |
| 44 | Ru   | LIII | 101.1 | 2837.7  | 44.1637            |                    |                    |                    |
| 45 | Rh   | LIII | 102.9 | 3002.1  | 41.1900            |                    |                    |                    |
| 46 | Pd   | LIII | 106.4 | 3173.0  | 38.5420            |                    |                    |                    |
| 47 | Ag   | LIII | 107.9 | 3351.0  | 36.1563            | 74.4608            |                    |                    |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV    | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 48 | Cd   | LIII | 112.4 | 3537.6  | 33.9777            | 65.8711            |                    |                    |
| 49 | In   | LIII | 114.8 | 3730.2  | 32.0064            | 59.9406            |                    |                    |
| 50 | Sn   | LIII | 118.7 | 3928.8  | 30.2134            | 55.2609            | 74.4931            |                    |
| 51 | Sb   | LIII | 121.8 | 4132.3  | 28.5836            | 51.3786            | 66.3688            |                    |
| 52 | Te   | LIII | 127.6 | 4341.8  | 27.0877            | 48.0380            | 60.6847            |                    |
| 53 | I    | LIII | 126.9 | 4558.7  | 25.7019            | 45.0894            | 56.1453            |                    |
| 54 | Xe   | LIII | 131.3 | 4782.2  | 24.4199            | 42.4627            | 52.3391            |                    |
| 55 | Cs   | LIII | 132.9 | 5011.3  | 23.2360            | 40.1092            | 49.0647            |                    |
| 56 | Ba   | LIII | 137.3 | 5247.0  | 22.1355            | 37.9742            | 46.1796            |                    |
| 57 | La   | LIII | 138.9 | 5484.0  | 21.1317            | 36.0659            | 43.6565            |                    |
| 58 | Ce   | LIII | 140.1 | 5723.0  | 20.2098            | 34.3419            | 41.4146            |                    |
| 59 | Pr   | LIII | 140.9 | 5963.0  | 19.3631            | 32.7806            | 39.4110            | 84.0774            |
| 60 | Nd   | LIII | 144.2 | 6209.2  | 18.5667            | 31.3293            | 37.5682            | 72.7893            |
| 61 | Pm   | LIII | 145   | 6460.5  | 17.8197            | 29.9822            | 35.8729            | 66.6451            |
| 62 | Sm   | LIII | 150.4 | 6717.2  | 17.1172            | 28.7268            | 34.3048            | 62.0043            |
| 63 | Eu   | LIII | 152.0 | 6980.6  | 16.4526            | 27.5484            | 32.8424            | 58.1752            |
| 64 | Gd   | LIII | 157.3 | 7243.0  | 15.8405            | 26.4708            | 31.5123            | 54.9732            |
| 65 | Tb   | LIII | 158.9 | 7515.3  | 15.2524            | 25.4417            | 30.2480            | 52.1120            |
| 66 | Dy   | LIII | 162.5 | 7789.7  | 14.7027            | 24.4853            | 29.0779            | 49.5888            |
| 67 | Ho   | LIII | 164.9 | 8067.6  | 14.1855            | 23.5896            | 27.9861            | 47.3228            |
| 68 | Er   | LIII | 167.3 | 8357.5  | 13.6836            | 22.7245            | 26.9351            | 45.2091            |
| 69 | Tm   | LIII | 168.9 | 8649.6  | 13.2130            | 21.9165            | 25.9562            | 43.2920            |
| 70 | Yb   | LIII | 173.0 | 8944.1  | 12.7705            | 21.1595            | 25.0413            | 41.5396            |
| 71 | Lu   | LIII | 175.0 | 9249    | 12.3427            | 20.4302            | 24.1620            | 39.8871            |
| 72 | Hf   | LIII | 178.5 | 9557.7  | 11.9381            | 19.7424            | 23.3345            | 38.3574            |
| 73 | Ta   | LIII | 180.9 | 9876.6  | 11.5472            | 19.0798            | 22.5388            | 36.9077            |
| 74 | W    | LIII | 183.9 | 10199.9 | 11.1764            | 18.4528            | 21.7871            | 35.5556            |
| 75 | Re   | LIII | 186.2 | 10530.6 | 10.8212            | 17.8535            | 21.0697            | 34.2796            |
| 76 | Os   | LIII | 190.2 | 10868.3 | 10.4811            | 17.2810            | 20.3854            | 33.0746            |
| 77 | Ir   | LIII | 192.2 | 11212   | 10.1563            | 16.7354            | 19.7341            | 31.9381            |
| 78 | Pt   | LIII | 195.1 | 11562   | 9.8457             | 16.2145            | 19.1131            | 30.8631            |
| 79 | Au   | LIII | 197   | 11921.2 | 9.5463             | 15.7131            | 18.5159            | 29.8368            |
| 80 | Hg   | LIII | 200.6 | 12286   | 9.2603             | 15.2351            | 17.9471            | 28.8657            |
| 81 | Tl   | LIII | 204.4 | 12660   | 8.9844             | 14.7746            | 17.3997            | 27.9368            |
| 82 | Pb   | LIII | 207.2 | 13040.6 | 8.7201             | 14.3340            | 16.8764            | 27.0536            |
| 83 | Bi   | LIII | 209   | 13426   | 8.4679             | 13.9141            | 16.3781            | 26.2167            |
| 88 | Ra   | LIII | 226   | 15444   | 7.3549             | 12.0665            | 14.1895            | 22.5844            |
| 90 | Th   | LIII | 232   | 16299   | 6.9671             | 11.4247            | 13.4308            | 21.3398            |
| 92 | U    | LIII | 238   | 17165   | 6.6140             | 10.8412            | 12.7415            | 20.2147            |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV   | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 42 | Mo   | LII  | 95.94 | 2627.4 | 48.8054            |                    |                    |                    |
| 43 | Tc   | LII  | 99    | 2794.8 | 45.0242            |                    |                    |                    |
| 44 | Ru   | LII  | 101.1 | 2966.3 | 41.7980            |                    |                    |                    |
| 45 | Rh   | LII  | 102.9 | 3144.8 | 38.9524            |                    |                    |                    |
| 46 | Pd   | LII  | 106.4 | 3330.3 | 36.4170            | 75.7978            |                    |                    |
| 47 | Ag   | LII  | 107.9 | 3525.8 | 34.1070            | 66.3028            |                    |                    |
| 48 | Cd   | LII  | 112.4 | 3728.0 | 32.0275            | 59.9991            |                    |                    |
| 49 | In   | LII  | 114.8 | 3939.3 | 30.1245            | 55.0413            | 73.9519            |                    |
| 50 | Sn   | LII  | 118.7 | 4157.3 | 28.3960            | 50.9493            | 65.5933            |                    |
| 51 | Sb   | LII  | 121.8 | 4381.9 | 26.8199            | 47.4581            | 59.7641            |                    |
| 52 | Te   | LII  | 127.6 | 4612.6 | 25.3801            | 44.4217            | 55.1598            |                    |
| 53 | I    | LII  | 126.9 | 4854.0 | 24.0356            | 41.6918            | 51.2542            |                    |
| 54 | Xe   | LII  | 131.3 | 5103.7 | 22.7914            | 39.2409            | 47.8826            |                    |



| Z  | atom | edge | M     | E/eV    | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 55 | Cs   | LII  | 132.9 | 5358.1  | 21.6530            | 37.0526            | 44.9552            |                    |
| 56 | Ba   | LII  | 137.3 | 5623.3  | 20.5842            | 35.0388            | 42.3170            |                    |
| 57 | La   | LII  | 138.9 | 5889.0  | 19.6163            | 33.2455            | 40.0052            |                    |
| 58 | Ce   | LII  | 140.1 | 6161.0  | 18.7173            | 31.6026            | 37.9138            | 74.3009            |
| 59 | Pr   | LII  | 140.9 | 6439.0  | 17.8812            | 30.0926            | 36.0114            | 67.0922            |
| 60 | Nd   | LII  | 144.2 | 6723.4  | 17.1009            | 28.6978            | 34.2688            | 61.9051            |
| 61 | Pm   | LII  | 145   | 7014.0  | 16.3720            | 27.4062            | 32.6664            | 57.7383            |
| 62 | Sm   | LII  | 150.4 | 7313.2  | 15.6846            | 26.1973            | 31.1757            | 54.1960            |
| 63 | Eu   | LII  | 152.0 | 7619.9  | 15.0380            | 25.0681            | 29.7904            | 51.1124            |
| 64 | Gd   | LII  | 157.3 | 7931.0  | 14.4350            | 24.0212            | 28.5118            | 48.4042            |
| 65 | Tb   | LII  | 158.9 | 8252.7  | 13.8609            | 23.0296            | 27.3054            | 45.9468            |
| 66 | Dy   | LII  | 162.5 | 8583.0  | 13.3174            | 22.0955            | 26.1728            | 43.7123            |
| 67 | Ho   | LII  | 164.9 | 8916.4  | 12.8108            | 21.2284            | 25.1245            | 41.6975            |
| 68 | Er   | LII  | 167.3 | 9262.2  | 12.3249            | 20.3998            | 24.1254            | 39.8189            |
| 69 | Tm   | LII  | 168.9 | 9617.1  | 11.8633            | 19.6154            | 23.1819            | 38.0779            |
| 70 | Yb   | LII  | 173.0 | 9976.1  | 11.4305            | 18.8823            | 22.3018            | 36.4797            |
| 71 | Lu   | LII  | 175.0 | 10344.8 | 11.0179            | 18.1852            | 21.4667            | 34.9840            |
| 72 | Hf   | LII  | 178.5 | 10736.2 | 10.6115            | 17.5004            | 20.6476            | 33.5350            |
| 73 | Ta   | LII  | 180.9 | 11132.0 | 10.2301            | 16.8592            | 19.8818            | 32.1951            |
| 74 | W    | LII  | 183.9 | 11538.0 | 9.8664             | 16.2492            | 19.1544            | 30.9343            |
| 75 | Re   | LII  | 186.2 | 11954.0 | 9.5198             | 15.6689            | 18.4632            | 29.7467            |
| 76 | Os   | LII  | 190.2 | 12381.0 | 9.1886             | 15.1154            | 17.8047            | 28.6237            |
| 77 | Ir   | LII  | 192.2 | 12820.0 | 8.8714             | 14.5861            | 17.1757            | 27.5582            |
| 78 | Pt   | LII  | 195.1 | 13272.3 | 8.5667             | 14.0786            | 16.5732            | 26.5439            |
| 79 | Au   | LII  | 197   | 13736.1 | 8.2754             | 13.5939            | 15.9983            | 25.5815            |
| 80 | Hg   | LII  | 200.6 | 14215.0 | 7.9948             | 13.1276            | 15.4456            | 24.6609            |
| 81 | Tl   | LII  | 204.4 | 14699.0 | 7.7299             | 12.6880            | 14.9250            | 23.7977            |
| 82 | Pb   | LII  | 207.2 | 15205.3 | 7.4710             | 12.2588            | 14.4170            | 22.9590            |
| 83 | Bi   | LII  | 209   | 15719.0 | 7.2255             | 11.8523            | 13.9362            | 22.1681            |
| 88 | Ra   | LII  | 226   | 18486.0 | 6.1395             | 10.0581            | 11.8173            | 18.7141            |
| 90 | Th   | LII  | 232   | 19683.0 | 5.7648             | 9.4406             | 11.0892            | 17.5378            |
| 92 | U    | LII  | 238   | 20945.0 | 5.4164             | 8.8671             | 10.4134            | 16.4500            |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV   | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 41 | Nb   | LI   | 92.91 | 2710.0 | 46.8480            |                    |                    |                    |
| 42 | Mo   | LI   | 95.94 | 2881.0 | 43.3332            |                    |                    |                    |
| 43 | Tc   | LI   | 99    | 3055.0 | 40.3274            |                    |                    |                    |
| 44 | Ru   | LI   | 101.1 | 3233.0 | 37.6998            |                    |                    |                    |
| 45 | Rh   | LI   | 102.9 | 3417.0 | 35.3517            |                    |                    |                    |
| 46 | Pd   | LI   | 106.4 | 3607.0 | 33.2379            | 63.5172            |                    |                    |
| 47 | Ag   | LI   | 107.9 | 3807.2 | 31.2849            | 57.9950            |                    |                    |
| 48 | Cd   | LI   | 112.4 | 4019.0 | 29.4674            | 53.4476            |                    |                    |
| 49 | In   | LI   | 114.8 | 4237.3 | 27.8128            | 49.6344            | 63.3091            |                    |
| 50 | Sn   | LI   | 118.7 | 4464.8 | 26.2833            | 46.3113            | 57.9859            |                    |
| 51 | Sb   | LI   | 121.8 | 4698.4 | 24.8847            | 43.4050            | 53.6838            |                    |
| 52 | Te   | LI   | 127.6 | 4939.7 | 23.5931            | 40.8124            | 50.0317            |                    |
| 53 | I    | LI   | 126.9 | 5192.0 | 22.3826            | 38.4495            | 46.8158            |                    |
| 54 | Xe   | LI   | 131.3 | 5452.8 | 21.2585            | 36.3050            | 43.9701            |                    |
| 55 | Cs   | LI   | 132.9 | 5721.0 | 20.2171            | 34.3555            | 41.4323            |                    |
| 56 | Ba   | LI   | 137.3 | 5996.0 | 19.2523            | 32.5778            | 39.1524            |                    |
| 57 | La   | LI   | 138.9 | 6268.0 | 18.3862            | 31.0027            | 37.1559            |                    |
| 58 | Ce   | LI   | 140.1 | 6548.0 | 17.5737            | 29.5415            | 35.3212            | 64.9311            |
| 59 | Pr   | LI   | 140.9 | 6834.0 | 16.8159            | 28.1914            | 33.6393            | 60.2145            |
| 60 | Nd   | LI   | 144.2 | 7129.4 | 16.0997            | 26.9264            | 32.0737            | 56.2976            |

| Z  | atom | edge | M     | E/eV    | Si(111)<br>3.13560 | Si(220)<br>1.92016 | Si(311)<br>1.63751 | Si(511)<br>1.04520 |
|----|------|------|-------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 61 | Pm   | LI   | 145   | 7436.0  | 15.4190            | 25.7327            | 30.6049            | 52.9043            |
| 62 | Sm   | LI   | 150.4 | 7747.8  | 14.7840            | 24.6265            | 29.2504            | 49.9541            |
| 63 | Eu   | LI   | 152.0 | 8060.7  | 14.1979            | 23.6110            | 28.0122            | 47.3760            |
| 64 | Gd   | LI   | 157.3 | 8386.4  | 13.6356            | 22.6419            | 26.8348            | 45.0105            |
| 65 | Tb   | LI   | 158.9 | 8716.7  | 13.1095            | 21.7392            | 25.7416            | 42.8779            |
| 66 | Dy   | LI   | 162.5 | 9054.8  | 12.6118            | 20.8886            | 24.7145            | 40.9220            |
| 67 | Ho   | LI   | 164.9 | 9399.4  | 12.1422            | 20.0891            | 23.7514            | 39.1251            |
| 68 | Er   | LI   | 167.3 | 9757.4  | 11.6903            | 19.3221            | 22.8296            | 37.4352            |
| 69 | Tm   | LI   | 168.9 | 10120.6 | 11.2652            | 18.6027            | 21.9667            | 35.8772            |
| 70 | Yb   | LI   | 173.0 | 10490.1 | 10.8634            | 17.9247            | 21.1549            | 34.4305            |
| 71 | Lu   | LI   | 175.0 | 10874.0 | 10.4755            | 17.2716            | 20.3742            | 33.0551            |
| 72 | Hf   | LI   | 178.5 | 11274.0 | 10.0999            | 16.6406            | 19.6211            | 31.7418            |
| 73 | Ta   | LI   | 180.9 | 11682.0 | 9.7436             | 16.0435            | 18.9092            | 30.5120            |
| 74 | W    | LI   | 183.9 | 12099.6 | 9.4042             | 15.4756            | 18.2332            | 29.3534            |
| 75 | Re   | LI   | 186.2 | 12530.0 | 9.0784             | 14.9314            | 17.5860            | 28.2525            |
| 76 | Os   | LI   | 190.2 | 12972.0 | 8.7666             | 14.4114            | 16.9683            | 27.2084            |
| 77 | Ir   | LI   | 192.2 | 13423.0 | 8.4698             | 13.9173            | 16.3818            | 26.2230            |
| 78 | Pt   | LI   | 195.1 | 13883.0 | 8.1872             | 13.4473            | 15.8245            | 25.2916            |
| 79 | Au   | LI   | 197   | 14353.7 | 7.9170             | 12.9985            | 15.2927            | 24.4070            |
| 80 | Hg   | LI   | 200.6 | 14842.0 | 7.6549             | 12.5637            | 14.7779            | 23.5545            |
| 81 | Tl   | LI   | 204.4 | 15353.0 | 7.3987             | 12.1391            | 14.2754            | 22.7257            |
| 82 | Pb   | LI   | 207.2 | 15855.0 | 7.1632             | 11.7492            | 13.8143            | 21.9680            |
| 83 | Bi   | LI   | 209   | 16376.0 | 6.9342             | 11.3703            | 13.3665            | 21.2346            |
| 88 | Ra   | LI   | 226   | 19236.0 | 5.8992             | 9.6621             | 11.3503            | 17.9590            |
| 90 | Th   | LI   | 232   | 20464.0 | 5.5441             | 9.0772             | 10.6610            | 16.8480            |
| 92 | U    | LI   | 238   | 21771.0 | 5.2103             | 8.5281             | 10.0141            | 15.8092            |

## 5.2 蛍光X線のエネルギー

蛍光 XAFS 用電離箱を用いて蛍光 XAFS スペクトルを測定する時には散乱 X 線を除くためにフィルターを用いることが多い。適切なフィルターを選択するためには蛍光 X 線のエネルギーを知っておく必要がある。ここには名古屋大学工学部の田淵雅夫氏の提供された表を掲載する。

この他に、桜井健次氏からの情報として、下記サイトにも情報が掲載されている。

<http://xray.uu.se/hypertext/XREmission.html>

表 5.2.1 蛍光 X 線と吸収端のエネルギー (名古屋大学工学部 田淵雅夫氏提供のデータを編集)

| atom | Z  | 蛍光 X 線       |              |           |              |              |             | 吸収端         |       |      |      |      |
|------|----|--------------|--------------|-----------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------|------|------|------|
|      |    | K $\alpha$ 2 | K $\alpha$ 1 | K $\beta$ | L $\alpha$ 2 | L $\alpha$ 1 | L $\beta$ 1 | L $\beta$ 2 | K     | LIII | LII  | LI   |
| F    | 9  | 676.8        |              |           |              |              |             |             | 692   |      |      |      |
| Ne   | 10 | 848.6        |              | 857.9     |              |              |             |             | 874   |      |      |      |
| Na   | 11 | 1041         |              | 1071.1    |              |              |             |             | 1080  |      |      |      |
| Mg   | 12 | 1253.6       |              | 1302.2    |              |              |             |             | 1303  | 50   |      |      |
| Al   | 13 | 1486.3       | 1486.7       | 1557.4    |              |              |             |             | 1559  | 72   |      |      |
| Si   | 14 | 1739.4       | 1740         | 1835.9    |              |              |             |             | 1838  | 98   |      |      |
| P    | 15 | 2012.7       | 2013.7       | 2139      |              |              |             |             | 2143  | 128  |      |      |
| S    | 16 | 2306.6       | 2307.8       | 2464      |              |              |             |             | 2471  | 162  | 163  | 193  |
| Cl   | 17 | 2620.8       | 2622.4       | 2815.6    |              |              |             |             | 2820  | 201  | 202  | 238  |
| Ar   | 18 | 2955.6       | 2957.7       | 3190.5    |              |              |             |             | 3203  | 244  | 246  | 287  |
| K    | 19 | 3311.1       | 3313.8       | 3589.6    |              |              |             |             | 3608  | 292  | 295  | 341  |
| Ca   | 20 | 3688.1       | 3691.7       | 4012.7    |              |              |             |             | 4038  | 346  | 350  | 399  |
| Sc   | 21 | 4086.1       | 4090.6       | 4460.5    |              |              |             |             | 4497  | 407  | 411  | 462  |
| Ti   | 22 | 4504.9       | 4510.8       | 4931.8    |              |              |             |             | 4965  | 456  | 462  | 530  |
| V    | 23 | 4944.6       | 4952.2       | 5427.3    |              |              |             |             | 5465  | 515  | 523  | 604  |
| Cr   | 24 | 5405.5       | 5414.7       | 5946.7    |              |              |             |             | 5989  | 574  | 584  | 679  |
| Mn   | 25 | 5887.7       | 5898.8       | 6490.5    |              |              |             |             | 6539  | 644  | 656  | 762  |
| Fe   | 26 | 6390.8       | 6403.8       | 7058      |              |              |             |             | 7113  | 709  | 722  | 849  |
| Co   | 27 | 6915.3       | 6930.3       | 7649.4    |              |              |             |             | 7710  | 783  | 798  | 929  |
| Ni   | 28 | 7460.9       | 7478.2       | 8264.7    |              |              |             |             | 8332  | 858  | 877  | 1011 |
| Cu   | 29 | 8027.8       | 8047.8       | 8905.3    |              |              |             |             | 8984  | 935  | 954  | 1100 |
| Zn   | 30 | 8615.8       | 8638.9       | 9572      |              |              |             |             | 9663  | 1024 | 1047 | 1200 |
| Ga   | 31 | 9224.8       | 9251.7       | 10264.2   |              |              |             |             | 10375 | 1142 | 1168 | 1300 |
| Ge   | 32 | 9855.3       | 9886.4       | 10982.1   |              |              |             |             | 11109 | 1212 | 1244 | 1413 |
| As   | 33 | 10508        | 10543.7      | 11726.2   |              |              |             |             | 11875 | 1322 | 1358 | 1529 |
| Se   | 34 | 11181.4      | 11222.4      | 12495.9   |              |              |             |             | 12664 | 1431 | 1472 | 1660 |
| Br   | 35 | 11877.6      | 11924.2      | 13291.4   |              |              |             |             | 13478 | 1552 | 1599 | 1790 |
| Kr   | 36 | 12598        | 12649        | 14112     |              |              |             |             | 14325 | 1670 | 1730 | 1920 |
| Rb   | 37 | 13335.8      | 13395.3      | 14961.3   |              |              |             |             | 15203 | 1803 | 1863 | 2064 |
| Sr   | 38 | 14097.9      | 14165        | 15835.7   |              |              |             |             | 16108 | 1937 | 2004 | 2212 |
| Y    | 39 | 14882.9      | 14958.4      | 16737.8   |              |              |             |             | 17040 | 2096 | 2171 | 2387 |
| Zr   | 40 | 15690.9      | 15775.1      | 17667.8   | 2039.9       | 2042.4       | 2124.4      | 2219.4      | 17999 | 2223 | 2308 | 2533 |
| Nb   | 41 | 16521        | 16615.1      | 18622.5   | 2163         | 2165.9       | 2257.4      | 2367        | 18989 | 2371 | 2467 | 2700 |
| Mo   | 42 | 17374.3      | 17479.3      | 19608.3   | 2289.9       | 2293.2       | 2394.8      | 2518.3      | 20003 | 2542 | 2630 | 2869 |
| Tc   | 43 | 18250.8      | 18367.1      | 20619     |              | 2424.0       | 2536.8      |             | 21053 | 2679 | 2800 | 3050 |
| Ru   | 44 | 19150.4      | 19279.2      | 21656.8   | 2554.3       | 2558.6       | 2683.2      | 2836        | 22120 | 2838 | 2969 | 3228 |
| Rh   | 45 | 20073.7      | 20216.1      | 22723.6   | 2692.1       | 2696.7       | 2834.4      | 3001.3      | 23226 | 2994 | 3140 | 3405 |
| Pd   | 46 | 21020.1      | 21177.1      | 23818.7   | 2833.3       | 2838.6       | 2990.2      | 3171.8      | 24353 | 3180 | 3339 | 3615 |
| Ag   | 47 | 21990.3      | 22162.9      | 24942.4   | 2978.2       | 2984.3       | 3150.9      | 3347.8      | 25521 | 3374 | 3548 | 3829 |
| Cd   | 48 | 22984.1      | 23173.6      | 26095.5   | 3126.9       | 3133.7       | 3316.6      | 3528.1      | 26714 | 3540 | 3732 | 4020 |
| In   | 49 | 24002        | 24209.7      | 27275.9   | 3279.3       | 3286.9       | 3487.2      | 3713.8      | 27923 | 3731 | 3930 | 4227 |
| Sn   | 50 | 25044        | 25271.3      | 28486     | 3435.4       | 3444         | 3662.8      | 3904.9      | 29192 | 3910 | 4140 | 4446 |
| Sb   | 51 | 26110.8      | 26359.1      | 29725.6   | 3595.3       | 3604.7       | 3843.6      | 4100.8      | 30492 | 4136 | 4392 | 4709 |
| Te   | 52 | 27201.7      | 27472.3      | 30995.7   | 3758.8       | 3769.6       | 4029.6      | 4301.7      | 31814 | 4346 | 4622 | 5954 |
| I    | 53 | 28317.2      | 28612        | 32294.7   | 3269         | 3937.7       | 4220.7      | 4507.5      | 33167 | 4558 | 4856 | 5188 |
| Xe   | 54 | 29458        | 29779        | 33624     | 4097         | 4109.9       | 4417        | 4719        | 34583 | 4779 | 5101 | 5451 |
| Cs   | 55 | 30625.1      | 30972.8      | 34986.9   | 4272.2       | 4286.5       | 4619.8      | 4935.9      | 35968 | 5013 | 5361 | 5707 |
| Ba   | 56 | 31817.1      | 32193.6      | 36378.2   | 4450.9       | 4466.3       | 4827.5      | 5156.5      | 37411 | 5249 | 5630 | 5951 |
| La   | 57 | 33034.1      | 33441.8      | 37801     | 4634.2       | 4651         | 5042.1      | 5383.5      | 38938 | 5489 | 5903 | 6265 |
| Ce   | 58 | 34278.9      | 34719.7      | 39257.3   | 4823.5       | 4840.2       | 5262.2      | 5613.4      | 40450 | 5727 | 6170 | 6557 |
| Pr   | 59 | 35550.2      | 36026.3      | 40748.2   | 5013.5       | 5033.7       | 5488.9      | 5850        | 41999 | 5966 | 6447 | 6838 |
| Nd   | 60 | 36847.4      | 37361        | 42271.3   | 5207.7       | 5230.4       | 5721.6      | 6089.4      | 43578 | 6214 | 6729 | 7135 |
| Pm   | 61 | 38171.2      | 38724.7      | 43826     | 5407.8       | 5432.5       | 5961        | 6339        | 45199 | 6458 | 7021 | 7431 |
| Sm   | 62 | 39522.4      | 40118.1      | 45413     | 5608.4       | 5636.1       | 6205.1      | 6587        | 46856 | 6719 | 7317 | 7743 |
| Eu   | 63 | 40901.9      | 41542.2      | 47037.9   | 5816.6       | 5845.7       | 6456.4      | 6843.2      | 48524 | 6982 | 7625 | 8060 |
| Gd   | 64 | 42308.9      | 42996.2      | 48697     | 6025         | 6057.2       | 6713.2      | 7102.8      | 50235 | 7249 | 7943 | 8384 |
| Tb   | 65 | 43744.1      | 44481.6      | 50382     | 6238         | 6272.8       | 6978        | 7366.7      | 52005 | 7518 | 8259 | 8714 |
| Dy   | 66 | 45207.8      | 45998.4      | 52119     | 6457.7       | 6495.2       | 7247.7      | 7635.7      | 53787 | 7793 | 8588 | 9054 |
| Ho   | 67 | 46699.7      | 47546.7      | 53877     | 6679.5       | 6719.8       | 7525.3      | 7911        | 55621 | 8072 | 8919 | 9397 |
| Er   | 68 | 48221.1      | 49127.7      | 55681     | 6905         | 6948.7       | 7810.9      | 8189        | 57478 | 8360 | 9572 | 9755 |

| atom | Z  | 蛍光 X 線       |              |           |              |              |             |             | 吸収端    |       |       |       |
|------|----|--------------|--------------|-----------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------|-------|-------|-------|
|      |    | K $\alpha$ 2 | K $\alpha$ 1 | K $\beta$ | L $\alpha$ 2 | L $\alpha$ 1 | L $\beta$ 1 | L $\beta$ 2 | K      | LIII  | LII   | LI    |
| Tm   | 69 | 49772.6      | 50741.6      | 57517     | 7133.1       | 7179.9       | 8101        | 8468        | 59349  | 8658  | 9621  | 10103 |
| Yb   | 70 | 51354        | 52388.9      | 59370     | 7367.3       | 7415.6       | 8401.8      | 8758.8      | 61316  | 8947  | 9986  | 10494 |
| Lu   | 71 | 52965        | 54069.8      | 61283     | 7604.9       | 7655.5       | 8709        | 9048.9      | 63320  | 9246  | 10353 | 10874 |
| Hf   | 72 | 54611.4      | 55790.2      | 63234     | 7844.6       | 7899         | 9022.7      | 9347.3      | 65321  | 9565  | 10752 | 11285 |
| Ta   | 73 | 56227        | 57352        | 65223     | 8087.9       | 8146.1       | 9343.1      | 9651.8      | 67417  | 9880  | 11143 | 11687 |
| W    | 74 | 57981.7      | 59318.2      | 67244.3   | 8335.2       | 8397.6       | 9672.4      | 9961.5      | 69496  | 10197 | 11539 | 12096 |
| Re   | 75 | 59717.7      | 61140.3      | 69310     | 8586.2       | 8652.5       | 10010       | 10275.2     | 71623  | 10528 | 11961 | 12522 |
| Os   | 76 | 61486.7      | 63000.5      | 71413     | 8841         | 8911.7       | 10355.3     | 10598.5     | 73886  | 10858 | 12382 | 12973 |
| Ir   | 77 | 63286.7      | 64895.6      | 73560.8   | 9099.5       | 9175.1       | 10708.3     | 10920.3     | 76108  | 11205 | 12821 | 13413 |
| Pt   | 78 | 65122        | 66832        | 75748     | 9361.8       | 9442.3       | 11070.7     | 11250.5     | 78369  | 11549 | 13263 | 13866 |
| Au   | 79 | 66989.5      | 68803.7      | 77984     | 9628         | 9713.3       | 11442.3     | 11584.7     | 80821  | 11913 | 13733 | 14353 |
| Hg   | 80 | 68895        | 70819        | 80253     | 9897.6       | 9988.8       | 11822.6     | 11924.1     | 83097  | 12278 | 14122 | 14843 |
| Tl   | 81 | 70831.9      | 72871.5      | 82576     | 10172.8      | 10268.5      | 12213.3     | 12271.5     | 85681  | 12650 | 14697 | 15346 |
| Pb   | 82 | 72804.2      | 74969.4      | 84936     | 10449.5      | 10551.5      | 12613.7     | 12622.6     | 88054  | 13030 | 15203 | 15864 |
| Bi   | 83 | 74814.8      | 77107.9      | 87343     | 10730.9      | 10838.8      | 13023.5     | 12979.9     | 90562  | 13404 | 15712 | 16389 |
| Po   | 84 | 76862        | 79290        | 89800     | 11015.8      | 11130.8      | 13447       | 13340.4     | 93148  | 13807 | 16232 | 16933 |
| At   | 85 | 78950        | 81520        | 92300     | 11304.8      | 11426.8      | 13876       | 0           | 95737  | 14207 | 16784 | 17482 |
| Rn   | 86 | 81070        | 83780        | 94870     | 11597.9      | 11727        | 14316       | 14080       | 98475  | 14606 | 17333 | 18052 |
| Fr   | 87 | 83230        | 86100        | 97470     | 11895        | 12031.3      | 14770       | 14450       | 101126 | 15016 | 17893 | 18632 |
| Ra   | 88 | 85430        | 88470        | 100130    | 12196.2      | 12339.7      | 15235.8     | 14841.4     | 103923 | 15437 | 18474 | 19234 |
| Ac   | 89 | 87670        | 90884        | 102850    | 12500.8      | 12652        | 15713       | 0           | 106695 | 15856 | 19074 | 19843 |
| Th   | 90 | 89953        | 93350        | 105609    | 12809.6      | 12968.7      | 16202.2     | 15623.7     | 109814 | 16274 | 19676 | 20455 |
| Pa   | 91 | 92287        | 95868        | 108427    | 13122.2      | 13290.7      | 16702       | 16024       | 112403 | 16716 | 20305 | 21103 |
| U    | 92 | 94665        | 98439        | 111300    | 13438.8      | 13614.7      | 17220       | 16428.3     | 115009 | 17158 | 20946 | 21762 |

### 5.3 蛍光XAFS用フィルターの例

蛍光 XAFS 実験で散乱 X 線を抑制するために用いるフィルターの例を表 5.3.1 に示す。大面積のフィルターの製作法は J. Wong, *Nucl. Instrum. methods*, **224**, 303 (1984)にある。PF が所有していないフィルターを必要とする場合は、必要とする方が製作して、他のユーザーのために提供して下さることを期待する。

表 5.3.1. 蛍光 XAFS 用散乱線抑制フィルターの候補

| target elements | $E(K\text{-edge})/eV$ | $E(K\alpha)/eV$ | candidates of filters               |
|-----------------|-----------------------|-----------------|-------------------------------------|
| K               | 3607.8                | 3313.8          |                                     |
| Ca              | 4038.1                | 3691.7          |                                     |
| Sc              | 4489                  | 4090.6          |                                     |
| Ti              | 4964.5                | 4510.8          |                                     |
| V               | 5463.9                | 4952.2          | Ti                                  |
| Cr              | 5988.5                | 5414.7          | V                                   |
| Mn              | 6537.6                | 5898.8          | Cr                                  |
| Fe              | 7111.2                | 6403.8          | Mn                                  |
| Co              | 7709.5                | 6930.3          | Fe                                  |
| Ni              | 8331.7                | 7478.2          | Co                                  |
| Cu              | 8980.3                | 8047.8          | Ni                                  |
| Zn              | 9660.7                | 8638.9          | Cu                                  |
| Ga              | 10368.2               | 9251.7          | Zn                                  |
| Ge              | 11103.6               | 9886.4          | Ga                                  |
| As              | 11865                 | 10543.7         | Ge                                  |
| Se              | 12654.5               | 11222.4         | As                                  |
| Br              | 13470                 | 11924.2         | Se                                  |
| Kr              | 14324.4               | 12649           | Se, Br <sup>#1</sup>                |
| Rb              | 15202.3               | 13395.3         | Br <sup>#1</sup> , Kr <sup>#3</sup> |
| Sr              | 16107                 | 14165.0         | Kr <sup>#3</sup> , Rb <sup>#3</sup> |
| Y               | 17038                 | 14958.4         | Rb <sup>#3</sup> , Sr <sup>#3</sup> |
| Zr              | 17998.9               | 15775.1         | Sr <sup>#3</sup> , Y <sup>#3</sup>  |
| Nb              | 18986.9               | 16615.1         | Y <sup>#3</sup> , Zr <sup>#3</sup>  |
| Mo              | 20003.9               | 17479.3         | Zr <sup>#3</sup> , Nb <sup>#3</sup> |

|    |         |         |  |
|----|---------|---------|--|
| Tc | 21047.3 | 18367.1 | Nb <sup>#3</sup> , Mo <sup>#2</sup>                    |
| Ru | 22119.3 | 19279.2 | Mo <sup>#2</sup> , Tc <sup>#3</sup>                    |
| Rh | 23219.8 | 20216.1 | Tc <sup>#3</sup> , Ru <sup>#1</sup>                    |
| Pd | 24348   | 21177.1 | Ru <sup>#1</sup> , Rh <sup>#3</sup>                    |
| Ag | 25516.5 | 22162.9 | Rh <sup>#3</sup> , Pd <sup>#3</sup>                    |
| Cd | 26715.9 | 23173.6 | Rh <sup>#3</sup> , Pd <sup>#3</sup> , Ag <sup>#3</sup> |
| In | 27942.0 | 24209.7 | Pd <sup>#3</sup> , Ag <sup>#3</sup> , Cd <sup>#3</sup> |
| Sn | 29194.7 | 25271.3 | Ag <sup>#3</sup> , Cd <sup>#3</sup> , In <sup>#3</sup> |
| Sb | 30486.0 | 26359.1 | Cd <sup>#3</sup> , In <sup>#3</sup> , Sn <sup>#3</sup> |
| Te | 31811.4 | 27201.7 | In <sup>#3</sup> , Sn <sup>#3</sup> , Sb <sup>#3</sup> |

#1: BL-9A のみ、#2:BL-12C のみ、#3:PF にはない。

## 第6節 検出器用ガスの選択

電離箱の構造については第一部 7.2 節に記した。7.2 節に記した様に選択するガスの種類によって動作条件が異なってくる。また第二部 2.1 節に記した光子統計の議論からは  $I_0$  での検出効率が 0.245 で最高の S/N 比を与えることが分かる。これらに注意して正しく電離箱を使用することは試料の調製と共に XAFS 実験データの質を決めるものとなる。

### 6.1 バックグラウンド吸収係数

放射光を用いて XAFS を測定する場合、通常絶対的な吸収係数ではなく見かけの吸収係数を以下の式を用いて求めている。

$$\mu t = \ln(I_0/I)$$

これは更に詳しく見ると、増幅器の利得(G)、 $I_0$ 用イオンチェンバーのガスの吸収係数( $\mu_F$ )、試料の吸収係数( $\mu_s$ )、I 用イオンチェンバーのガスの吸収係数( $\mu_R$ ) 及びそれらの長さ(長さ) (f,s,r) を用いて以下の様に表される。<sup>4)</sup>

$$\begin{aligned} \ln(i_0/i) &= \ln(G_F/G_R) + \ln\{1-\exp[-\mu_F(f)]\} - \ln\{1-\exp[-\mu_R(r)]\} \\ &\quad + \mu_F(f) + \mu_s(s) \\ &= \text{background} + \mu_s(s) \end{aligned}$$

但しここではこれら以外の物質(空気等)による吸収は無視した。また電離箱の内部構造も無視した。此の式からも分かる様に観測された  $\mu t$  を Victoreen 式を用いてフィットする事には何ら根拠がない。また  $I_0$ 用電離箱及び I 用電離箱に用いたガスの種類、各々の電離箱の長さ、各々の電流増幅器の利得を考えずに見かけの  $\mu t$  の値について議論しても意味のないことである。第 2、3 節で吸収係数を 4 以下とする様に記したがそこで用いた  $\mu t$  はここでの  $\mu_s(s)$  に相当することに注意する必要がある。見かけの  $\ln(i_0/i)$  から試料の  $\mu t \{ \mu_s(s) \}$  を求めるためにはバックグラウンドを知っておく必要がある。

### 6.2 検出効率

種々のガスを用いたときの計算上の検出効率を表 6.2.1 ~ 6.2.10 に示す。ただしここに示したガスが全て利用できるわけではない。利用できるガスについては第 1 部 6.2.2 節参照。表の見方は以下の通り。

| $N_2$ |       | ガスの種類                |
|-------|-------|----------------------|
| 4000. | 0.709 | 4000eV の X 線に対する検出効率 |
|       | 0.206 | 基本波と二次波の検出効率の比       |
|       | 0.065 | 基本波と三次波の検出効率の比       |
|       | 0.028 | 基本波と四次波の検出効率の比       |

X 線光子のエネルギー(eV 単位)

先にも記したように  $I_0$ 用電離箱の検出効率は 10 ~ 25%、I 用は 90%位が好ましい。I 用に高い検出効率を得ようとして検出効率が 100%近いものを用いると、実際は信号にならない保護電極部で吸収されてしまい、結果的には信号強度を落とすことになる。表には保護電極部を含めた光路長に対する検出効率を記してある。

表に示す様に基本波に対する検出効率はほぼ同じでも高次波に対する検出効率はガスによって異なるので注意を要する。図 6.2.1 に  $I_0$ 用ガスの選択例を示す。ガスを変えることによって XAFS

スペクトルの形状が変化する例を図 6.2.2 に 2.5 $\mu\text{m}$  の鉄箔と 360  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔を重ねた試料で示す[23]。a は I<sub>0</sub> に N<sub>2</sub> を I に Ar を用いたスペクトル、b は I<sub>0</sub> に N<sub>2</sub> を I にも N<sub>2</sub> を用いたスペクトルである。a では glitch が目立ち、pre-edge の形状も不良となりフーリエ変換の結果も異常であるが、b ではかなり良好で解析に耐えるデータを得られている。この様にぎりぎりの条件でスペクトルを測定しようとする場合はガスの選択も重要になるので普段から必要以上に高い検出効率を求めないようにすべきである。

BL-9A の場合は光子密度が高いため、他のステーションと同じガスを用いた場合、2kV の電位を印加しても十分に再結合を防げない場合がある。原理的には印加電圧を上げれば良いのだが、電離箱の耐電圧や人的危険を考慮して、2kV を最高印加電圧として設定している。この点に注意が必要である。

なお、以下の表では X 線の出入りする窓間の距離が 49mm の電離箱を SS (Short-short) 型、17cm のものを S(Short)型、31cm のものを L (Long) 型と呼んでいる。

表 6.2.1 He-N<sub>2</sub> 系ガスの検出効率(SS 型電離箱)

電極長 33mm、全ガス長 49mm

|       | N2    | N2(40)+He(60) | N2(30)+He(70) | N2(20)+He(80) | N2(10)+He(90) | He    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 2000  | 0.933 | 0.663         | 0.559         | 0.423         | 0.244         | 0.011 |
|       | 0.321 | 0.201         | 0.183         | 0.165         | 0.148         | 0.126 |
|       | 0.109 | 0.064         | 0.057         | 0.051         | 0.045         | 0.037 |
|       | 0.048 | 0.027         | 0.025         | 0.022         | 0.019         | 0.016 |
| 3000  | 0.564 | 0.284         | 0.222         | 0.155         | 0.082         | 0.003 |
|       | 0.180 | 0.149         | 0.144         | 0.139         | 0.134         | 0.126 |
|       | 0.056 | 0.045         | 0.044         | 0.042         | 0.040         | 0.037 |
|       | 0.024 | 0.019         | 0.019         | 0.018         | 0.017         | 0.016 |
| 4000  | 0.300 | 0.133         | 0.102         | 0.070         | 0.036         | 0.001 |
|       | 0.149 | 0.136         | 0.134         | 0.132         | 0.130         | 0.125 |
|       | 0.045 | 0.041         | 0.040         | 0.040         | 0.039         | 0.037 |
|       | 0.019 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.016         | 0.016 |
| 5000  | 0.168 | 0.071         | 0.054         | 0.037         | 0.019         | 0.001 |
|       | 0.138 | 0.132         | 0.131         | 0.130         | 0.128         | 0.125 |
|       | 0.041 | 0.039         | 0.039         | 0.039         | 0.038         | 0.037 |
|       | 0.018 | 0.017         | 0.017         | 0.016         | 0.016         | 0.016 |
| 6000  | 0.102 | 0.042         | 0.032         | 0.022         | 0.011         | 0.000 |
|       | 0.133 | 0.129         | 0.129         | 0.128         | 0.128         | 0.125 |
|       | 0.040 | 0.039         | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.037 |
|       | 0.017 | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 |
| 7000  | 0.066 | 0.027         | 0.020         | 0.014         | 0.007         | 0.000 |
|       | 0.131 | 0.128         | 0.128         | 0.128         | 0.127         | 0.125 |
|       | 0.039 | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.037 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 |
| 8000  | 0.045 | 0.018         | 0.014         | 0.009         | 0.005         | 0.000 |
|       | 0.129 | 0.128         | 0.127         | 0.127         | 0.127         | 0.125 |
|       | 0.038 | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.037 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 |
| 9000  | 0.032 | 0.013         | 0.010         | 0.007         | 0.003         | 0.000 |
|       | 0.128 | 0.127         | 0.127         | 0.127         | 0.127         | 0.125 |
|       | 0.038 | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.037 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 |
| 10000 | 0.023 | 0.009         | 0.007         | 0.005         | 0.002         | 0.000 |
|       | 0.128 | 0.127         | 0.127         | 0.126         | 0.126         | 0.125 |
|       | 0.038 | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.037 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 |

表 6.2.2 He-N<sub>2</sub> 系ガスの検出効率(S 型電離箱)

電極長 140mm、全ガス長 170mm

|       | N2    | N2(40)+He(60) | N2(30)+He(70) | N2(20)+He(80) | N2(10)+He(90) | He    |       |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|
| 2000  | 1.000 | 0.977         | 0.942         | 0.852         | 0.622         | 0.036 |       |
|       |       | 0.709         | 0.401         | 0.331         | 0.261         | 0.193 | 0.128 |
|       |       | 0.311         | 0.142         | 0.113         | 0.085         | 0.061 | 0.038 |
| 3000  | 0.944 | 0.146         | 0.063         | 0.050         | 0.037         | 0.026 | 0.016 |
|       |       | 0.686         | 0.582         | 0.443         | 0.258         | 0.011 |       |
|       |       | 0.329         | 0.203         | 0.183         | 0.164         | 0.146 | 0.126 |
| 4000  | 0.709 | 0.112         | 0.064         | 0.057         | 0.051         | 0.044 | 0.037 |
|       |       | 0.049         | 0.027         | 0.024         | 0.022         | 0.019 | 0.016 |
|       |       | 0.392         | 0.312         | 0.222         | 0.120         | 0.005 |       |
| 5000  | 0.472 | 0.206         | 0.158         | 0.150         | 0.143         | 0.135 | 0.126 |
|       |       | 0.065         | 0.048         | 0.046         | 0.043         | 0.041 | 0.037 |
|       |       | 0.028         | 0.020         | 0.019         | 0.018         | 0.017 | 0.016 |
| 6000  | 0.311 | 0.227         | 0.176         | 0.122         | 0.064         | 0.002 |       |
|       |       | 0.166         | 0.142         | 0.138         | 0.135         | 0.131 | 0.125 |
|       |       | 0.051         | 0.043         | 0.042         | 0.040         | 0.039 | 0.037 |
| 7000  | 0.210 | 0.022         | 0.018         | 0.018         | 0.017         | 0.017 | 0.016 |
|       |       | 0.139         | 0.107         | 0.073         | 0.038         | 0.001 |       |
|       |       | 0.149         | 0.136         | 0.133         | 0.131         | 0.129 | 0.125 |
| 8000  | 0.146 | 0.045         | 0.041         | 0.040         | 0.039         | 0.039 | 0.037 |
|       |       | 0.019         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.016 | 0.016 |
|       |       | 0.090         | 0.069         | 0.047         | 0.024         | 0.001 |       |
| 9000  | 0.106 | 0.140         | 0.132         | 0.131         | 0.129         | 0.128 | 0.125 |
|       |       | 0.042         | 0.039         | 0.039         | 0.039         | 0.038 | 0.037 |
|       |       | 0.018         | 0.017         | 0.017         | 0.016         | 0.016 | 0.016 |
| 10000 | 0.078 | 0.062         | 0.047         | 0.032         | 0.016         | 0.001 |       |
|       |       | 0.135         | 0.130         | 0.129         | 0.128         | 0.127 | 0.125 |
|       |       | 0.041         | 0.039         | 0.039         | 0.038         | 0.038 | 0.037 |
| 10000 | 0.078 | 0.017         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 | 0.016 |
|       |       | 0.044         | 0.033         | 0.022         | 0.011         | 0.000 |       |
|       |       | 0.133         | 0.129         | 0.128         | 0.128         | 0.127 | 0.125 |
| 10000 | 0.078 | 0.040         | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.038 | 0.037 |
|       |       | 0.017         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 | 0.016 |
|       |       | 0.032         | 0.024         | 0.016         | 0.008         | 0.000 |       |
| 10000 | 0.078 | 0.131         | 0.128         | 0.128         | 0.127         | 0.127 | 0.125 |
|       |       | 0.039         | 0.038         | 0.038         | 0.038         | 0.038 | 0.037 |
|       |       | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 | 0.016 |



表 6.2.3 He-N<sub>2</sub> 系ガスの検出効率(L 型電離箱)

電極長 280mm、全ガス長 310mm

| N2    |       | N2(40)+He(60) | N2(30)+He(70) | N2(20)+He(80) | N2(10)+He(90) | He    |       |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|
| 2000  | 1.000 | 0.895         | 0.597         | 0.497         | 0.379         | 0.250 | 0.129 |
|       |       | 0.493         | 0.239         | 0.187         | 0.133         | 0.082 | 0.038 |
|       |       | 0.251         | 0.110         | 0.084         | 0.059         | 0.035 | 0.016 |
| 3000  | 0.995 | 0.879         | 0.796         | 0.656         | 0.419         | 0.020 |       |
|       |       | 0.495         | 0.272         | 0.233         | 0.196         | 0.162 | 0.126 |
|       |       | 0.185         | 0.089         | 0.075         | 0.062         | 0.050 | 0.038 |
|       |       | 0.083         | 0.039         | 0.032         | 0.026         | 0.021 | 0.016 |
| 4000  | 0.895 | 0.596         | 0.494         | 0.367         | 0.208         | 0.008 |       |
|       |       | 0.280         | 0.184         | 0.169         | 0.155         | 0.141 | 0.126 |
|       |       | 0.092         | 0.057         | 0.052         | 0.047         | 0.043 | 0.037 |
|       |       | 0.040         | 0.024         | 0.022         | 0.020         | 0.018 | 0.016 |
| 5000  | 0.688 | 0.374         | 0.297         | 0.211         | 0.113         | 0.004 |       |
|       |       | 0.201         | 0.155         | 0.148         | 0.141         | 0.134 | 0.125 |
|       |       | 0.063         | 0.047         | 0.045         | 0.042         | 0.040 | 0.037 |
|       |       | 0.027         | 0.020         | 0.019         | 0.018         | 0.017 | 0.016 |
| 6000  | 0.493 | 0.239         | 0.186         | 0.129         | 0.068         | 0.002 |       |
|       |       | 0.168         | 0.143         | 0.139         | 0.135         | 0.131 | 0.125 |
|       |       | 0.051         | 0.043         | 0.042         | 0.040         | 0.039 | 0.037 |
|       |       | 0.022         | 0.018         | 0.018         | 0.017         | 0.017 | 0.016 |
| 7000  | 0.349 | 0.159         | 0.122         | 0.083         | 0.043         | 0.002 |       |
|       |       | 0.152         | 0.137         | 0.134         | 0.132         | 0.129 | 0.125 |
|       |       | 0.046         | 0.041         | 0.040         | 0.039         | 0.039 | 0.037 |
|       |       | 0.020         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.016 | 0.016 |
| 8000  | 0.251 | 0.110         | 0.084         | 0.057         | 0.029         | 0.001 |       |
|       |       | 0.143         | 0.133         | 0.131         | 0.130         | 0.128 | 0.125 |
|       |       | 0.043         | 0.040         | 0.039         | 0.039         | 0.038 | 0.037 |
|       |       | 0.018         | 0.017         | 0.017         | 0.016         | 0.016 | 0.016 |
| 9000  | 0.184 | 0.079         | 0.060         | 0.040         | 0.021         | 0.001 |       |
|       |       | 0.138         | 0.131         | 0.130         | 0.129         | 0.127 | 0.125 |
|       |       | 0.041         | 0.039         | 0.039         | 0.038         | 0.038 | 0.037 |
|       |       | 0.018         | 0.017         | 0.016         | 0.016         | 0.016 | 0.016 |
| 10000 | 0.138 | 0.058         | 0.044         | 0.030         | 0.015         | 0.001 |       |
|       |       | 0.135         | 0.130         | 0.129         | 0.128         | 0.127 | 0.125 |
|       |       | 0.040         | 0.039         | 0.038         | 0.038         | 0.038 | 0.037 |
|       |       | 0.017         | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.016 | 0.016 |

表 6.2.4 Ar-N<sub>2</sub> 系ガスの検出効率(SS 型電離箱)

電極長 33mm、全ガス長 49mm

|       | N2    | N2(85)+AR(15) | N2(75)+AR(25) | N2(50)+AR(50) | N2(25)+AR(75) | AR    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 4000  | 0.300 | 0.743         | 0.868         | 0.975         | 0.993         | 0.999 |
|       | 0.149 | 0.247         | 0.304         | 0.444         | 0.544         | 0.665 |
|       | 0.045 | 0.082         | 0.106         | 0.168         | 0.219         | 0.291 |
|       | 0.019 | 0.036         | 0.047         | 0.077         | 0.102         | 0.139 |
| 5000  | 0.168 | 0.527         | 0.675         | 0.873         | 0.94          | 0.981 |
|       | 0.138 | 0.192         | 0.222         | 0.298         | 0.36          | 0.449 |
|       | 0.041 | 0.062         | 0.073         | 0.102         | 0.128         | 0.168 |
|       | 0.018 | 0.027         | 0.032         | 0.045         | 0.057         | 0.076 |
| 6000  | 0.102 | 0.365         | 0.496         | 0.717         | 0.822         | 0.911 |
|       | 0.133 | 0.168         | 0.185         | 0.228         | 0.264         | 0.319 |
|       | 0.04  | 0.053         | 0.059         | 0.075         | 0.088         | 0.11  |
|       | 0.017 | 0.023         | 0.025         | 0.033         | 0.039         | 0.049 |
| 7000  | 0.066 | 0.256         | 0.36          | 0.562         | 0.676         | 0.795 |
|       | 0.131 | 0.155         | 0.166         | 0.192         | 0.215         | 0.249 |
|       | 0.039 | 0.048         | 0.052         | 0.061         | 0.069         | 0.082 |
|       | 0.016 | 0.021         | 0.022         | 0.027         | 0.03          | 0.036 |
| 8000  | 0.045 | 0.183         | 0.264         | 0.433         | 0.540         | 0.664 |
|       | 0.129 | 0.147         | 0.155         | 0.172         | 0.187         | 0.209 |
|       | 0.038 | 0.045         | 0.048         | 0.054         | 0.059         | 0.067 |
|       | 0.016 | 0.019         | 0.02          | 0.023         | 0.026         | 0.029 |
| 9000  | 0.032 | 0.135         | 0.197         | 0.335         | 0.427         | 0.543 |
|       | 0.128 | 0.142         | 0.148         | 0.16          | 0.170         | 0.185 |
|       | 0.038 | 0.043         | 0.045         | 0.05          | 0.053         | 0.058 |
|       | 0.016 | 0.019         | 0.019         | 0.021         | 0.023         | 0.025 |
| 10000 | 0.023 | 0.101         | 0.150         | 0.260         | 0.338         | 0.440 |
|       | 0.128 | 0.139         | 0.143         | 0.152         | 0.159         | 0.170 |
|       | 0.038 | 0.042         | 0.044         | 0.047         | 0.049         | 0.053 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.019         | 0.020         | 0.021         | 0.023 |
| 11000 | 0.018 | 0.078         | 0.116         | 0.205         | 0.270         | 0.357 |
|       | 0.127 | 0.137         | 0.140         | 0.147         | 0.152         | 0.160 |
|       | 0.038 | 0.041         | 0.042         | 0.045         | 0.047         | 0.049 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.018         | 0.019         | 0.020         | 0.021 |
| 12000 | 0.014 | 0.061         | 0.092         | 0.164         | 0.217         | 0.291 |
|       | 0.127 | 0.135         | 0.137         | 0.143         | 0.147         | 0.153 |
|       | 0.038 | 0.041         | 0.042         | 0.043         | 0.045         | 0.047 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.019         | 0.020 |
| 13000 | 0.011 | 0.049         | 0.073         | 0.132         | 0.177         | 0.239 |
|       | 0.127 | 0.134         | 0.136         | 0.140         | 0.143         | 0.148 |
|       | 0.038 | 0.04          | 0.041         | 0.042         | 0.044         | 0.045 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.019 |
| 14000 | 0.009 | 0.040         | 0.060         | 0.108         | 0.145         | 0.198 |
|       | 0.126 | 0.133         | 0.134         | 0.138         | 0.14          | 0.144 |
|       | 0.038 | 0.040         | 0.041         | 0.042         | 0.043         | 0.044 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018         | 0.019 |
| 15000 | 0.007 | 0.032         | 0.049         | 0.089         | 0.120         | 0.165 |
|       | 0.126 | 0.132         | 0.133         | 0.136         | 0.138         | 0.141 |
|       | 0.037 | 0.040         | 0.040         | 0.041         | 0.042         | 0.043 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018 |
| 16000 | 0.006 | 0.027         | 0.041         | 0.075         | 0.101         | 0.139 |
|       | 0.126 | 0.131         | 0.132         | 0.135         | 0.137         | 0.139 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.041         | 0.042 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018 |
| 17000 | 0.005 | 0.023         | 0.034         | 0.063         | 0.085         | 0.118 |
|       | 0.126 | 0.131         | 0.132         | 0.134         | 0.135         | 0.137 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.040         | 0.040         | 0.041         | 0.041 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018 |
| 18000 | 0.004 | 0.019         | 0.029         | 0.054         | 0.073         | 0.101 |
|       | 0.126 | 0.130         | 0.131         | 0.133         | 0.134         | 0.136 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.040         | 0.041 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |
| 19000 | 0.003 | 0.016         | 0.025         | 0.046         | 0.062         | 0.087 |
|       | 0.126 | 0.130         | 0.131         | 0.132         | 0.133         | 0.135 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.040         | 0.041 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |
| 20000 | 0.003 | 0.014         | 0.021         | 0.040         | 0.054         | 0.075 |
|       | 0.126 | 0.129         | 0.130         | 0.131         | 0.132         | 0.134 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.04  |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |

表 6.2.5 He-N<sub>2</sub>系ガスの検出効率(S型電離箱)

電極長 140mm、全ガス長 170mm

|       | N2    | N2(85)+Ar(15) | N2(75)+Ar(25) | N2(50)+Ar(50) | N2(30)+Ar(70) | Ar    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 4000  | 0.709 | 0.991         | 0.999         | 1.000         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.206 | 0.509         | 0.656         | 0.861         | 0.933         | 0.977 |
|       | 0.065 | 0.199         | 0.284         | 0.462         | 0.572         | 0.697 |
|       | 0.028 | 0.091         | 0.135         | 0.236         | 0.309         | 0.405 |
| 5000  | 0.472 | 0.926         | 0.980         | 0.999         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.166 | 0.335         | 0.440         | 0.649         | 0.761         | 0.866 |
|       | 0.051 | 0.117         | 0.164         | 0.278         | 0.359         | 0.465 |
|       | 0.022 | 0.052         | 0.074         | 0.131         | 0.175         | 0.237 |
| 6000  | 0.311 | 0.793         | 0.907         | 0.987         | 0.997         | 1.000 |
|       | 0.149 | 0.248         | 0.313         | 0.468         | 0.574         | 0.697 |
|       | 0.045 | 0.082         | 0.107         | 0.176         | 0.231         | 0.308 |
|       | 0.019 | 0.036         | 0.047         | 0.080         | 0.107         | 0.146 |
| 7000  | 0.210 | 0.641         | 0.788         | 0.943         | 0.980         | 0.996 |
|       | 0.140 | 0.204         | 0.244         | 0.348         | 0.428         | 0.537 |
|       | 0.042 | 0.065         | 0.080         | 0.121         | 0.157         | 0.210 |
|       | 0.018 | 0.028         | 0.035         | 0.054         | 0.070         | 0.096 |
| 8000  | 0.146 | 0.504         | 0.655         | 0.861         | 0.933         | 0.977 |
|       | 0.135 | 0.179         | 0.206         | 0.274         | 0.331         | 0.414 |
|       | 0.041 | 0.056         | 0.066         | 0.092         | 0.114         | 0.150 |
|       | 0.017 | 0.024         | 0.028         | 0.040         | 0.050         | 0.067 |
| 9000  | 0.106 | 0.395         | 0.533         | 0.757         | 0.855         | 0.934 |
|       | 0.133 | 0.165         | 0.183         | 0.230         | 0.269         | 0.330 |
|       | 0.040 | 0.051         | 0.057         | 0.074         | 0.089         | 0.113 |
|       | 0.017 | 0.022         | 0.025         | 0.032         | 0.039         | 0.050 |
| 10000 | 0.078 | 0.310         | 0.431         | 0.649         | 0.761         | 0.866 |
|       | 0.131 | 0.155         | 0.168         | 0.202         | 0.230         | 0.273 |
|       | 0.039 | 0.048         | 0.052         | 0.064         | 0.074         | 0.091 |
|       | 0.016 | 0.020         | 0.022         | 0.028         | 0.032         | 0.040 |
| 11000 | 0.059 | 0.246         | 0.349         | 0.549         | 0.664         | 0.784 |
|       | 0.130 | 0.149         | 0.158         | 0.183         | 0.204         | 0.236 |
|       | 0.039 | 0.045         | 0.049         | 0.057         | 0.065         | 0.076 |
|       | 0.016 | 0.019         | 0.021         | 0.025         | 0.028         | 0.033 |
| 12000 | 0.046 | 0.197         | 0.284         | 0.462         | 0.572         | 0.697 |
|       | 0.129 | 0.144         | 0.152         | 0.170         | 0.186         | 0.210 |
|       | 0.038 | 0.044         | 0.046         | 0.053         | 0.058         | 0.067 |
|       | 0.016 | 0.019         | 0.020         | 0.023         | 0.025         | 0.029 |
| 13000 | 0.037 | 0.159         | 0.233         | 0.389         | 0.490         | 0.612 |
|       | 0.128 | 0.141         | 0.147         | 0.161         | 0.173         | 0.192 |
|       | 0.038 | 0.043         | 0.045         | 0.050         | 0.054         | 0.060 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.019         | 0.021         | 0.023         | 0.026 |
| 14000 | 0.029 | 0.131         | 0.192         | 0.328         | 0.420         | 0.534 |
|       | 0.128 | 0.138         | 0.143         | 0.155         | 0.164         | 0.179 |
|       | 0.038 | 0.042         | 0.043         | 0.047         | 0.051         | 0.056 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.019         | 0.020         | 0.022         | 0.024 |
| 15000 | 0.024 | 0.108         | 0.160         | 0.277         | 0.359         | 0.465 |
|       | 0.127 | 0.137         | 0.140         | 0.150         | 0.157         | 0.169 |
|       | 0.038 | 0.041         | 0.043         | 0.046         | 0.048         | 0.052 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.018         | 0.020         | 0.021         | 0.022 |
| 16000 | 0.020 | 0.090         | 0.135         | 0.236         | 0.309         | 0.405 |
|       | 0.127 | 0.135         | 0.138         | 0.146         | 0.152         | 0.162 |
|       | 0.038 | 0.041         | 0.042         | 0.044         | 0.047         | 0.050 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.020         | 0.021 |
| 17000 | 0.017 | 0.076         | 0.114         | 0.202         | 0.266         | 0.352 |
|       | 0.127 | 0.134         | 0.137         | 0.143         | 0.148         | 0.156 |
|       | 0.038 | 0.040         | 0.041         | 0.043         | 0.045         | 0.048 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.018         | 0.018         | 0.019         | 0.020 |
| 18000 | 0.014 | 0.065         | 0.097         | 0.174         | 0.230         | 0.308 |
|       | 0.126 | 0.133         | 0.135         | 0.141         | 0.145         | 0.152 |
|       | 0.038 | 0.040         | 0.041         | 0.043         | 0.044         | 0.046 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.020 |
| 19000 | 0.012 | 0.056         | 0.084         | 0.150         | 0.200         | 0.269 |
|       | 0.126 | 0.132         | 0.134         | 0.139         | 0.142         | 0.148 |
|       | 0.038 | 0.040         | 0.040         | 0.042         | 0.043         | 0.045 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018         | 0.019 |
| 20000 | 0.010 | 0.048         | 0.073         | 0.131         | 0.175         | 0.237 |
|       | 0.126 | 0.131         | 0.133         | 0.137         | 0.140         | 0.145 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.042         | 0.044 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018         | 0.019 |
| 21000 | 0.009 | 0.042         | 0.063         | 0.114         | 0.153         | 0.209 |
|       | 0.126 | 0.131         | 0.132         | 0.136         | 0.139         | 0.143 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.042         | 0.043 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018 |

|       | N2    | N2(85)+Ar(15) | N2(75)+Ar(25) | N2(50)+Ar(50) | N2(30)+Ar(70) | Ar    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 22000 | 0.008 | 0.037         | 0.055         | 0.101         | 0.135         | 0.185 |
|       | 0.126 | 0.130         | 0.132         | 0.135         | 0.137         | 0.141 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.041         | 0.042 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018 |
| 23000 | 0.007 | 0.032         | 0.049         | 0.089         | 0.120         | 0.164 |
|       | 0.126 | 0.130         | 0.131         | 0.134         | 0.136         | 0.139 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.042 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018 |
| 24000 | 0.006 | 0.028         | 0.043         | 0.079         | 0.106         | 0.146 |
|       | 0.126 | 0.130         | 0.131         | 0.133         | 0.135         | 0.138 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.041 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018 |
| 25000 | 0.005 | 0.025         | 0.038         | 0.070         | 0.095         | 0.131 |
|       | 0.126 | 0.129         | 0.130         | 0.132         | 0.134         | 0.136 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.040         | 0.041 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |
| 26000 | 0.005 | 0.022         | 0.034         | 0.063         | 0.085         | 0.117 |
|       | 0.126 | 0.129         | 0.130         | 0.132         | 0.133         | 0.135 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.041 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |
| 27000 | 0.004 | 0.020         | 0.031         | 0.056         | 0.076         | 0.106 |
|       | 0.126 | 0.129         | 0.130         | 0.131         | 0.133         | 0.134 |
|       | 0.037 | 0.038         | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.040 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |
| 28000 | 0.004 | 0.018         | 0.028         | 0.051         | 0.069         | 0.096 |
|       | 0.126 | 0.129         | 0.129         | 0.131         | 0.132         | 0.134 |
|       | 0.037 | 0.038         | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.040 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |
| 29000 | 0.003 | 0.016         | 0.025         | 0.046         | 0.062         | 0.087 |
|       | 0.126 | 0.128         | 0.129         | 0.130         | 0.132         | 0.133 |
|       | 0.037 | 0.038         | 0.039         | 0.039         | 0.039         | 0.040 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |
| 30000 | 0.003 | 0.015         | 0.023         | 0.042         | 0.057         | 0.079 |
|       | 0.126 | 0.128         | 0.129         | 0.130         | 0.131         | 0.132 |
|       | 0.037 | 0.038         | 0.038         | 0.039         | 0.039         | 0.040 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.016         | 0.017         | 0.017 |

表 6.2.6 Ar-N<sub>2</sub> 系ガスの検出効率(L 型電離箱)

電極長 280mm、全ガス長 310mm

|       | N2    | N2(85)+Ar(15) | N2(75)+Ar(25) | N2(50)+Ar(50) | N2(30)+Ar(70) | Ar    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 4000  | 0.895 | 1.000         | 1.000         | 1.000         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.280 | 0.722         | 0.856         | 0.973         | 0.993         | 0.999 |
|       | 0.092 | 0.330         | 0.456         | 0.677         | 0.788         | 0.886 |
|       | 0.040 | 0.159         | 0.232         | 0.388         | 0.490         | 0.612 |
| 5000  | 0.688 | 0.991         | 0.999         | 1.000         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.201 | 0.496         | 0.643         | 0.852         | 0.927         | 0.974 |
|       | 0.063 | 0.190         | 0.273         | 0.447         | 0.556         | 0.680 |
|       | 0.027 | 0.087         | 0.128         | 0.226         | 0.296         | 0.389 |
| 6000  | 0.493 | 0.943         | 0.987         | 1.000         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.168 | 0.349         | 0.462         | 0.678         | 0.788         | 0.886 |
|       | 0.051 | 0.122         | 0.173         | 0.294         | 0.379         | 0.489 |
|       | 0.022 | 0.054         | 0.078         | 0.139         | 0.185         | 0.251 |
| 7000  | 0.349 | 0.845         | 0.941         | 0.995         | 0.999         | 1.000 |
|       | 0.152 | 0.267         | 0.343         | 0.518         | 0.630         | 0.752 |
|       | 0.046 | 0.089         | 0.119         | 0.200         | 0.262         | 0.348 |
|       | 0.020 | 0.039         | 0.053         | 0.091         | 0.122         | 0.167 |
| 8000  | 0.251 | 0.722         | 0.856         | 0.973         | 0.993         | 0.999 |
|       | 0.143 | 0.220         | 0.271         | 0.399         | 0.493         | 0.612 |
|       | 0.043 | 0.071         | 0.090         | 0.143         | 0.187         | 0.251 |
|       | 0.018 | 0.031         | 0.039         | 0.064         | 0.085         | 0.116 |
| 9000  | 0.184 | 0.600         | 0.751         | 0.924         | 0.971         | 0.993 |
|       | 0.138 | 0.192         | 0.227         | 0.318         | 0.391         | 0.492 |
|       | 0.041 | 0.061         | 0.073         | 0.109         | 0.139         | 0.186 |
|       | 0.018 | 0.026         | 0.032         | 0.048         | 0.062         | 0.084 |
| 10000 | 0.138 | 0.492         | 0.643         | 0.852         | 0.927         | 0.974 |
|       | 0.135 | 0.175         | 0.200         | 0.265         | 0.319         | 0.399 |
|       | 0.040 | 0.054         | 0.063         | 0.088         | 0.109         | 0.142 |
|       | 0.017 | 0.023         | 0.027         | 0.038         | 0.048         | 0.063 |
| 11000 | 0.106 | 0.402         | 0.543         | 0.766         | 0.863         | 0.939 |
|       | 0.132 | 0.163         | 0.182         | 0.229         | 0.270         | 0.331 |
|       | 0.040 | 0.050         | 0.057         | 0.074         | 0.089         | 0.114 |
|       | 0.017 | 0.022         | 0.024         | 0.032         | 0.039         | 0.050 |
| 12000 | 0.083 | 0.329         | 0.456         | 0.677         | 0.788         | 0.886 |
|       | 0.131 | 0.155         | 0.169         | 0.205         | 0.236         | 0.283 |
|       | 0.039 | 0.048         | 0.052         | 0.065         | 0.076         | 0.094 |
|       | 0.016 | 0.020         | 0.022         | 0.028         | 0.033         | 0.041 |
| 13000 | 0.066 | 0.272         | 0.383         | 0.592         | 0.708         | 0.822 |
|       | 0.130 | 0.150         | 0.160         | 0.188         | 0.211         | 0.248 |
|       | 0.039 | 0.046         | 0.049         | 0.059         | 0.067         | 0.081 |
|       | 0.016 | 0.019         | 0.021         | 0.025         | 0.029         | 0.035 |
| 14000 | 0.053 | 0.225         | 0.322         | 0.515         | 0.629         | 0.752 |
|       | 0.129 | 0.145         | 0.154         | 0.176         | 0.194         | 0.223 |
|       | 0.038 | 0.044         | 0.047         | 0.055         | 0.061         | 0.071 |
|       | 0.016 | 0.019         | 0.020         | 0.023         | 0.026         | 0.031 |
| 15000 | 0.043 | 0.188         | 0.273         | 0.447         | 0.556         | 0.680 |
|       | 0.128 | 0.142         | 0.149         | 0.167         | 0.181         | 0.204 |
|       | 0.038 | 0.043         | 0.045         | 0.051         | 0.057         | 0.065 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.019         | 0.022         | 0.024         | 0.028 |
| 16000 | 0.036 | 0.159         | 0.232         | 0.388         | 0.490         | 0.612 |
|       | 0.128 | 0.140         | 0.145         | 0.160         | 0.172         | 0.190 |
|       | 0.038 | 0.042         | 0.044         | 0.049         | 0.053         | 0.060 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.019         | 0.021         | 0.023         | 0.026 |
| 17000 | 0.030 | 0.135         | 0.198         | 0.337         | 0.431         | 0.547 |
|       | 0.127 | 0.138         | 0.143         | 0.154         | 0.164         | 0.179 |
|       | 0.038 | 0.042         | 0.043         | 0.047         | 0.051         | 0.056 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.018         | 0.020         | 0.022         | 0.024 |
| 18000 | 0.025 | 0.115         | 0.171         | 0.294         | 0.379         | 0.489 |
|       | 0.127 | 0.136         | 0.140         | 0.150         | 0.158         | 0.171 |
|       | 0.038 | 0.041         | 0.042         | 0.046         | 0.048         | 0.053 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.021         | 0.023 |
| 19000 | 0.022 | 0.099         | 0.147         | 0.257         | 0.335         | 0.436 |
|       | 0.127 | 0.135         | 0.138         | 0.147         | 0.154         | 0.164 |
|       | 0.038 | 0.041         | 0.042         | 0.045         | 0.047         | 0.050 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.020         | 0.022 |
| 20000 | 0.019 | 0.086         | 0.128         | 0.226         | 0.296         | 0.389 |
|       | 0.127 | 0.134         | 0.137         | 0.144         | 0.150         | 0.159 |
|       | 0.038 | 0.040         | 0.041         | 0.044         | 0.046         | 0.049 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.019         | 0.019         | 0.021 |
| 21000 | 0.016 | 0.075         | 0.112         | 0.199         | 0.262         | 0.348 |
|       | 0.126 | 0.133         | 0.136         | 0.142         | 0.147         | 0.154 |
|       | 0.038 | 0.040         | 0.041         | 0.043         | 0.045         | 0.047 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.020 |

|       | N2    | N2(85)+Ar(15) | N2(75)+Ar(25) | N2(50)+Ar(50) | N2(30)+Ar(70) | Ar    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 22000 | 0.014 | 0.066         | 0.099         | 0.176         | 0.233         | 0.311 |
|       | 0.126 | 0.132         | 0.134         | 0.140         | 0.144         | 0.151 |
|       | 0.038 | 0.040         | 0.040         | 0.042         | 0.044         | 0.046 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.020 |
| 23000 | 0.012 | 0.058         | 0.087         | 0.156         | 0.207         | 0.279 |
|       | 0.126 | 0.132         | 0.134         | 0.138         | 0.142         | 0.148 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.040         | 0.042         | 0.043         | 0.045 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018         | 0.019 |
| 24000 | 0.011 | 0.051         | 0.077         | 0.139         | 0.185         | 0.251 |
|       | 0.126 | 0.131         | 0.133         | 0.137         | 0.140         | 0.145 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.042         | 0.044 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.019 |
| 25000 | 0.010 | 0.045         | 0.069         | 0.124         | 0.166         | 0.226 |
|       | 0.126 | 0.131         | 0.132         | 0.136         | 0.139         | 0.143 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.042         | 0.043 |
|       | 0.016 | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018 |
| 26000 | 0.009 | 0.041         | 0.061         | 0.111         | 0.150         | 0.204 |
|       | 0.126 | 0.130         | 0.132         | 0.135         | 0.137         | 0.141 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.041         | 0.041         | 0.043 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018 |
| 27000 | 0.008 | 0.036         | 0.055         | 0.100         | 0.135         | 0.184 |
|       | 0.126 | 0.130         | 0.131         | 0.134         | 0.136         | 0.140 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.042 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018 |
| 28000 | 0.007 | 0.033         | 0.050         | 0.091         | 0.122         | 0.167 |
|       | 0.126 | 0.129         | 0.131         | 0.133         | 0.135         | 0.138 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.042 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018 |
| 29000 | 0.006 | 0.030         | 0.045         | 0.082         | 0.111         | 0.152 |
|       | 0.126 | 0.129         | 0.130         | 0.133         | 0.135         | 0.137 |
|       | 0.037 | 0.039         | 0.039         | 0.040         | 0.040         | 0.041 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.018 |
| 30000 | 0.006 | 0.027         | 0.041         | 0.075         | 0.101         | 0.139 |
|       | 0.126 | 0.129         | 0.130         | 0.132         | 0.134         | 0.136 |
|       | 0.037 | 0.038         | 0.039         | 0.040         | 0.040         | 0.041 |
|       | 0.016 | 0.016         | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017 |

表 6.2.7 Ar-N<sub>2</sub> 系ガスの検出効率(L 型電離箱 二連)  
(電極長 280mm、全ガス長 310mm) × 2

|       | N2    | N2(85)+Ar(15) | N2(75)+Ar(25) | N2(50)+Ar(50) | N2(25)+Ar(75) | Ar    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 4000  | 0.989 | 1.000         | 1.000         | 1.000         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.444 | 0.923         | 0.979         | 0.999         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.160 | 0.550         | 0.704         | 0.896         | 0.955         | 0.987 |
|       | 0.071 | 0.292         | 0.410         | 0.626         | 0.740         | 0.849 |
| 5000  | 0.903 | 1.000         | 1.000         | 1.000         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.285 | 0.742         | 0.872         | 0.978         | 0.995         | 0.999 |
|       | 0.094 | 0.341         | 0.471         | 0.694         | 0.803         | 0.898 |
|       | 0.041 | 0.164         | 0.240         | 0.400         | 0.504         | 0.627 |
| 6000  | 0.743 | 0.997         | 1.000         | 1.000         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.213 | 0.552         | 0.704         | 0.896         | 0.955         | 0.987 |
|       | 0.067 | 0.218         | 0.312         | 0.502         | 0.615         | 0.739 |
|       | 0.029 | 0.100         | 0.148         | 0.259         | 0.337         | 0.438 |
| 7000  | 0.576 | 0.976         | 0.996         | 1.000         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.179 | 0.410         | 0.543         | 0.765         | 0.862         | 0.938 |
|       | 0.055 | 0.148         | 0.212         | 0.358         | 0.455         | 0.574 |
|       | 0.024 | 0.066         | 0.097         | 0.173         | 0.229         | 0.307 |
| 8000  | 0.439 | 0.923         | 0.979         | 0.999         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.161 | 0.317         | 0.419         | 0.626         | 0.740         | 0.849 |
|       | 0.049 | 0.108         | 0.151         | 0.259         | 0.337         | 0.438 |
|       | 0.021 | 0.048         | 0.068         | 0.120         | 0.161         | 0.219 |
| 9000  | 0.334 | 0.840         | 0.938         | 0.994         | 0.999         | 1.000 |
|       | 0.150 | 0.259         | 0.333         | 0.505         | 0.615         | 0.739 |
|       | 0.045 | 0.085         | 0.114         | 0.192         | 0.252         | 0.335 |
|       | 0.019 | 0.037         | 0.050         | 0.087         | 0.117         | 0.160 |
| 10000 | 0.257 | 0.742         | 0.872         | 0.978         | 0.995         | 0.999 |
|       | 0.143 | 0.222         | 0.275         | 0.409         | 0.507         | 0.627 |
|       | 0.043 | 0.071         | 0.091         | 0.147         | 0.192         | 0.258 |
|       | 0.018 | 0.031         | 0.040         | 0.065         | 0.087         | 0.120 |
| 11000 | 0.200 | 0.642         | 0.791         | 0.945         | 0.981         | 0.996 |
|       | 0.139 | 0.198         | 0.237         | 0.339         | 0.419         | 0.527 |
|       | 0.042 | 0.062         | 0.077         | 0.117         | 0.151         | 0.203 |
|       | 0.018 | 0.027         | 0.033         | 0.051         | 0.067         | 0.092 |
| 12000 | 0.158 | 0.550         | 0.704         | 0.896         | 0.955         | 0.987 |
|       | 0.136 | 0.181         | 0.211         | 0.289         | 0.352         | 0.444 |
|       | 0.041 | 0.057         | 0.067         | 0.096         | 0.122         | 0.162 |
|       | 0.017 | 0.024         | 0.029         | 0.042         | 0.054         | 0.072 |
| 13000 | 0.127 | 0.469         | 0.619         | 0.834         | 0.914         | 0.968 |
|       | 0.134 | 0.170         | 0.192         | 0.252         | 0.303         | 0.378 |
|       | 0.040 | 0.052         | 0.060         | 0.082         | 0.102         | 0.133 |
|       | 0.017 | 0.022         | 0.026         | 0.036         | 0.045         | 0.059 |
| 14000 | 0.103 | 0.400         | 0.541         | 0.765         | 0.862         | 0.938 |
|       | 0.132 | 0.161         | 0.179         | 0.226         | 0.266         | 0.327 |
|       | 0.039 | 0.050         | 0.056         | 0.073         | 0.087         | 0.111 |
|       | 0.017 | 0.021         | 0.024         | 0.031         | 0.038         | 0.049 |
| 15000 | 0.085 | 0.341         | 0.471         | 0.694         | 0.803         | 0.898 |
|       | 0.131 | 0.155         | 0.169         | 0.207         | 0.238         | 0.288 |
|       | 0.039 | 0.047         | 0.052         | 0.066         | 0.077         | 0.096 |
|       | 0.016 | 0.020         | 0.022         | 0.028         | 0.033         | 0.042 |
| 16000 | 0.070 | 0.292         | 0.410         | 0.626         | 0.740         | 0.849 |
|       | 0.130 | 0.150         | 0.162         | 0.192         | 0.218         | 0.258 |
|       | 0.039 | 0.046         | 0.050         | 0.060         | 0.069         | 0.084 |
|       | 0.016 | 0.019         | 0.021         | 0.026         | 0.030         | 0.037 |
| 17000 | 0.059 | 0.251         | 0.357         | 0.561         | 0.676         | 0.795 |
|       | 0.129 | 0.146         | 0.156         | 0.181         | 0.202         | 0.234 |
|       | 0.038 | 0.044         | 0.048         | 0.056         | 0.064         | 0.076 |
|       | 0.016 | 0.019         | 0.020         | 0.024         | 0.027         | 0.033 |
| 18000 | 0.050 | 0.217         | 0.312         | 0.502         | 0.615         | 0.739 |
|       | 0.129 | 0.143         | 0.151         | 0.172         | 0.189         | 0.216 |
|       | 0.038 | 0.043         | 0.046         | 0.053         | 0.059         | 0.069 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.020         | 0.023         | 0.025         | 0.030 |
| 19000 | 0.043 | 0.189         | 0.273         | 0.448         | 0.557         | 0.682 |
|       | 0.128 | 0.141         | 0.148         | 0.165         | 0.180         | 0.202 |
|       | 0.038 | 0.043         | 0.045         | 0.051         | 0.056         | 0.064 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.019         | 0.022         | 0.024         | 0.027 |
| 20000 | 0.037 | 0.164         | 0.240         | 0.400         | 0.504         | 0.627 |
|       | 0.128 | 0.139         | 0.145         | 0.160         | 0.172         | 0.191 |
|       | 0.038 | 0.042         | 0.044         | 0.049         | 0.053         | 0.060 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.019         | 0.021         | 0.023         | 0.026 |
| 21000 | 0.032 | 0.144         | 0.212         | 0.358         | 0.455         | 0.574 |
|       | 0.127 | 0.137         | 0.142         | 0.155         | 0.166         | 0.182 |
|       | 0.038 | 0.041         | 0.043         | 0.047         | 0.051         | 0.057 |
|       | 0.016 | 0.018         | 0.018         | 0.020         | 0.022         | 0.024 |

|       | N2    | N2(85)+Ar(15) | N2(75)+Ar(25) | N2(50)+Ar(50) | N2(25)+Ar(75) | Ar    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 22000 | 0.028 | 0.127         | 0.187         | 0.321         | 0.411         | 0.525 |
|       |       | 0.127         | 0.136         | 0.140         | 0.151         | 0.160 |
|       |       | 0.038         | 0.041         | 0.042         | 0.046         | 0.049 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.018         | 0.020         | 0.021 |
| 23000 | 0.024 | 0.112         | 0.166         | 0.288         | 0.372         | 0.480 |
|       |       | 0.127         | 0.135         | 0.139         | 0.148         | 0.156 |
|       |       | 0.038         | 0.041         | 0.042         | 0.045         | 0.048 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.020 |
| 24000 | 0.022 | 0.100         | 0.148         | 0.259         | 0.337         | 0.438 |
|       |       | 0.127         | 0.134         | 0.137         | 0.146         | 0.153 |
|       |       | 0.038         | 0.040         | 0.041         | 0.044         | 0.046 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.018         | 0.019         | 0.020 |
| 25000 | 0.019 | 0.089         | 0.133         | 0.233         | 0.305         | 0.400 |
|       |       | 0.127         | 0.133         | 0.136         | 0.144         | 0.150 |
|       |       | 0.038         | 0.040         | 0.041         | 0.043         | 0.045 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.019 |
| 26000 | 0.017 | 0.080         | 0.119         | 0.211         | 0.277         | 0.366 |
|       |       | 0.126         | 0.132         | 0.135         | 0.142         | 0.147 |
|       |       | 0.038         | 0.040         | 0.041         | 0.043         | 0.045 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.019 |
| 27000 | 0.015 | 0.071         | 0.107         | 0.191         | 0.252         | 0.335 |
|       |       | 0.126         | 0.132         | 0.134         | 0.140         | 0.145 |
|       |       | 0.037         | 0.039         | 0.040         | 0.042         | 0.044 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.019 |
| 28000 | 0.014 | 0.064         | 0.097         | 0.173         | 0.229         | 0.307 |
|       |       | 0.126         | 0.131         | 0.134         | 0.139         | 0.143 |
|       |       | 0.037         | 0.039         | 0.040         | 0.042         | 0.043 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018 |
| 29000 | 0.012 | 0.058         | 0.088         | 0.157         | 0.209         | 0.281 |
|       |       | 0.126         | 0.131         | 0.133         | 0.138         | 0.141 |
|       |       | 0.037         | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.043 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.018         | 0.018 |
| 30000 | 0.011 | 0.053         | 0.080         | 0.144         | 0.191         | 0.258 |
|       |       | 0.126         | 0.130         | 0.132         | 0.137         | 0.140 |
|       |       | 0.037         | 0.039         | 0.040         | 0.041         | 0.042 |
|       |       | 0.016         | 0.017         | 0.017         | 0.017         | 0.018 |



表 6.2.8 Kr-N<sub>2</sub> 系ガスの検出効率(L 型電離箱)

電極長 280mm、全ガス長 310mm

|       | N2    | N2(85)+Kr(15) | N2(75)+Kr(25) | N2(50)+Kr(50) | N2(25)+Kr(75) | Kr    |
|-------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 15000 | 0.043 | 0.887         | 0.973         | 0.999         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.128 | 0.332         | 0.451         | 0.684         | 0.800         | 0.899 |
|       | 0.038 | 0.118         | 0.173         | 0.307         | 0.401         | 0.519 |
|       | 0.016 | 0.053         | 0.079         | 0.148         | 0.200         | 0.273 |
| 16000 | 0.036 | 0.844         | 0.954         | 0.998         | 1.000         | 1.000 |
|       | 0.128 | 0.300         | 0.402         | 0.619         | 0.739         | 0.853 |
|       | 0.038 | 0.104         | 0.149         | 0.263         | 0.347         | 0.455 |
|       | 0.016 | 0.047         | 0.068         | 0.124         | 0.169         | 0.232 |
| 17000 | 0.030 | 0.798         | 0.929         | 0.995         | 0.999         | 1.000 |
|       | 0.127 | 0.274         | 0.360         | 0.559         | 0.679         | 0.802 |
|       | 0.038 | 0.094         | 0.130         | 0.227         | 0.301         | 0.400 |
|       | 0.016 | 0.042         | 0.058         | 0.106         | 0.144         | 0.199 |
| 18000 | 0.025 | 0.748         | 0.898         | 0.989         | 0.998         | 1.000 |
|       | 0.127 | 0.253         | 0.326         | 0.504         | 0.620         | 0.748 |
|       | 0.038 | 0.085         | 0.115         | 0.197         | 0.262         | 0.351 |
|       | 0.016 | 0.038         | 0.051         | 0.091         | 0.123         | 0.171 |
| 19000 | 0.022 | 0.699         | 0.863         | 0.981         | 0.996         | 1.000 |
|       | 0.127 | 0.235         | 0.299         | 0.456         | 0.566         | 0.694 |
|       | 0.038 | 0.078         | 0.103         | 0.173         | 0.229         | 0.309 |
|       | 0.016 | 0.034         | 0.046         | 0.079         | 0.107         | 0.148 |
| 20000 | 0.019 | 0.650         | 0.824         | 0.968         | 0.992         | 0.999 |
|       | 0.127 | 0.222         | 0.276         | 0.414         | 0.516         | 0.641 |
|       | 0.038 | 0.073         | 0.094         | 0.153         | 0.202         | 0.273 |
|       | 0.016 | 0.032         | 0.041         | 0.069         | 0.093         | 0.129 |
| 21000 | 0.016 | 0.602         | 0.783         | 0.952         | 0.986         | 0.998 |
|       | 0.126 | 0.210         | 0.256         | 0.378         | 0.471         | 0.591 |
|       | 0.038 | 0.068         | 0.086         | 0.136         | 0.179         | 0.242 |
|       | 0.016 | 0.030         | 0.038         | 0.061         | 0.082         | 0.113 |
| 22000 | 0.014 | 0.557         | 0.740         | 0.932         | 0.976         | 0.995 |
|       | 0.126 | 0.200         | 0.241         | 0.347         | 0.431         | 0.544 |
|       | 0.038 | 0.065         | 0.080         | 0.122         | 0.160         | 0.216 |
|       | 0.016 | 0.028         | 0.035         | 0.055         | 0.072         | 0.100 |
| 23000 | 0.012 | 0.515         | 0.698         | 0.908         | 0.964         | 0.991 |
|       | 0.126 | 0.192         | 0.227         | 0.321         | 0.396         | 0.501 |
|       | 0.037 | 0.062         | 0.075         | 0.111         | 0.143         | 0.193 |
|       | 0.016 | 0.027         | 0.033         | 0.049         | 0.064         | 0.088 |
| 24000 | 0.011 | 0.475         | 0.656         | 0.880         | 0.949         | 0.986 |
|       | 0.126 | 0.186         | 0.216         | 0.298         | 0.365         | 0.462 |
|       | 0.037 | 0.059         | 0.070         | 0.102         | 0.130         | 0.174 |
|       | 0.016 | 0.026         | 0.031         | 0.045         | 0.058         | 0.079 |
| 25000 | 0.010 | 0.438         | 0.615         | 0.851         | 0.930         | 0.977 |
|       | 0.126 | 0.180         | 0.207         | 0.279         | 0.339         | 0.427 |
|       | 0.037 | 0.057         | 0.067         | 0.094         | 0.118         | 0.157 |
|       | 0.016 | 0.025         | 0.029         | 0.041         | 0.053         | 0.071 |
| 26000 | 0.009 | 0.404         | 0.576         | 0.819         | 0.908         | 0.967 |
|       | 0.126 | 0.175         | 0.198         | 0.262         | 0.316         | 0.396 |
|       | 0.037 | 0.055         | 0.064         | 0.088         | 0.109         | 0.143 |
|       | 0.016 | 0.024         | 0.028         | 0.038         | 0.048         | 0.064 |
| 27000 | 0.008 | 0.373         | 0.539         | 0.786         | 0.884         | 0.954 |
|       | 0.126 | 0.170         | 0.192         | 0.248         | 0.296         | 0.368 |
|       | 0.037 | 0.054         | 0.061         | 0.082         | 0.101         | 0.131 |
|       | 0.016 | 0.023         | 0.026         | 0.036         | 0.044         | 0.058 |
| 28000 | 0.007 | 0.345         | 0.503         | 0.752         | 0.857         | 0.938 |
|       | 0.126 | 0.167         | 0.185         | 0.236         | 0.279         | 0.344 |
|       | 0.037 | 0.052         | 0.059         | 0.077         | 0.094         | 0.120 |
|       | 0.016 | 0.023         | 0.025         | 0.034         | 0.041         | 0.053 |
| 29000 | 0.006 | 0.319         | 0.470         | 0.718         | 0.829         | 0.920 |
|       | 0.126 | 0.163         | 0.180         | 0.225         | 0.264         | 0.323 |
|       | 0.037 | 0.051         | 0.057         | 0.073         | 0.088         | 0.111 |
|       | 0.016 | 0.022         | 0.025         | 0.032         | 0.038         | 0.049 |
| 30000 | 0.006 | 0.295         | 0.439         | 0.684         | 0.800         | 0.899 |
|       | 0.126 | 0.160         | 0.176         | 0.216         | 0.250         | 0.304 |
|       | 0.037 | 0.050         | 0.055         | 0.070         | 0.083         | 0.103 |
|       | 0.016 | 0.021         | 0.024         | 0.030         | 0.036         | 0.046 |

表 6.2.9 蛍光 XAFS 用電離箱 (EXAFS Co., Ltd. 製)  
全ガス長 30mm

|       | Ar    | Kr    | Xe    |
|-------|-------|-------|-------|
| 4000  | 0.987 | 1.000 | 1.000 |
|       | 0.494 | 0.707 | 0.996 |
|       | 0.192 | 0.318 | 0.852 |
|       | 0.089 | 0.693 | 0.581 |
| 5000  | 0.911 | 0.990 | 1.000 |
|       | 0.328 | 0.482 | 0.955 |
|       | 0.115 | 0.757 | 0.647 |
|       | 0.051 | 0.492 | 0.372 |
| 6000  | 0.772 | 0.937 | 1.000 |
|       | 0.246 | 0.339 | 0.852 |
|       | 0.081 | 0.623 | 0.465 |
|       | 0.036 | 0.359 | 0.242 |
| 7000  | 0.621 | 0.833 | 0.999 |
|       | 0.203 | 0.260 | 0.716 |
|       | 0.065 | 0.532 | 0.333 |
|       | 0.028 | 0.283 | 0.163 |
| 8000  | 0.487 | 0.707 | 0.996 |
|       | 0.180 | 0.980 | 0.584 |
|       | 0.057 | 0.476 | 0.243 |
|       | 0.024 | 0.240 | 0.114 |
| 9000  | 0.381 | 0.584 | 0.983 |
|       | 0.165 | 1.000 | 0.474 |
|       | 0.051 | 0.441 | 0.182 |
|       | 0.022 | 0.214 | 0.429 |
| 10000 | 0.299 | 0.477 | 0.955 |
|       | 0.156 | 1.021 | 0.390 |
|       | 0.048 | 0.418 | 0.142 |
|       | 0.021 | 0.198 | 0.360 |
| 11000 | 0.237 | 0.388 | 0.910 |
|       | 0.149 | 1.041 | 0.328 |
|       | 0.046 | 0.403 | 0.115 |
|       | 0.020 | 0.187 | 0.308 |
| 12000 | 0.190 | 0.318 | 0.852 |
|       | 0.145 | 1.059 | 0.284 |
|       | 0.044 | 0.393 | 0.494 |
|       | 0.019 | 0.180 | 0.271 |
| 13000 | 0.154 | 0.261 | 0.786 |
|       | 0.142 | 1.075 | 0.251 |
|       | 0.043 | 0.386 | 0.460 |
|       | 0.018 | 0.175 | 0.243 |
| 14000 | 0.126 | 0.217 | 0.716 |
|       | 0.139 | 1.089 | 0.227 |
|       | 0.042 | 0.381 | 0.433 |
|       | 0.018 | 0.171 | 0.223 |
| 15000 | 0.105 | 0.749 | 0.647 |
|       | 0.137 | 0.266 | 0.209 |
|       | 0.041 | 0.091 | 0.413 |
|       | 0.018 | 0.041 | 0.207 |
| 16000 | 0.087 | 0.693 | 0.581 |
|       | 0.136 | 0.245 | 0.196 |
|       | 0.041 | 0.082 | 0.397 |
|       | 0.017 | 0.036 | 0.196 |
| 17000 | 0.074 | 0.637 | 0.521 |
|       | 0.135 | 0.228 | 0.185 |
|       | 0.041 | 0.076 | 0.385 |
|       | 0.017 | 0.033 | 0.186 |
| 18000 | 0.063 | 0.584 | 0.465 |
|       | 0.134 | 0.214 | 0.905 |
|       | 0.040 | 0.070 | 0.375 |
|       | 0.017 | 0.031 | 0.179 |
| 19000 | 0.054 | 0.533 | 0.416 |
|       | 0.133 | 0.203 | 0.914 |
|       | 0.040 | 0.066 | 0.367 |
|       | 0.017 | 0.029 | 0.173 |
| 20000 | 0.047 | 0.487 | 0.372 |
|       | 0.132 | 0.194 | 0.923 |
|       | 0.040 | 0.062 | 0.361 |
|       | 0.017 | 0.027 | 0.169 |

|       | Ar    | Kr    | Xe    |
|-------|-------|-------|-------|
| 21000 | 0.040 | 0.444 | 0.333 |
|       | 0.131 | 0.186 | 0.931 |
|       | 0.039 | 0.060 | 0.355 |
|       | 0.017 | 0.026 | 0.165 |
| 22000 | 0.035 | 0.404 | 0.299 |
|       | 0.131 | 0.180 | 0.940 |
|       | 0.039 | 0.057 | 0.351 |
|       | 0.017 | 0.025 | 0.162 |
| 23000 | 0.031 | 0.369 | 0.268 |
|       | 0.131 | 0.174 | 0.947 |
|       | 0.039 | 0.055 | 0.348 |
|       | 0.017 | 0.024 | 0.159 |
| 24000 | 0.028 | 0.336 | 0.242 |
|       | 0.130 | 0.170 | 0.954 |
|       | 0.039 | 0.054 | 0.345 |
|       | 0.017 | 0.023 | 0.157 |
| 25000 | 0.024 | 0.307 | 0.218 |
|       | 0.130 | 0.166 | 0.961 |
|       | 0.039 | 0.052 | 0.343 |
|       | 0.016 | 0.022 | 0.155 |
| 26000 | 0.022 | 0.281 | 0.197 |
|       | 0.130 | 0.162 | 0.968 |
|       | 0.039 | 0.051 | 0.341 |
|       | 0.016 | 0.022 | 0.154 |
| 27000 | 0.020 | 0.257 | 0.179 |
|       | 0.129 | 0.159 | 0.974 |
|       | 0.039 | 0.050 | 0.339 |
|       | 0.016 | 0.021 | 0.152 |
| 28000 | 0.018 | 0.236 | 0.163 |
|       | 0.129 | 0.157 | 0.979 |
|       | 0.039 | 0.049 | 0.337 |
|       | 0.016 | 0.021 | 0.151 |
| 29000 | 0.016 | 0.217 | 0.148 |
|       | 0.129 | 0.155 | 0.985 |
|       | 0.038 | 0.048 | 0.336 |
|       | 0.016 | 0.021 | 0.150 |
| 30000 | 0.014 | 0.199 | 0.135 |
|       | 0.129 | 0.153 | 0.990 |
|       | 0.038 | 0.047 | 0.335 |
|       | 0.016 | 0.020 | 0.149 |

表 6.2.10 蛍光 XAFS 用電離箱 (PF 製)  
全ガス長 100mm

| Ar    |       | Kr    |       | Xe    |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 4000  | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
|       |       | 0.892 | 0.983 | 0.998 | 0.958 |
|       |       | 0.504 | 0.720 | 0.998 | 0.463 |
|       |       | 0.263 | 0.980 | 0.945 | 0.232 |
| 5000  | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
|       |       | 0.694 | 0.884 | 0.969 | 0.964 |
|       |       | 0.308 | 0.990 | 0.788 | 0.431 |
|       |       | 0.147 | 0.892 | 0.788 | 0.209 |
| 6000  | 0.993 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
|       |       | 0.508 | 0.720 | 0.998 | 0.967 |
|       |       | 0.196 | 0.946 | 0.876 | 0.418 |
|       |       | 0.089 | 0.745 | 0.603 | 0.201 |
| 7000  | 0.960 | 0.997 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
|       |       | 0.377 | 0.558 | 0.985 | 0.971 |
|       |       | 0.134 | 0.860 | 0.741 | 0.408 |
|       |       | 0.060 | 0.594 | 0.447 | 0.194 |
| 8000  | 0.892 | 0.983 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
|       |       | 0.295 | 0.997 | 0.945 | 0.975 |
|       |       | 0.100 | 0.758 | 0.603 | 0.399 |
|       |       | 0.044 | 0.469 | 0.331 | 0.188 |
| 9000  | 0.797 | 0.946 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
|       |       | 0.244 | 1.000 | 0.876 | 0.979 |
|       |       | 0.080 | 0.665 | 0.482 | 0.391 |
|       |       | 0.035 | 0.379 | 0.839 | 0.183 |
| 10000 | 0.694 | 0.884 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
|       |       | 0.212 | 1.008 | 0.788 | 0.983 |
|       |       | 0.068 | 0.592 | 0.384 | 0.384 |
|       |       | 0.029 | 0.318 | 0.754 | 0.178 |
| 11000 | 0.594 | 0.806 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
|       |       | 0.191 | 1.020 | 0.694 | 0.988 |
|       |       | 0.060 | 0.538 | 0.308 | 0.378 |
|       |       | 0.026 | 0.276 | 0.667 | 0.174 |
| 12000 | 0.504 | 0.720 | 0.998 | 0.998 | 0.998 |
|       |       | 0.176 | 1.034 | 0.604 | 0.992 |
|       |       | 0.055 | 0.498 | 0.840 | 0.373 |
|       |       | 0.024 | 0.247 | 0.584 | 0.171 |
| 13000 | 0.427 | 0.636 | 0.994 | 0.994 | 0.994 |
|       |       | 0.166 | 1.049 | 0.523 | 0.992 |
|       |       | 0.051 | 0.470 | 0.780 | 0.373 |
|       |       | 0.022 | 0.227 | 0.510 | 0.171 |
| 14000 | 0.362 | 0.557 | 0.985 | 0.985 | 0.985 |
|       |       | 0.158 | 1.064 | 0.454 | 0.985 |
|       |       | 0.049 | 0.448 | 0.721 | 0.373 |
|       |       | 0.021 | 0.212 | 0.446 | 0.171 |
| 15000 | 0.308 | 0.990 | 0.969 | 0.969 | 0.969 |
|       |       | 0.153 | 0.529 | 0.397 | 0.969 |
|       |       | 0.047 | 0.212 | 0.666 | 0.373 |
|       |       | 0.020 | 0.099 | 0.393 | 0.171 |
| 16000 | 0.263 | 0.980 | 0.945 | 0.945 | 0.945 |
|       |       | 0.148 | 0.471 | 0.351 | 0.945 |
|       |       | 0.045 | 0.181 | 0.617 | 0.373 |
|       |       | 0.019 | 0.083 | 0.350 | 0.171 |
| 17000 | 0.226 | 0.966 | 0.914 | 0.914 | 0.914 |
|       |       | 0.145 | 0.421 | 0.314 | 0.914 |
|       |       | 0.044 | 0.157 | 0.575 | 0.373 |
|       |       | 0.019 | 0.071 | 0.316 | 0.171 |
| 18000 | 0.195 | 0.946 | 0.876 | 0.876 | 0.876 |
|       |       | 0.142 | 0.379 | 0.957 | 0.876 |
|       |       | 0.043 | 0.138 | 0.539 | 0.373 |
|       |       | 0.018 | 0.062 | 0.288 | 0.171 |
| 19000 | 0.169 | 0.921 | 0.834 | 0.834 | 0.834 |
|       |       | 0.140 | 0.344 | 0.956 | 0.834 |
|       |       | 0.042 | 0.122 | 0.509 | 0.373 |
|       |       | 0.018 | 0.055 | 0.265 | 0.171 |
| 20000 | 0.147 | 0.892 | 0.788 | 0.788 | 0.788 |
|       |       | 0.138 | 0.315 | 0.957 | 0.788 |
|       |       | 0.042 | 0.110 | 0.484 | 0.373 |
|       |       | 0.018 | 0.049 | 0.247 | 0.171 |

|       | Ar    | Kr    | Xe    |
|-------|-------|-------|-------|
| 21000 | 0.129 | 0.858 | 0.741 |
|       |       | 0.137 | 0.291 |
|       |       | 0.041 | 0.100 |
|       |       | 0.018 | 0.044 |
| 22000 | 0.113 | 0.822 | 0.694 |
|       |       | 0.136 | 0.270 |
|       |       | 0.041 | 0.091 |
|       |       | 0.017 | 0.040 |
| 23000 | 0.100 | 0.784 | 0.647 |
|       |       | 0.135 | 0.253 |
|       |       | 0.040 | 0.084 |
|       |       | 0.017 | 0.037 |
| 24000 | 0.089 | 0.745 | 0.603 |
|       |       | 0.134 | 0.239 |
|       |       | 0.040 | 0.079 |
|       |       | 0.017 | 0.035 |
| 25000 | 0.079 | 0.706 | 0.560 |
|       |       | 0.133 | 0.227 |
|       |       | 0.040 | 0.074 |
|       |       | 0.017 | 0.032 |
| 26000 | 0.071 | 0.667 | 0.520 |
|       |       | 0.132 | 0.216 |
|       |       | 0.040 | 0.070 |
|       |       | 0.017 | 0.031 |
| 27000 | 0.064 | 0.629 | 0.482 |
|       |       | 0.132 | 0.207 |
|       |       | 0.040 | 0.067 |
|       |       | 0.017 | 0.029 |
| 28000 | 0.057 | 0.592 | 0.447 |
|       |       | 0.131 | 0.199 |
|       |       | 0.039 | 0.064 |
|       |       | 0.017 | 0.028 |
| 29000 | 0.052 | 0.557 | 0.414 |
|       |       | 0.131 | 0.193 |
|       |       | 0.039 | 0.061 |
|       |       | 0.017 | 0.027 |
| 30000 | 0.047 | 0.523 | 0.384 |
|       |       | 0.131 | 0.187 |
|       |       | 0.039 | 0.059 |
|       |       | 0.017 | 0.026 |

表 6.2.11 BL-9A で推奨する電離箱用ガス

| E/ke |   | I0        | I         |
|------|---|-----------|-----------|
| 4.0  | S | N2(30)+He | N2        |
| 5.0  | S | N2(30)+He | N2        |
| 6.0  | S | N2(30)+He | N2        |
| 7.0  | S | N2        | Ar(15)+N2 |
| 8.0  | S | N2        | Ar(15)+N2 |
| 9.0  | S | N2        | Ar(15)+N2 |
| 10.0 | S | N2        | Ar(15)+N2 |
| 11.0 | S | N2        | Ar(15)+N2 |
| 12.0 | S | Ar(15)+N2 | Ar(25)+N2 |
| 13.0 | S | Ar(25)+N2 | Ar(50)+N2 |
| 14.0 | S | Ar(25)+N2 | Ar(50)+N2 |
| 15.0 | S | Ar(50)+N2 | Ar        |

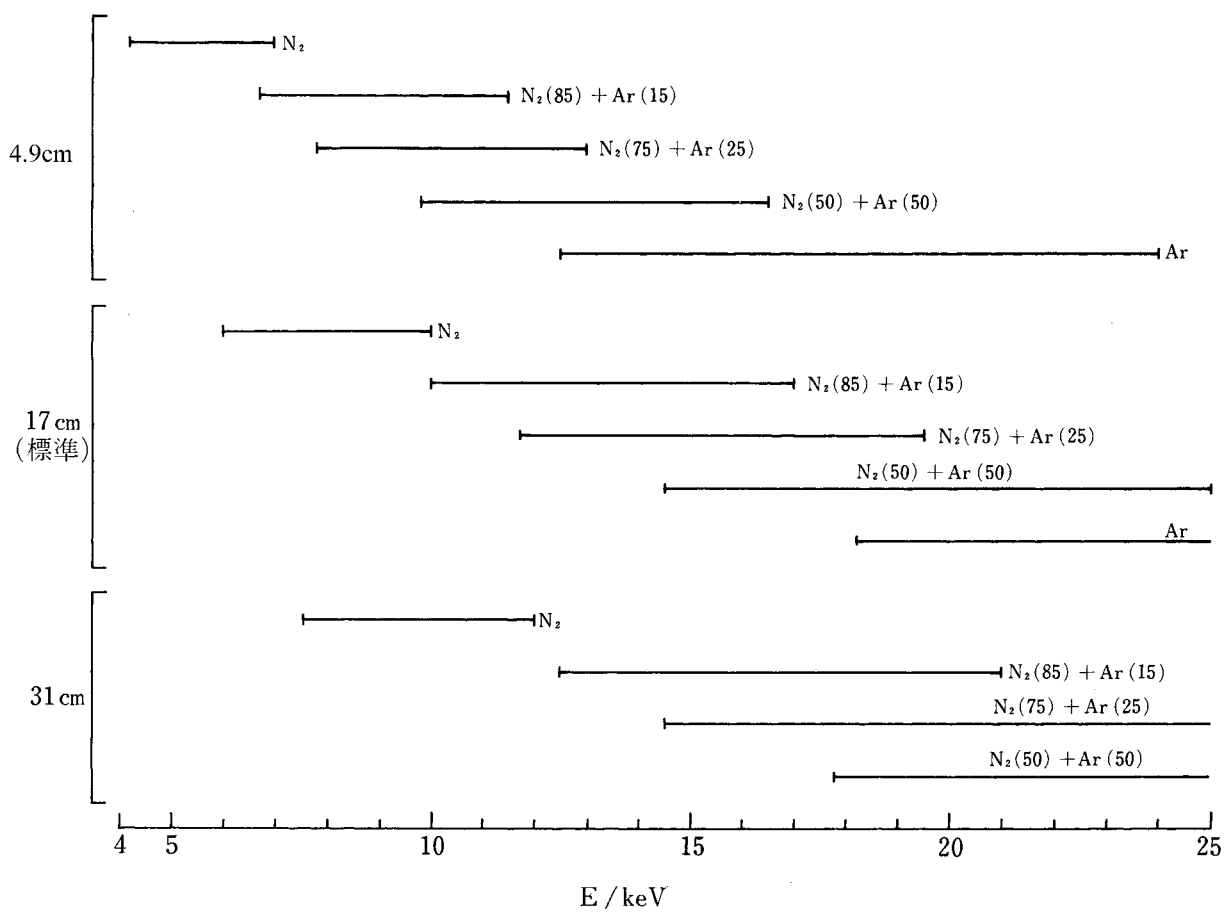


図 6.2.1 I<sub>0</sub> 用ガスの例

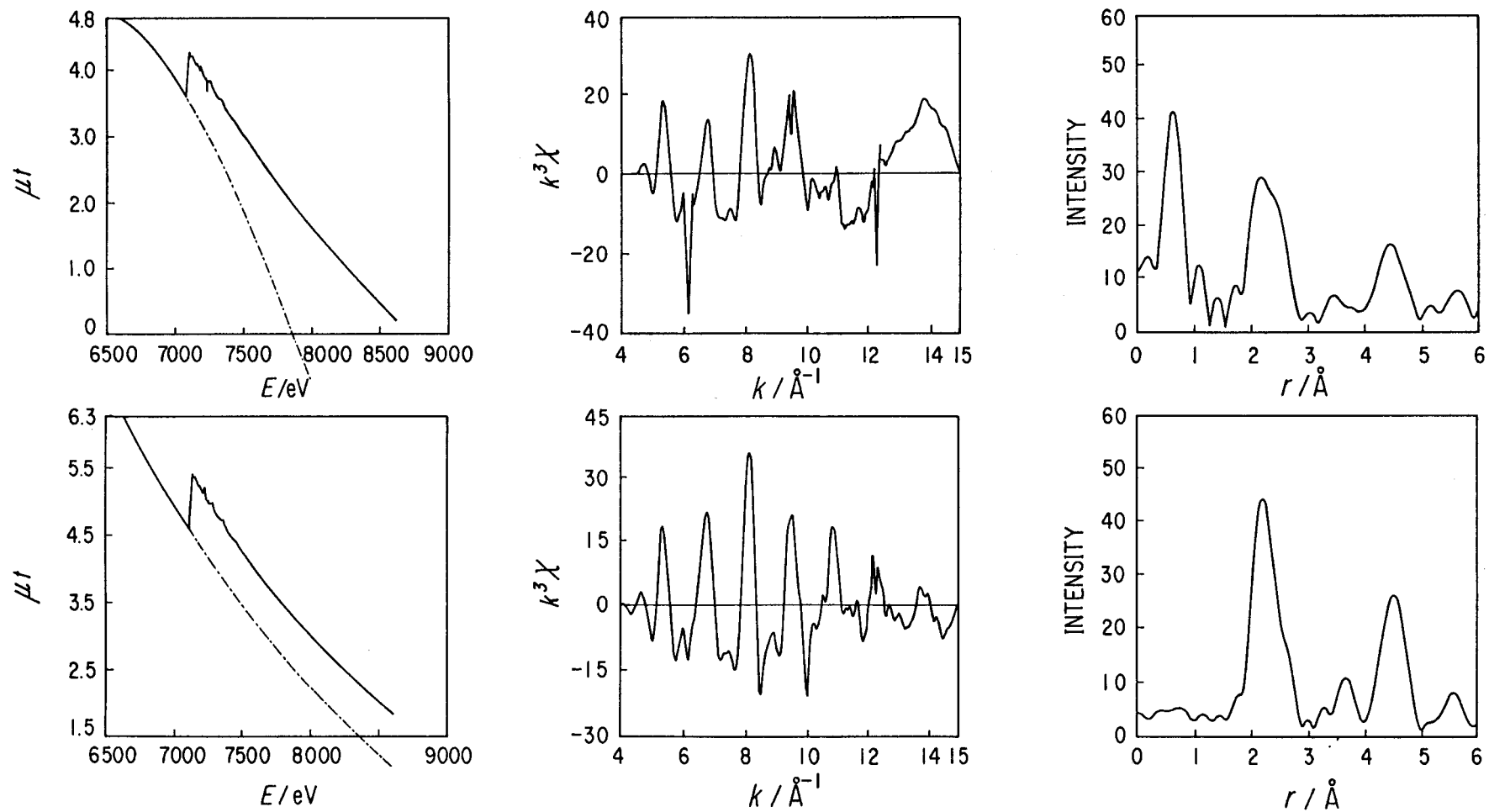


図 6.2.2 検出器のガスを変えたときのスペクトルの変化

試料： 2.5  $\mu\text{m}$ の鉄箔と 360  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を重ねた物。

検出ガス：上の図は  $I_0$ に  $\text{N}_2$ を  $I$ に  $\text{Ar}$ を、下は  $I_0$ に  $\text{N}_2$ を  $I$ にも  $\text{N}_2$ を用いた。 $I$ に高調波に対する検出効率の低いガスを使用することで高調波の影響を軽減している。

## 第7節 参考文献

- [1] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, , *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 769 (1981).
- [2] G. E. George, W. E. Cleland, Jr., J. H. Enemark, B. E. Smith, C. A. Kipke, S. A. Roberts and S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2541 (1990).
- [3] <http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/exp/mos2.html>
- [4] "International Tables for X-ray Crystallography", vol.3, p161, Kynoch Press.
- [5] K. Lu and E. A. Stern, *Nucl. Instr. Meth.*, **212**, 475 (1983).
- [6] J. Goulon, C. Goulon-Ginet, R. Cortes and J. M. Dubois, *J. Phys.(Paris)*, **43**, 539 (1982).
- [7] M. Nomura, *Anal. Chem.*, **64**, 2711 (1992).
- [8] 例えば 日本化学会編「実験化学講座 (続) 10 赤外吸収スペクトル」丸善(1964)、同会編「新実験化学講座 基礎技術3 光」丸善(1976)。日本化学会編「第4版 実験化学講座6 分光」丸善(1991)。古い版の方が試料調製について詳しい。
- [9] E. D. Eanes, J. L. Costa, A. Mackenzie and W. K. Warburton, *Rev. Sci. Instrum.*, **51**, 1579 (1980)。村田隆紀、科研費総合研究(B)研究成果報告書「X線吸収微細構造の測定・解析方法の調査研究」(代表：黒田晴雄)(1991), pp44.
- [10] S. C. Moss, H. Metzger, M. Eisner, H. W. Huang and S. H. Hunter, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 1559 (1978).
- [11] T. S. Ertel and H. Bertagnolli, *Nucl. Instrum. Methods*, **B73**, 199 (1993).
- [12] F. Villain, V. Briois, I. Castro, C. Helary and M. Verdaguer, *Anal. Chem.*, **65**, 2545 (1993).
- [13] J. C. Mikkelsen, Jr., J. B. Boyce and R. Allen, *Rev. Sci. Instrum.*, **51**, 388 (1980). K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama, *J. Phys., Condens. Matter*, **3**, 7495 (1991).
- [14] S. Sueno, I. Nakai, M. Imafuku, H. Morikawa, M. Kimata, K. Ohsumi, M. Nomura and O. Shimomura, *Chem. Lett.*, 1663 (1986).
- [15] P. Rabe, G. Tolkiehn and A. Werner, *J. Phys.*, **C12**, 1173 (1979).
- [16] W. Niemann, doctor thesis, Kiel (1985).
- [17] 野村、放射光、**2** (8), 63 (1989)。M. Nomura and A. Koyama, *KEK Report* 89-16 (1989).
- [18] E. A. Stern and K. Lu, *Nucl. Instrum. Methods*, **195**, 415 (1982).
- [19] F. Comin, L. Incoccia and S. Mobilio, *J. Phys.*, **E16**, 83 (1983).
- [20] E. A. Stern and K. Kim, *Phys. Rev.*, **B23**, 3781 (1981).
- [21] D. M. Pease, *Appl. Spectrosc.*, **30**, 405 (1976).
- [22] E.R.Cohen and B.N.Taylor, *J. Chem. Phys. Ref. Data*, **17**, 1795 (1988).
- [23] M. Nomura *KEK Report* 85-7 (1985).