JAEA-Technology 2009-058



SPring-8 BL14B1 における Dispersive XAFS 実験の手引き

A Guide to Dispersive XAFS Measurements at BL14B1 in SPring-8

岡島 由佳 松村 大樹 西畑 保雄 小西 啓之 水木 純一郎

Yuka OKAJIMA, Daiju MATSUMURA, Yasuo NISHIHATA Hiroyuki KONISHI and Jun'ichiro MIZUKI

> 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット

Synchrotron Radiation Research Center Quantum Beam Science Directorate

December 2009

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2009

JAEA-Technology 2009-058

SPring-8 BL14B1 における Dispersive XAFS 実験の手引き

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット 岡島 由佳*、松村 大樹、西畑 保雄、小西 啓之*、水木 純一郎**

(2009年9月28日受理)

2004 年度から 2006 年度にかけて、大型放射光施設 (SPring-8)の日本原子力研究開発機構専 用ビームライン BL14B1 において、時分割 XAFS 測定を行うことを目的とした Dispersive XAFS 装置 を整備した。その後立ち上げ調整を行い、2006 年 4 月より利用実験を開始している。本稿では、 BL14B1 における Dispersive XAFS の概要と装置の使用方法等を解説する。

関西光科学研究所(駐在):〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

+ 関西光科学研究所

** 量子ビーム応用研究部門

※技術開発協力員:スプリングエイトサービス株式会社

JAEA-Technology 2009-058

A Guide to Dispersive XAFS Measurements at BL14B1 in SPring-8

Yuka OKAJIMA^{**}, Daiju MATSUMURA, Yasuo NISHIHATA, Hiroyuki KONISHI⁺ and Jun'ichiro MIZUKI⁺⁺

> Synchrotron Radiation Research Center Quantum Beam Science Directorate Japan Atomic Energy Agency Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo-ken

> > (Received September 28, 2009)

From 2004 to 2006, the Dispersive XAFS system was constructed at JAEA beamline BL14B1 in SPring-8, and has been improved. Recently, the application of this system to materials science started. We report on the outline of this Dispersive XAFS system and explain its operations.

Keywords : Synchrotron Radiation Facility, SPring-8, BL14B1, Energy Dispersive XAFS, Wide Band Energy Region

⁺ Kansai Photon Science Institute

⁺⁺ Quantum Beam Science Directorate

^{*} Collaborating Engineer from SPring-8 service Co., Ltd

目次

1.	はじめに1		
2.	BL14B1の概要	2	
3.	Dispersive XAFS で使用する輸送チャンネル光学系	4	
	3.1 概要	4	
	3.2 TC1スリット	5	
	3.3 M1 ミラーおよび M2 ミラー	6	
	3.4 傾斜架台と昇降架台1	9	
4.	Dispersive XAFS 装置	10	
	4.1 概要	10	
	4.2 ポリクロメータ	12	
	4.3 試料部	16	
	4.4 検出器	17	
5.	制御とユーザーインターフェース	19	
	5.1 概要	19	
	5.2 ステージ類の操作	19	
	5.3 XHipic による画像の取り込み	22	
	5.4 スペクトルデータへの変換	25	
6.	データ評価	27	
	6.1 エネルギー分解能	27	
	 6.2 データの安定性・再現性 	29	
7.	In situ 測定の例 — ペロブスカイト型自動車触媒の特性解明	31	
	7.1 概要	31	
	7.2 実験のセットアップ	32	
	7.3 測定手順	32	
	7.4 測定結果	33	
8.	今後の計画	35	
謝問	辞	36	
参表	考文献	36	

付録 (装置操作手順)

A1.	傾斜架	台と昇降架台1	37
A2.	Dispers	ive XAFS 装置の制御プログラム	39
	A2.1	ステージ類の操作	39
	A2.2	画像データの収集	40
	A2.3	画像データからスペクトルデータへの変換	43

Contents

1.	Introduction1		
2.	Outline of BL14B12		
3.	Opti	cs for Dispersive XAFS	4
	3.1	Outline	4
	3.2	TC1 slit	5
	3.3	M1 mirror and M2 mirror	6
	3.4	Inclined table and lifted table 1	9
4.	Dispe	ersive XAFS	10
	4.1	Outline	10
	4.2	Polychromator	12
	4.3	Around sample	16
	4.4	Detector	17
5.	Cont	rol system and user interface	19
	5.1	Outline	19
	5.2	Operation of stages	19
	5.3	Collecting images by XHipic	22
	5.4	Converting images into spectra	25
6.	Evalu	ation of data	27
	6.1	Energy resolution	27
	6.2	Stability and precision	29
7.	An e	xample of <i>in situ</i> experiment	
		— Characterization of perovskite catalyst for automobiles	31
	7.1	Outline	31
	7.2	Set up of device	32
	7.3	Experimental method	32
	7.4	Results	33
8.	Futu	re view	35
Acl	knowle	dgments	36
Ref	erence	s	36

Appendix (Operation manual)

A1.	Inclinin	g table and lifting table 1	37
A2.	Operati	on programs for Dispersive XAFS	39
	A2.1	Operation of stages	39
	A2.2	Collecting images by XHipic	40
	A2.3	Converting images into spectra	43

1. はじめに

大型放射光施設 SPring-8の日本原子力研究開発機構専用ビームライン BL14B1 は、偏向電磁石を光源と する白色/単色 X 線の利用が可能な汎用ビームラインで、回折および XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 測定を中心とした利用研究が行われている。ここに時分割 XAFS 測定を行うことを目的とした Dispersive XAFS 装置を整備した。2004 年度から2006 年度にかけて装置の整備を行った後、立ち上げ調整 作業を行い、2006 年4月より利用実験を開始している。

通常の XAFS 測定法(Conventional XAFS)では、二結晶分光器を駆動してエネルギーの走査を行いなが ら試料のX線吸収量を測定していくため、一つのスペクトルデータを収集するのに数分から数10分を必要と する。しかしながら、化学反応中の試料における局所構造の動的な変化を in situで観測するためには、より 高速なデータ収集を行わねばならない。高速 XAFS 測定法としては、Quick XAFSとDispersive XAFS が挙 げられる。Quick XAFS は、分光結晶のブラッグ角を高速駆動することによりエネルギーを走査する方法で[1, 2]、1 秒以下の測定が可能となっている。特に、現在ではアンジュレータを光源に使用してチャンネルカット 結晶を駆動することで、20msec~50msec 程度の高速測定を行っているビームラインもある[3]。一方、 Dispersive XAFS は通常の XAFS 測定や Quick XAFS と大きく異なり、二結晶分光器を使用せず、白色X線を 使用する方法で[4,5]、この20年ほどの間に放射光と組み合わされて発展してきた。エネルギー幅の広い白 色X線を湾曲分光結晶(ポリクロメータ)に導入し、測定に必要な範囲のエネルギー幅を持つX線を試料に 照射し、位置敏感型検出器を用いることで一挙に XAFS スペクトルを測定することが可能となる[6, 7]。このと き、一つのスペクトルデータを収集するのに必要な時間は、数10msecから数100msecである。さらに時間分 解能の高い測定でも充分なX線強度を確保するために、より強力な光源でエネルギー幅の大きい準単色光 を取り出せるテーパードアンジュレータの利用も行われている[6,8]。実用上の時間分解能だけに着目する と、上述のアンジュレータ光源で行われる Quick XAFS との差異は少なくも思えるが、アンジュレータ光源の Quick XAFS では、高速駆動されるチャンネルカット結晶に冷却機構を付属させることが困難であるため熱 負荷の除去が充分ではなく、光学系の安定性という点ではやや問題が残る。一方、Dispersive XAFSの光学 系には機械的駆動部が無いため、得られるX線の強度や位置は非常に安定しており、正確な測定が可能と なっている。

我々は、Dispersive XAFS 装置の整備にあたり、広いエネルギー領域において高い安定性を持つシステムの構築を目指した。本装置は、相対的に強度の弱い偏向電磁石からの X 線でも幅広のポリクロメータを使うことで、水平方向に広がった白色 X 線を有効に取り込むことのできる設計となっており、測定に必要な X 線 強度を確保することができる。

BL14B1のDispersive XAFS装置は80keVまでのエネルギー領域で利用できる設計とした。40keV以下で はミラーを使用し、高次光除去と鉛直方向の集光が行えるようにした。また、他の実験装置と共存させるため に、Dispersive XAFS装置本体は光軸上への挿入・退避が可能な水平移動機構上に設けられている。本稿 では、BL14B1でのDispersive XAFS装置の使用および操作方法について解説する。

2. BL14B1 の概要

一般にビームラインは、光源、フロントエンド(Front End : FE)、輸送チャンネルおよび実験装置で構成され、光源およびFE は遮蔽壁内部のマシン収納部に、輸送チャンネルおよび実験装置は実験ホールにそれぞれ設置されている。光源は電子が高速で回る蓄積リングより放射光を取り出す部分であり、偏向電磁石やアンジュレータ、ウィグラーなどの挿入光源がある。FE は光源からの放射光を輸送チャンネルに導く部分であり、発生した放射光から膨大な熱成分を除去するためのアブソーバや光を成形するスリット、さらにはメインビームシャッター(MBS)などから構成されている。輸送チャンネルは光学ハッチ内に設置されており、二結晶分光器、ミラー、スリットおよびダウンストリームシャッター(DSS)で構成されている。これらの機器はハッチ外に設置されたビームラインワークステーション(BL-WS)のX端末から操作することが可能である。なお、輸送部における真空悪化が蓄積リングに影響しないように FE と輸送チャンネルとは 2 重の Be 窓で分離されている。実験装置は実験ハッチ内に設置され、研究にあわせて様々な装置が用意されている。

BL14B1の輸送チャンネルおよび実験装置の構成を図 2.1 に示す。BL14B1の光学設計および各機器の 基本構造は、SPring-8における標準型偏向電磁石ビームラインのそれに準じており、光学ハッチおよび2つ



図 2.1 BL14B1 の構成

の実験ハッチより構成されている。BL14B1の光学ハッチにはTC1スリット、二結晶分光器およびガンマスト ッパー、その上下流に配置されたM1ミラーとM2ミラー、DSSなどが格納されている。ミラーを使用する場合 は、二結晶分光器およびガンマストッパーより下流の機器の傾斜や高さを、ミラーの反射角に応じて変更す る必要がある。このため、二結晶分光器およびガンマストッパーは傾斜架台の上に、M2ミラーおよびDSSは 昇降架台1の上にそれぞれ設置されている。同様に、実験ハッチ1の昇降架台2および実験ハッチ2の昇 降架台3の上には、輸送チャンネルを構成する真空パスと真空排気装置が設置されている。特に、昇降架 台2には床に敷設されたレール上を水平移動する機構が装備され、光軸上への挿入・退避が可能となって おり、実験ハッチ1を使用する場合は実験装置との干渉を避けるために光軸上から退避される。また、実験 ハッチ2を使用する場合は光軸上で昇降架台2と昇降架台3に設置されている真空パスが連結され、輸送

本ビームラインの最大の特徴は、多種多様な実験に対応するために、二結晶分光器を用いた単色X線に加え、偏向電磁石から得られる白色X線を利用できることである。そのため、図2.1に示すように実験ハッチ2は単色X線のみであるが、実験ハッチ1は単色、白色X線の両方が使用可能な遮蔽設計となっており、使用する実験ハッチと使用するX線(白色もしくは単色)の組み合わせによって次の3つの実験モードが、使用するX線の種類と実験装置に応じて選択できるようになっている。

- 実験ハッチ1白色実験モード
- 実験ハッチ1単色実験モード
- 実験ハッチ2単色実験モード

ここで、単色 X 線の出射高さは二結晶分光器のオフセットにより 1430mm であるが、白色 X 線使用時は、 二結晶分光器を光軸上から退避し、フロントエンド終端の Be 窓を通過してきた白色 X 線を実験ハッチ1 まで 導入するため、その出射高さは 1400mm となる。そのため、これらの切り替えに際しては、輸送チャンネル中 のガンマストッパー等のビームライン構成機器の位置情報に関するインターロックシステムによる監視が行 われている。図 2.2 はインターロックシステムタッチパネル上の実験モード切り替え画面である。

そしてこの特徴を生かした装置として、実験ハッチ1には超高圧発生装置と Dispersive XAFS 装置が、実 験ハッチ2には κ型多軸回折計が設置されている。各実験装置はタイムシェアで利用される。



図 2.2 インターロックシステム実験モード切り替え画面

3. Dispersive XAFS で使用する輸送チャンネル光学系

3.1 概要

Dispersive XAFS 測定では、実験ハッチ1 白色実験モードを使用する。この実験モードでの輸送チャンネル構成機器の正常状態を表 3.1.1 に示す。

Dispersive XAFS では白色 X 線をそのまま実験ハッチ 1 へ導入するため、二結晶分光器を LOWER 位置 (第一結晶の高さ;1385mm)まで下げ、第一結晶と第二結晶の間に白色 X 線を通す。また、ガンマストッパー を LOWER 位置にして、ガンマストッパーの開口の中心が白色 X 線の高さと一致するようにする。傾斜架台 および昇降架台1の基本位置はそれぞれ 0.0 mrad、-30 mm であるが、ミラーを使用する場合は、ミラーの反 射角度に応じた X 線の出射方位と高さの変化に対応するため、任意の位置をとるようにする。DSS は常時 OPEN 状態とし、実験ハッチ 1 への白色 X 線の導入・停止はフロントエンドに設置されている MBS の開閉に よって行う。これは、白色 X 線が水冷機構を持たない DSS を照射しないようにするためである。また、実験ハ ッチ 1 内の可動式エンドストッパーを IN 位置にすることで、実験ハッチ 1 における X 線ビームの使用が可能 となる。

次節では、Dispersive XAFS 測定で使用する輸送チャンネル構成機器である TC1 スリット、M1 ミラー、M2 ミラー、傾斜架台・昇降架台に関して、仕様と操作方法を解説する。なお、輸送チャンネル光学素子(TC1 ス リット、M1 ミラー、M2 ミラー)の駆動軸座標系は図 3.1.1 の通りである。

	位置条件	インターロックによる監視の有無
二結晶分光器	LOWER	無
ガンマストッパー	LOWER	有
傾斜架台の傾斜角度	0.0 mrad *	無
昇降架台1	– 30 mm *	無
DSS	常時 OPEN	有
可動式エンドストッパー	IN	有

表 3.1.1 実験ハッチ1 白色実験モードにおける輸送チャンネル機器の正常状態

*ミラー不使用の場合



図 3.1.1 輸送チャンネル光学素子の駆動軸座標系

3.2 TC1 スリット

TC1 スリットは光源から 27.5m の位置にあり、Upper、Lower、Ring、Hall の 4 枚のタンタル製ブレードで構成されている。ブレードはそれぞれ水冷された銅ブロック上に取り付けられている。Dispersive XAFS 装置に入射するビームサイズは、この TC1 スリットで調整される。ブレードの駆動は、BL-WS の X 端末より行う。操作 GUI 画面を図 3.2.1 に示す。4 枚のブレードはそれぞれ独立に駆動できるほか、スリットの開口幅と開口中心位置を入力して駆動することもできる。その場合は、鉛直方向と水平方向の位置をそれぞれ Vertical と Horizontal、鉛直方向と水平方向の開口幅をそれぞれ Height、Width 定義としている。



図 3.2.1 BL-WSのX端末におけるTC1スリット操作画面

3.3 M1 ミラーおよび M2 ミラー

M1 ミラー(寸法 1000(L)×90(W)×50(D) mm³、有効反射領域 900(L)×60(W) mm²)は二結晶分光器の直上 流に、M2ミラー(寸法 1000(L)×100(W)×50(D) mm³、有効反射領域 950(L)×70(W) mm²)はガンマストッパー の直下流に配置されている。両者共、Si 単結晶基板の表面に Rh がコーティングされた全反射平板ミラーで ある。これらのミラーには、トヤマ製X線全反射集光ミラー駆動装置(湾曲機構付)が付属しており(図 3.3.1)、 傾き角や高さの調整に加えて、鉛直方向の集光を行うことができる。また、白色 X 線の照射による熱負荷を 除去するための水冷機構も備えている。M1ミラーは上はね型、M2ミラーは下はね型である。ミラーを使用し ないときは、M1ミラーは光軸に対して 10mm 下 (Z = -10 mm) に、M2ミラーは 10mm 上 (Z = 10 mm)に退避 させられる。

ミラーの光軸への挿入および反射角度・曲げ機構の駆動はすべてパルスモータによって行われており、 その操作は BL-WS の X 端末において行う。図 3.3.2 に X 端末の操作 GUI 画面を示す。ミラーの反射角度 θ y は mrad 単位で入力する。ミラーの光軸への挿入は Z 軸方向駆動によって行い、Z=0 mm が光軸中心高 さにミラー表面が一致する位置である。M1ミラーの曲げ量(M1 bend)とM2ミラーの曲げ量(M2 bend)は パルス単位で指定され、曲げを大きくするには M1 ミラーは正、M2 ミラーは負に動かす。駆動順序は、① θ y (反射角設定) ②Z (光軸上への出し入れ) ③Bend (曲げ)とする。但し、ビームの集光を行う場合の Bend 値の入力に関しては、ミラーの曲げを小さくする(Bend の値を大きくする)ときは、一旦+5000pulses にしてから目的の値に動かす(例; -70000 → 0 → +5000 → -60000) ことを推奨する。なお、白色 X 線が輸送チャンネルの水冷されていない機器類に照射するのを避けるため、ミラーを光軸上へ挿入すると きは、必ず MBS を閉じた状態で行う。



図 3.3.1 ミラー駆動機構図

ミラーを使用する場合、ミラーの有効反射領域により、使用できるビームサイズが制限される。水平方向は TC1 スリットの開口限界によってビームサイズが決まっており、TC1 スリットの Width 値で 40mm までとなって いる。鉛直方向はミラーの反射角度に応じて、TC1 スリットの Height 値が決まる。ミラーの反射角度に応じた TC1 スリットの Height 値と、M1 ミラーでビームの鉛直方向の発散を平行化したときの M1 ミラーのベンド量 (M1 bend)およびM2ミラーのベンド量(M2 bend)のパルス数を、表3.3.1に示す。このとき、Dispersive XAFS 装置の試料位置における鉛直方向のビームサイズは、TC1 スリットの Height 値と同じサイズとなっている。ま た、Dispersive XAFS 装置の試料位置で鉛直方向のビームサイズを 0.2mm 以下に集光させる場合は、M1 bend および M2 bend のパルス数は、表3.3.2 に示す値となる。



(a) M1 ミラー操作画面



(b) M2 ミラー操作画面

図 3.3.2 ミラー駆動軸操作画面

ミラー反射角度(mrad)	TCslit1 height(mm)	M1 bend(pulses)	M2 bend(pulses)*
7.0	3.0	-22000	-46000
5.0	2.0	-28000	-46000
3.0	1.2	-37500	-46000
2.0	0.8	-41000	-46000
1.0	0.3	-44500	-46000

表 3.3.1	平行ビーム状態でのミラーのベンド量
---------	-------------------

* M2 ミラーが平板状態となるパルス数

表 3.3.2 試料位置で鉛直方向のビームサイズが 0.2mm となるときのミラーのベンド量

ミラー反射角度(mrad)	TCslit1 height(mm)	M1 bend(pulses)	M2 bend (pulses)
7.0	3.0	32000	-90000
5.0	2.0	4000	-90000
3.0	1.2	-30000	-90000
2.0	0.8	-41000	-78000
1.0	0.3	-44500	-60000

Dispersive XAFS 測定において正確なスペクトルを得るためには、ミラーによる高次光除去は非常に重要である。図3.3.3 に、M1ミラーおよび M2ミラーを使用したときのビーム反射率を示す。測定エネルギー領域で十分な反射率が確保され、かつ高次光成分が充分に除去されるような反射角を選択しなければならない。なお、ミラーの反射材が Rh であるため、Rhの K 吸収端(23.22 keV)を含むエネルギー領域での測定では注意が必要である。



Energy (keV)

図 3.3.3 M1, M2 ミラーを使用したときのビーム反射率

3.4 傾斜架台と昇降架台1

Dispersive XAFS 測定時にミラーを使用する場合は、ミラーの反射角に応じて傾斜架台の角度と昇降架台 1の高さを変更する必要がある。表 3.4.1 はミラー反射角度と昇降架台 1 高さの対応表である。BL14B1の傾 斜架台と昇降架台 1 は各架台に設置されたサーボモーターによって駆動され、その制御は光学ハッチ 1 自 動扉の脇に設置された架台制御盤(図 3.4.1)を操作することによって行われる。操作手順は付録 A1 項を参 照すること。

表 3.4.1. Dispersive XAFS 測定時のミラー反射角度と昇降架台 1 高さ

ミラー反射角度 (mrad)	昇降架台1高さ (mm)
7.0	41.4
5.0	21.0
3.0	0.6
2.0	-9.5
1.0	-19.7



図 3.4.1 架台制御盤

4. Dispersive XAFS 装置

4.1 概要

Dispersive XAFS 装置は、BL14B1 の実験ハッチ 1 内に設置されている。実験ハッチ 1 には、Dispersive XAFS 装置の上流側に超高圧発生装置も設置されているが、両者共に光軸上への挿入・退避を可能にする 水平移動機構を備えているため、タイムシェアで使用できるようになっている。

Dispersive XAFS の原理は、幅広の白色 X 線を機械的に湾曲させた分光結晶に照射し、同一結晶格子面 に対するビーム入射角がビームの端から端までで連続的に異なることを利用して、スペクトル測定に必要な エネルギー範囲を一挙に分光するものである。この光学系の特徴から、X 線を単色化するモノクロメータに 対して、Dispersive XAFS の分光結晶はポリクロメータと呼ばれる。また、機械的に分光結晶を湾曲させてい るため、得られるビームは焦点を結ぶ。この焦点位置に試料を設置し、試料を透過してきたビームを位置敏 感型検出器で検出する。検出器上の位置はエネルギーに対応する。



図 4.1.1 Dispersive XAFS の原理

試料を置かずに測定したデータをⅠ₀とし、試料を設置して測定したデータをⅠとして、吸収スペクトルを得る。 図4.1.1にDispersive XAFS装置の光学系と機器配置の模式図を示す。測定エネルギー領域によって、分光 結晶をラウエ配置にする場合とブラッグ配置にする場合の2パターンがある。

BL14B1のDispersive XAFS 装置は、分光結晶ステージおよび試料ステージ、検出器ステージから構成され、それぞれの位置関係は、分光結晶を中心とした θ - 2 θ 回折計の配置をとる。2 θ の可動範囲は 0 ~ 60°である。分光結晶ステージを乗せた架台と、試料ステージおよび検出器ステージを乗せた架台には、 架台の高さを調整できる上下方向の駆動機構が備えられている。これは、ミラーの反射角度により Dispersive XAFS 装置に入射する白色 X 線の高さが変化することに対応するためである。また、試料ステージおよび検出器ステージの架台は、分光結晶を中心とした円弧状のレールの上を自由に移動でき、目的の エネルギー条件を得るために任意の角度に調整できる。装置の全景を図 4.1.2 に示す。図の左側がビーム 上流側で、白色 X 線はポリクロメータチェンバ(図 4.1.2(a))内のポリクロメータで分光され、試料を透過して検 出器に入る。試料位置における実際のフラックスは、25 keV で 4×10⁹ ph/s となっている。架台上の全てのス テージはパルスモータによって駆動され、その操作はハッチ外に設置された PC から行われる。各ステージ の駆動のための基本的な座標系は、輸送チャンネル光学素子と同様に、光軸方向を X、鉛直(上下)方向を Z、X および Z の両方に直行する方向を Y と定めている。

なお、白色 X 線ビーム出射口からポリクロメータチェンバまでの間と、ポリクロメータチェンバから試料までの間、および試料から検出器までの間には、空気による X 線の吸収の影響を低減するために真空パスを設置する。



図 4.1.2 Dispersive XAFS 装置
 (a)ポリクロメータチェンバ、(b)ポリクロメータステージ、(c)試料ステージ、
 (d)検出器ステージ、(e) Dispersive XAFS 装置架台、(f)2 θ レール、(g)真空パス

4.2 ポリクロメータ

ポリクロメータは、水冷機構の付いた結晶ホルダに薄い Si 単結晶を取り付けたものであり、機械的に湾曲 させた状態で白色 X 線を分光することができる(以下、結晶湾曲機構を持つホルダをベンダーと呼ぶ)。 BL14B1 では、ラウエ配置による分光とブラッグ配置による分光を、測定エネルギー領域によって使い分けて いる。1 つの目安としては、15keV 以上の高エネルギー領域ではラウエ配置、15 keV 以下ではブラッグ配置 をとる。これは、15 keV 以下でラウエ配置を行った場合、ポリクロメータ自身の吸収により、試料に照射される X 線の強度が急激に低下するためである。ただし、15 keV 以上においても、分解能の劣化を気にしなけれ ば、ブラッグ配置を使用した方が高いビーム強度を得ることができる。



図 4.2.1 ポリクロメータステージ

(a) φy ステージ、(b) φx ステージ、(c) θ ステージ、(d)X ステージ、(e)Y ステージ、(f)Z ステージ

軸	調整範囲	最小分解能/pulses (full step 時)		
Poly ϕ y	$\pm 10^{\circ}$	0.0022°		
Poly ϕ x	$\pm 10^{\circ}$	0.00168°		
Poly θ	\pm 155 $^{\circ}$	0.004°		
Poly X	± 50mm	2.0 μ m		
Poly Y	± 50mm	2.0 μ m		
Poly Z	± 25mm	2 . 0 μ m		

表 4.2.1 ポリクロメータステージ調整軸動作範囲および精度

ポリクロメータはチェンバ内に固定した後、チェンバごとポリクロメータステージ(図 4.2.1)に設置する。その後チェンバ内を He で置換する。He と結晶との温度交換によって、チェンバ内を真空引きするよりも結晶 温度の安定性を確保できることを期待して、He は常時流した状態にしている。ポリクロメータステージの動作 範囲ならびに動作精度を表4.2.1 に示す。エネルギーの変更は Poly θを回転させて行い、他の軸は、主に グリッチを避けたり、ビーム形状の調整のために使用する。

(1) 固定式ベンダー

15keV 以上のエネルギー領域では、曲率一定(円弧状)に曲げた結晶をラウエ配置で分光する。このとき に使用する結晶ホルダは、円弧状の曲面(曲率半径r = 2000 mm)を持つ雄型と雌型の銅ブロックから構成さ れており、この間に Si 単結晶(寸法 110(W)×25(H)×0.2(T)mm³)を挟み、円弧状の曲面に結晶を沿わせて 固定することにより結晶を曲げている。これを固定式ベンダーと呼ぶ。図 4.2.2 に固定式ベンダーの図面お よび写真を示す。水平方向の焦点サイズは 0.1mm 程度である。ミラーを併用して鉛直方向の集光を行った 場合は、焦点サイズは 0.1(V)×0.1(H)mm 程度となる。結晶ホルダには X 線のパスとなる 15mm×100mm の 開口部が設けてある。また、ホルダ内部を冷却水が循環することで結晶の冷却を行う。分光結晶面は Si(422) である。分光結晶は、より薄い(寸法 110(W)×25(H)×0.1(T)mm³)ものも別途準備しており、小さな焦点サイ ズの実現や、使用するエネルギー領域によってはより高いエネルギー分解能が実現できる。



図 4.2.2 r=2000mm 固定式ベンダー

結晶の厚さの選択に関しては、SnのK吸収端(29.195keV)の測定で検討した。0.1mm、0.2mm、1.0mmの 厚さの結晶を用い、分光結晶から検出器までの距離を固定した状態で、同一の試料(SnO₂)の XAFS スペク トルを測定し、分光後のエネルギー分解能とビーム強度を比較した。得られた XAFS スペクトルを図 4.2.3 に 示す。横軸は検出器として用いた CCD カメラの水平方向のピクセル数に対応しており、エネルギーへの変 換は行っていない。このため、それぞれの EXAFS 振動の周期は多少ずれているが、EXAFS 振動の山谷の 数から測定エネルギー範囲は同程度であることが分かる。ホワイトラインの鋭さからエネルギー分解能を比 較したところ、結晶の厚さを 1.0mm から 0.2mm に変更した場合はエネルギー分解能の向上が見られたが、 0.2mm から 0.1mm に変更した場合は、分解能に大きな変化は無かった。これにビーム強度を加味した評価 結果を表 4.2.2 に示す。厚さ 0.2mm の結晶で分光した場合、結晶による吸収が顕著なエネルギーでは、厚さ

(2) 可動式ベンダー

15keV以下のエネルギー領域では、ブラッグ配置で分光を行う。この場合、結晶湾曲面に対してX線が斜入射に近くなり、結晶におけるビームのフットプリントが大きくなるために、円弧状の湾曲面では焦点が大きくなってしまう。焦点を小さくするためには、結晶の湾曲形状を楕円曲面にすることが必要である。さらに、結晶のブラッグ角度を変えると、集光に必要な楕円曲面の形状も変わるので、結晶の両端が独立に動いて結



図 4.2.3 厚さの異なる Si(422)結晶のエネルギー分解能の比較

厚さ (mm)	エネルギー分解能	ビーム強度	備考
1.0	低	0.1mm 結晶の 6 倍	可動式ベンダーをラウエ配置で使用
0.2	高	0.1mm 結晶の 2 倍	比較的低いエネルギーでは 0.1mm 結晶 よりも高次光が混入し易い
0.1	高	低	

表 4.2.2 Sn K 吸収端(29.195keV) 近傍でのラウエ配置用分光結晶の特性

晶の非対称曲げを実現できる機構でなければならない。これらの条件を満たす可動式ベンダーを製作した。 図4.2.4 に図面および写真を示す。可動式ベンダーは3軸遠隔駆動の湾曲機構を有しており、Si 単結晶(寸 法 290(W)×20(H)×1.0(T)mm³)の両端を挟んで固定し、結晶両端の2 つの駆動軸をそれぞれ独立に動か して、4 点曲げの機構で結晶を曲げ込むことができる。さらに、曲げによって生じた結晶のねじれを解消する ためのチルト軸が、結晶の片端に付属している。これらの軸はいずれもパルスモータ駆動であり、ハッチの 外のユーザー用PCから制御される。分光結晶面はSi(111)を使用する。結晶をベンダーに取り付けた際、結 晶の下部がIn-Ga合金で満たされた浴槽に浸される。この浴槽には水冷機構が付属しており、結晶はIn-Ga 合金を介して冷却される。可動式ベンダーによる結晶の曲げ形状の調整は、焦点位置に検出器(CCD カメ ラシステム)を設置し、ビームの形状を確認しながら結晶の両端を曲げていき、最小焦点を結ぶようにして行 う。

分光結晶の選択に関しては、上述の分光結晶の他に、異なる分光結晶面と厚さを持つ幾つかの Si 単結 晶について検討した。分光結晶から検出器までの距離を固定した状態で、同一の試料のXAFSスペクトルを 測定し、分光後のエネルギー分解能とビーム強度を評価した結果を表 4.2.3 に示す。Si(100)を分光結晶面と する厚さ 0.66mm の結晶および Si(110)を分光結晶面とする厚さ 0.66mm の結晶は、低エネルギー領域では 高次光が多く混入し、測定に適さなかった。一方、高エネルギー領域では、エネルギー分解能の低下は比 較的少なく強度は中程度であったため、条件によっては実験者の選択肢の一つとなりえる。Si(111)を分光結 晶面とする厚さ 0.2mm の結晶も試したが、可動式ベンダーの結晶保持機構では安定して保持することが困 難であり、測定に適さなかった。



図 4.2.4 可動式ベンダー

厚さ (mm)	分光結晶面	エネルギー分解能	ビーム強度	備考
1.0	111	高	高	
0.66	100 および 110	中	中	 ・低エネルギーで高次光が多い ・高エネルギーでは左記の通り使用 可能
0.2	111	_	_	可動式ベンダーでの保持が困難

表 4.2.3 ブラッグ配置用分光結晶の特性

4.3 試料部

試料は、試料ステージ(図 4.3.1)上に設置される。ステージの動作範囲ならびに動作精度を表 4.3.1 に示 す。触媒反応実験や温度変化実験等に対応するために、ステージは高荷重対応(耐荷重 100kg)のものを 使用し、試料周辺の空間を広く確保している。このため、試料部には、触媒反応実験用セルのみならず、へ リウムガス循環式冷凍機(10K~350K)や赤外線ヒーター(一連式の場合は室温~1000℃、二連式の場合は 室温~1700℃)等の周辺機器の設置も可能である。ステージはパルスモータ駆動であり、ハッチの外のユ ーザー用 PC から制御される。

試料を焦点位置に合わせるには、検出器(CCD カメラシステム)の画像を見ながら、ステージを動かして 適切な位置を探す。Sample Y で光軸を横切るように試料を動かすとき、試料が焦点よりポリクロメータ側にあ る場合と、焦点より検出器側にある場合とでは、検出器の画像上では試料の影が動く方向は左右逆になる。 焦点位置で試料が光軸を横切る場合は、画像上では試料の影の水平方向の移動は観測されない。幾つか の Sample X 位置において Sample Y のスキャンを行い、試料影の移動がみられない Sample X の位置が、焦 点の位置である。試料ホルダ等のエッジの影を利用しても、同様の手順で調整が可能である。



図 4.3.1 試料ステージ (a) Y ステージ、(b) X ステージ、(c)Z ステージ

軸	調整範囲	最小分解能/pulses (full step 時)
Sample Y	\pm 50mm	2.0 μ m
Sample X	± 100mm	2.0 μ m
Sample Z	± 25mm	2.0 μ m

表 4.3.1 試料ステージ調整軸動作範囲および精度

4.4 検出器

検出器には、CCD カメラシステムを用いている。CCD カメラシステムは、ビームモニター(浜松ホトニクス 製、BM2)とその上に設置される CCD カメラ(浜松ホトニクス製、C9300-201)で構成されている。試料を透過 してきた X線はビームモニターの P43 蛍光体(Gd₂O₂S スクリーン)で可視光に変換され、F=50mm と F=24mm の二枚のレンズによって CCD カメラの受光部に結像される。観測される画像は、実際の大きさの 1/2 に縮小 された像である。ビームモニターは遠隔操作により焦点距離の調整が可能である。CCD カメラは 12 ビット出 力で、640(V)×480(H)のピクセル数を有しており、ピクセルサイズは 7.4(V)×7.4(H) µm²である。画像は専用 のソフトウェアにより、ハッチの外に設置された CCD カメラ用PC でデータの収集が行われる。フレームレー トは、フル画面データ収集時は 82Hz、高速モード(8×8 ビニング)時は 700Hz程度であり、実際の測定に おいてはソフトウェア上でサブアレイ設定を行うため 200Hz 程度となる。

これらの機器は、図 4.4.1 に示すステージ上に設置される。ステージの動作範囲ならびに動作精度を表 4.4.1 に示す。これらのステージはいずれもパルスモータ駆動であり、ハッチの外のユーザー用 PC から制 御される。試料の透過像では、吸収端は白黒のコントラストの強い境界が縦方向に表れる。この境界が斜め に傾いているとデータのエネルギー分解能が低下するので、吸収端による白と黒の境界が CCD カメラの画 素の縦方向の並びに対して平行になるように CCD θ を調整する。CCD Z および CCD Y は、ビームに対す る CCD カメラ全体の位置調整を行う。また、ステージ全体が下部のレールに沿って試料からの距離を自由



図 4.4.1 検出器ステージ (a) θステージ、(b) Z ステージ、(c)Y ステージ

に調整できるようになっており、EXAFS の測定のみならず、XANES の測定にも対応できる。ハッチの大きさを生かして、ポリクロメータ位置から最大 2.7m の位置に検出器を設置することができるため、XANES 測定の際には蛍光体を介していても充分高いエネルギー分解能での測定が可能となっている。

フォトダイオードアレイなどの一次元検出器と比較して、二次元検出器である CCD カメラシステムはビームの全体像を観察できるため、ポリクロメータの調整や焦点形状の確認、焦点に対する試料位置の調整などを迅速かつ簡便に行うことも可能である。また、試料を透過した X 線の強度が弱い場合には、ビームの縦方向を広げて受光面積をフルに使用することによって、画像の縦方向の強度を積算し測定強度を確保することもできる。これらの利点がある一方で、フォトダイオードアレイが 14 ビット出力であるのに対し、CCD カメラシステムは 12 ビットではるかに多くの素子を使っているため、ビーム強度に対する検出器の線形性が比較的不足し、二次元画像であるためにデータが肥大化するなどの問題点が存在する。

軸	調整範囲	最小分解能/pulses (full step 時)
$CCD \theta$	$\pm 3^{\circ}$	0.00053°
CCD Z	\pm 50mm	2.0 μ m
CCD Y	± 12.5mm	1.0 μ m

表 4.4.1 試料ステージ調整軸動作範囲および精度

5. 制御とユーザーインターフェース

5.1 概要

本節では、Dispersive XAFS 装置を用いた測定を行うにあたって、必要な機器およびソフトウェアの操作方法を解説する。Dispersive XAFS 装置への白色 X 線導入時、実験ハッチ1は正常閉状態となるため、装置調整および測定を行う際の機器の制御は、全てハッチ外からの遠隔操作で行う。

5.2 ステージ類の操作

第4節で紹介したポリクロメータステージ、試料ステージ、検出器ステージの全ての軸は、パルスモータ駆動である。各軸に対応するパルスモータドライバ(メレック製、Type II)は、パルスモータコントローラ(ツジ電子製、PM16C-02N)によって制御されている。ステージ以外の機器は全て実験ハッチ 1 の外に設置されて



図 5.2.1 パルスモータコントローラとパルスモータドライバ



図 5.2.2 ステージ制御系

(a)モータケーブル、(b)パルス制御ケーブル、(c)リミット検出ケーブル、(d)GPIBケーブル

おり、パルスモータドライバとステージはケーブルダクトを介して敷設したケーブルによって接続されている。

図 5.2.1 は、ハッチ外のパルスモータコントローラとパルスモータドライバである。 左の 19 インチラックには、 各ステージ駆動用の一式が収納されている。 図 5.2.2 に、ステージ制御系の模式図を示す。 ステージの操作 は、ユーザー用制御 PC からパルスモータコントローラに通信して行う。 一方、 右の 19 インチラックには、 可 動式ベンダーの結晶を曲げる3 つの軸を駆動するための一式が収納されている。 可動式ベンダーの軸を駆 動する場合は、 ユーザー用制御 PC からではなくコントローラを直接操作する。

ユーザー用制御 PC からのステージの操作は、LabVIEW(ナショナルインスツルメンツ製、ver7.0)を使用 して作成された専用プログラムによって行う。ステージを駆動するにあたっては、まず、プログラムのメイン画 面である dmain.vi を起動する(図 5.2.3)。ここには scan、move、plot、calib.の 4 つのコマンドがあるが、ポリク ロメータステージ、試料ステージ、検出器ステージの位置調整は move コマンドを使用して行う。画面上の move ボタンを押すと、ステージ操作を行うpm16c2.vi(図 5.2.4)が開く。ここでは、駆動する軸、移動量を指定 し、駆動/停止の操作を行うことができ、最大2軸までの同時駆動が可能である。操作ボタン等のレイアウトは、 PM16C-02N 本体のフロントパネルのデザインをある程度踏襲したものになっている。各ボタンの役割は以 下の通りである。操作手順は付録 A2.1 項を参照すること。

CHANNEL A , CHANNEL B	:	プルダウンメニューの中から駆動する軸を指定する。
A VALUE, B VALUE	:	現在値を表示(単位は、並進・昇降軸がmm、旋回・スイベル軸が度)。
SET A , SET B	:	駆動量の指定を行う(単位は、並進・昇降軸がmm、旋回・スイベル軸
		が度)。
MODE	:	駆動量の相対値(REL)・絶対値(ABS)指定を行う。
SPEED	:	駆動スピードの指定を行う(通常の場合 middle を指定すれば良いが、
		Poly Z および Sample Z ステージを駆動する場合は high を指定するこ
		とを推奨)。
"A", "AB", "B"	:	駆動するチャンネルを CHANNEL A と CHANNEL B から選択する
		("AB"の場合は両方)。
START	:	駆動を開始する。
STOP	:	駆動を停止する。

JAEA-Technology 2009-058



図 5.2.3 dmain.vi 画面



図 5.2.4 pm16c2.vi 画面

5.3 XHiPic による画像の取り込み

(1) ライブモード

CCD カメラシステムによる画像データ収集は、専用ソフトである XHiPic を備えた PC (以降、CCD カメラ用 PC と呼ぶ)から行われる。XHiPic は浜松ホトニクス社製の CCD カメラコントロール用ソフト HiPic を更にコン トロールするために、独自に作られたプログラムである。HiPic はメイン部分が Visual Basic (ver6.0)を用いて 記述されており、それとのインターフェースをスムーズに行うために XHiPic も Visual Basic(2005 以降)を用い て記述されている。XHiPic を用いることで、画像ではなくスペクトルとしての実時間観測、連続保存測定、トリ ガとの連携、温度モニタ等の外部装置との連携などをスムーズに行うことができる。ソフトの起動手順は、① XHiPic を起動する ②開いた Form1 (図 5.3.1)の左上の Start HiPic ボタンを押して、HiPic を起動する。

HiPic ではライブモードで CCD カメラの受光画面の取り込みを行う。図 5.3.2 のメニューバーにある Acquisitionからライブモードを指定すると、CCDカメラの受光画面の取り込みを開始する。サブアレイ設定を しない限り、HiPic ウィンドウの中に表示される画像は CCD カメラの受光面の全体に相当する(図 5.3.3)。こ のときはミラーを挿入しているので、ミラーのアクセプタンスにより縦方向のビームが狭くなっており、ビーム の左上部分にミラー表面の汚れと思われる影も薄く映っている。画像上のコントラストは、LUT Control ウィン ドウ(図 5.3.2)の赤スケール(明るさ)と青スケール(コントラスト)を動かすことで調整が可能である。画像上に 表示されている色が黒〜黄であれば CCD カメラのダイナミックレンジ内であるが、赤い部分が表示された場



図 5.3.1 XHiPic Form1 画面

- 22 -

合、その部分は飽和しているので、カメラの露光時間をより短くするなどの調整が必要である。ライブモード では指定した露光時間の画像が連続して読み込まれており、ほとんどリアルタイムでの画像が表示される。 このため、ポリクロメータの調整や焦点形状の確認、焦点に対する試料位置の調整などに非常に有用であ る。

(2) 画像データ収集

図 5.3.3(a)は試料を光軸上に置かない I₀画像で、図 5.3.3(b)は試料の透過 X 線を撮影した I 画像である。 I 画像上では吸収端は白と黒のコントラストの付いた境界として観測される。測定は、①I₀ 画像を適宜収集 する②試料を光軸上に設置する③実験を開始し I 画像を時分割測定する、という流れで行う。測定の前か後 に、MBS を閉じ CCD カメラシステムにビームが入射しない状態で、検出器のバックグラウンドに相当する offset 画像を収集しておく。

画像データ収集を行う時は、通常、一定の露光時間の静止画像を連続して撮影する。この場合は、シー ケンス測定を行う。測定手順は付録 A2.2(1)を参照すること。







(a) I₀画像

(b) I 画像

図 5.3.3 HiPic で読み込み中の画像

また、実際の実験では、試料周りの化学的雰囲気や温度など、外場の変動が生じた時間を画像データの 収集開始時間として時分割測定を行うことが多い。この場合は、外部トリガをかけることによって測定開始の タイミングを制御することが必要である。そのためのプログラムも XHipic には装備されている。詳細は第7.3 節で解説する。

測定した画像データがスペクトルデータに変換される時、1 画素毎のビーム強度は縦方向に合算される。 上記のデータ収集画面の画像のように、ビームの縦方向の幅が CCD カメラの受光面の幅より小さい場合、 ビームを検出していない画素についても足し合わされてしまうため、得られるスペクトルデータの精度は悪く なる。このため、測定前に画像にサブアレイを設定して、ビームを受光している部分だけ切り出した画像デ ータを収集する。実際には、画面横方向いっぱいにビームが入ってきているため、上下方向のみ切り出すこ とになる。図 5.3.5 に例を示す。サブアレイの設定手順は付録 A2.2(2)を参照すること。同様の処理はスペクト ルデータに変換するときのプログラム上で行うこともできるが、時分割測定では 1 回の実験で得られる画像 データが膨大なものとなるため、その後の画像データの取り扱いを簡便にするためにもサブアレイを設定し ておくことが望ましい。



図 5.3.5 サブアレイ設定画像

5.4 スペクトルデータへの変換

測定終了後、測定した画像データは、専用のプログラムでスペクトルデータに変換される。画像データの 横方向はエネルギーに換算され、縦方向の画素は足し合わされて、エネルギーに対するビーム強度のデ ータ列に変換される。その上で、検出器のバックグラウンドである offset のデータを差し引いた Ioのデータを、 同じく offset データを差し引いた I のデータで割り自然対数をとると、XAFS スペクトルデータが得られる。

スペクトルデータへの変換のためのプログラムは、LabVIEW(ナショナルインスツルメンツ製、ver7.0)を使用して作成された h2o2.vi である。操作画面を図 5.4.1 に示す。

(1) エネルギー較正

時分割画像データをスペクトルデータに変換するにあたっては、あらかじめ作成しておいた画素数とエネ ルギーを対応させたエネルギー較正ファイルを適用する必要がある。ファイル形式は、1 列目に 1~640 の 画素番号を、2 列目にエネルギー値(eV)で構成されたテキスト形式とする。なお、画素の番号は画像左側を 1、画像右側を 640 とする。

エネルギー較正の方法を図 5.4.2 に示す。時分割測定を開始する前に、実際の測定と同じ光学系で金属 箔の画像データを収集し、h2o2.vi で横軸を画素数としたスペクトルデータに変換する。手順は付録 A2.3(1) を参照すること。こうして得られた横軸を画素数とするスペクトルデータと、別途 Conventional XAFS で測定し



図 5.4.1 データ変換プログラム h2o2.vi 初期画面

ておいた同じ金属箔のスペクトルデータの EXAFS 振動の山谷を対応させることで、エネルギーと画素の関係式(一次近似式)が得られる。この関係式を元に上述のエネルギー較正ファイルを作成する。現在、この 作業は手作業で行っているが、将来的にはプログラムにより自動化することを考えている。なお、エネルギ ーと画素数の関係式に一次近似を用いる場合、Dispersive XAFS の EXAFS 振動の山谷の対応が、 Conventional XAFS のそれに対して少々ずれる(図 6.1.1 参照)ことがあるが、この程度のずれは EXAFS 自 体の解析には特に影響を及ぼさない。

(2) Ioおよび offset ファイルの作成

時分割測定のデータは膨大であるので、I₀と offset の画像データは予め数値データのテキストファイルに 変換しておいたほうが良い。付録 A2.3(2)に h2o2.vi での変換手順を示す。

(3) スペクトルデータへの変換

作成したエネルギー較正ファイル、I₀数値ファイル、offset数値ファイルを使用して、時分割画像データを 時分割スペクトルデータに変換する。付録 A2.3(3)に h2o2.vi での変換手順を示す。



図 5.4.2 エネルギー較正の方法

6. データ評価

6.1 エネルギー分解能

一つのスペクトルデータを収集するのに必要な時間が、Conventional XAFS 測定では数分から数 10 分で あるのに対して、BL14B1 の Dispersive XAFS では、入射ビームの強度や試料の状態にもよるが、数 10msec から数 100msec と非常に短い。このような短い測定時間で得られたデータの精度を、Conventional XAFS の データと比較することで評価した。

図 6.1.1 に、Conventional XAFS および Dispersive XAFS による Pt 箔の Pt L3 吸収端スペクトルを示す。 11.4keV~11.9keV のエネルギー範囲で測定を行った場合、明らかに Dispersive XAFS の方がエネルギー 分解能が悪い。しかしながら、測定エネルギー範囲を 100eV 程度に狭めれば、図 6.1.2 の Cu 箔の Cu K 吸 収端の XANES スペクトルのように、Dispersive XAFS でも吸収端のバンプを観測するに充分なエネルギー分 解能が得られる。



図 6.1.2 Dispersive XAFS による Cu 箔の Cu K 吸収端 XANES スペクトル

さらに高いエネルギー条件において評価するため、Pd 箔を用いて Pd K 吸収端の測定を行った。図 6.1.3 に 得られた吸収端スペクトルを示す。Dispersive XAFS は、Conventional XAFS と比較して 150eV 程度測定エネ ルギー範囲が狭いが、EXAFS 領域では k=14Åまでの範囲で振幅もほぼ同等のスペクトルが測定できてい る。さらに測定エネルギー範囲を狭めれば、XANES 測定にも充分なエネルギー分解能を実現できる。



図 6.1.3 Pd 箔の Pd K 吸収端スペクトル

6.2 データの安定性・再現性

Dispersive XAFS は機械的駆動部が無い光学系を持ち、数10分から数時間にわたる測定中は、非常に安定したビームが得られる。この特性によって、精密な時分割測定が期待できる。スペクトルの変化の測定精度について検討するため、Dispersive XAFS 装置に冷凍機を設置し、SnO₂を試料に用いて Debye-Waller 因子の温度依存性を、10K から 300K まで 5K/min.で温度変化させながら、Sn K 吸収端の時分割 XAFS により測定した。分光結晶はラウエ配置で固定式ベンダーを使用し、入射 X 線の高次光除去のためにミラーを 2mrad で挿入した。



図 6.2.1 SnO2の Sn K 吸収端スペクトル

図 6.2.1 は低温(5K)と室温(300K)での SnO₂の Sn K 吸収端スペクトルである。5K と 300K のデータを比較すると、EXAFS の振幅変化は見た目ではわずかである(図 6.2.1(c)および図 6.2.1(d))。温度に対する Sn-O シェルの Debye-Waller 因子 C₂の変化(図 6.2.2)はがたつきやスパイクなどは見られず、良好なデータが取得できた。しかしながら、S/N に関してはさらなる向上が望まれる。S/N の低下の原因となっているのが、測定中の I₀の変動によるデータの劣化である。図 6.2.1(b)は 5K と 300K のスペクトルの吸収端前部分を 拡大した図である。5K は測定開始直後、300K は測定開始から1時間後のデータである。両者共、測定前に 取得した I₀を使用しているため、一時間経過した 300K のデータは 5K のデータに比べてがたつきの目立つ ものになっている。しかしながら、1 時間という比較的短い時間で 5K から室温までのデータをこの精度で収 集できたことは、このような測定においては Dispersive XAFS のシステムが原理的に非常に有効であることを 示している。装置の安定化にはまだ改善の余地があるが、分光結晶の温度安定度を一桁向上させるなどの 方法で対応していく方針である。

従来の粉末試料の測定では、試料むらのために良いスペクトルを収集することが困難であったが、この測定では、測定エネルギーが約30keVと比較的高いことと、遊星型ミルと堆積法による試料作製に成功したことにより、良いデータを取得できた。試料はガラス板の上に粉末試料を堆積させた形状であり、堆積部分があまりに薄いとガラス板上に保持しにくいが、高エネルギーであれば、堆積部分の厚さを充分に確保できるため、試料の作製は比較的容易となる。また、高次光の影響が少ない点も有利に働いた。逆に、測定エネルギーが低い場合はX線の透過率が低いため、堆積試料とガラス板を薄くしなければならず、試料の作成は困難となる。また、高次光の影響も大きくなる。今後、粉末試料の測定をより低エネルギー領域へ展開するには、これらの問題の解決が必要である。



図 6.2.2 温度に対する Sn-O シェルの Debye-Waller 因子 C₂ (各データ点におけるエラーバーは、一番左のデータ点に表示されているエラーバーと同等)

7. In situ 測定の例 — ペロブスカイト型自動車触媒の特性解明

7.1 概要

Dispersive XAFS での In situ 測定の一例として、ダイハツ工業株式会社と共同で行った実験を紹介する。 ペロブスカイト型自動車触媒の触媒特性と構造との相関関係を解明することを目的とし、エンジン直下 に相当する高温状態において、酸化/還元雰囲気が切り替わる環境を試料セル内で再現し、触媒試料 の In situ 時分割測定を行った。

これまでの自動車触媒は、アルミナ等の表面積の大きなセラミックス粒子の上に貴金属を分散して担 持させたものであり、触媒活性を長期的に保持するためには貴金属使用量を増やすしかなかった。一 方、新たに開発されたペロブスカイト型自動車触媒では、雰囲気の変動に追従して貴金属が固溶、析 出を繰り返すことで貴金属微粒子の肥大化を防止し、触媒活性を維持しながら貴金属の使用量を5~9 割も削減することが可能となっている。実験では、酸化・還元と変動する雰囲気に対する両者の構造的 変化を測定した。



図 7.2.1 ガス給排気系統と制御系統の模式図

7.2 実験のセットアップ

試料に Pd-LaFeO₃(ペロブスカイト触媒)とPd/アルミナ(従来の担持触媒)を用い、Pd K 吸収端 EXAFSを 測定した。分光結晶はラウエ配置で固定式ベンダーを使用し、入射 X 線の高次光除去のためにミラーを 2mrad で挿入した。

試料セルへのガス給排気系統と制御系統を図 7.2.1 に示す。自動車のエンジン直下に設置されている自動車触媒の環境に近い状態を再現するため、試料セルは試料を加熱した状態で雰囲気を変化させることが可能な設計となっている。ガラス管の内部に 4mm×4mm の角型ペレットに成型した試料を設置し、還元ガスと酸化ガスを交互にガラス管の中に流した。雰囲気の切り替えは電磁弁の開閉によって行われ、試料へのガスの到達は試料セルの直下に設置された TCD (Thermal Conductivity Detector) でモニタした。還元ガスとして H₂ 50%+He50%を、酸化ガスとして O₂ 50%+He50%を使用し、いずれもマスフローメータの制御下で 100 ml/min で流した。マスフローメータは、高温状態の試料部に H₂と O₂の混合ガスが入るのを避けるため、雰囲気の切り替えにおいては還元ガスと酸化ガスを直接切り替えず、必ず He を間に流す仕様になっている。 試料セルを通ってきたガスは、N₂により爆発限界以下に希釈されハッチ外のガス捕集袋へ排出される。試料 は赤外線ヒーターによって加熱され、温度は熱電対によってモニタした。

図7.2.1 に示すハッチ外に設置された制御系において、時分割測定の開始・終了の制御はユーザー用制 御PCから行った。TCDモニタがガスの導入を検知するとトリガ信号がユーザー用制御PCに送られ、それと 同期して CCD カメラ用 PC が画像の時分割測定を開始した。なお、必要に応じてユーザー用制御 PC でヒ ーターコントローラから温度の情報を読み込み、ファイルに記録することもできる。

7.3 測定手順

(1) I₀および offset の測定

試料セルに試料を設置し、予め He ガスを流しておく。MBS を開ける前に、CCD カメラのバックグラウンド を測定する意味で offset 画像データを収集する。次に MBS を開け、ハッチ内に X 線を導入した状態で分光 結晶が熱的に安定するまで 15 分程度待つ。その後 Sample Z ステージを 15mm 下げ、I。画像データを収集 する。

▶ tanslamxvi 771AD 編集① 操作句 ● @ ● Ⅲ) –n/D	参照型 ウンドウビ へんだく	թ	
/02)8				
START	N	Tempereture 0	Waiting	
STOP		经通问图	END	1
٤				*

図 7.3.1 temglamx.vi 画面

(2) 時分割データの収集

赤外線ヒーターで目的の温度まで試料を加熱する。温度が安定するまでの間、時分割画像データ収集のための設定を、CCDカメラ用 PC およびユーザー用制御 PC で行う。

この実験では、5.3(2)項で解説したシーケンス測定を数回繰り返す。CCDカメラ用PCでXHipicを起動し、 画像データの連続撮影回数(シーケンス測定の設定)や、その繰り返し回数を設定する。設定方法は付録 A.2.2(3)を参照すること。

XHipic の設定が終了しトリガ信号待ちに入った時点で、ユーザー用制御 PC で、XHipic に画像収集を開始させるためのプログラム temglamx.vi (図 7.3.1)を起動する。このプログラムは、試料にガスが到達したことを示すトリガ信号(TCD の出力電圧の変化)を受けて XHipic に測定を開始させる役割を担っている。画面左の START ボタンを押すと TCD からのトリガ信号の受信を開始し、トリガ信号の電圧変化を検出すると XHipic の測定が開始する。 temglamx.vi と XHipic 間のやり取りは TCP/IP を使用している。

また、温度データの取得開始時間と同期させて XHipic の測定を開始する場合は、パスの欄に温度データ を書き込むファイル名を指定した後、START ボタンを押すと同時に XHipic の測定と温度データの読み取り・ 保存を開始する。この場合は、Temperature 欄にも温度がリアルタイム表示される。いずれの場合も、XHipic の測定を停止させる時は、下の STOP ボタンを押す。

7.4 測定結果

第 5.4 節の方法で画像データを時分割スペクトルデータに変換した後、データを解析し配位数の時間変 化を求めた。画像データの収集にあたっては、スペクトルの変化を充分に追跡できるようにやや短めの露光 時間で測定しているため、スペクトルデータ自体の統計精度はそれほど高くない。解析に用いたkの範囲は 10 までで、原子間距離もフィッティングパラメータとして用いた。原子間距離は Pd-Pd が 2.73Å、Pd-O が 2.00Åで、一連の測定において誤差範囲以上の変化は見られなかった。

試料の初期状態は酸化物であり、まず H₂によって還元雰囲気を作り金属状態に変化させた後、O₂によっ て酸化雰囲気を作り、再度酸化物へと変化させた。温度条件は、500℃および 300℃とした。その過程にお ける Pd-Pd および Pd-O の配位数を図 7.4.1 に示す。酸化物を還元雰囲気においた場合は、徐々に酸化物 が減少し金属が増加する。反対に、金属を酸化雰囲気においた場合は、徐々に金属が減少し酸化物が増 加する。よって、酸化/還元の中間状態においては酸化物と金属が混合した状態であり、ここで示す配位数 は金属と酸化物の混合比率の指標となっている。ペロブスカイト触媒のデータがややばらついていることが 見て取れるが、これはペロブスカイト触媒の吸収係数が担持触媒に比べて大きいことによるデータの質の低 下を反映したものである。ペロブスカイト触媒・担持触媒ともに、雰囲気の変化に追従した配位数の変化を明 瞭に捉えることができている。特に、O₂ 導入後の酸化物への変化の過程においては、ペロブスカイト触媒は 担持触媒に比べて素早く変化するという特徴を持つことが明らかになった。また、同じ酸化過程における担 持触媒の配位数の変化は、300℃と 500℃では大きく異なっている。これは、比較的低温の 300℃では構造 変化は試料表面で生じており、500℃になると試料の内部でも構造変化が生じることを示していると考えられ る。



図 7.4.1 酸化・還元雰囲気の変化に対する配位数の時間変化

8. 今後の計画

Dispersive XAFS の真の特徴は、スペクトロスコピーの手法でありながら光学系の機械的駆動を全く必要と しないことから生まれる、高速性と安定性である。特に、高速性は Dispersive XAFS の開発当初から注目され ていた特性である。原理的には検出器のフレームレートが律速になり、一次元検出器のフォトダイオードア レイでは 1000 Hz、ストリップ検出器では 50000 Hz の測定が可能である。Quick XAFSも 100 Hz 程度の測定 は可能になりつつある。問題は、この速度を充分に使うことのできるビーム強度と安定性があるかということ である。Dispersive XAFS 自身は様々な利用が可能であるが、上記の観点から、今後の BL14B1 での研究展 開を検討する。

前節の図 7.4.1 における 2 つの試料の S/N の差は、文中で指摘しているとおり試料の透過光強度の差で あり、ビーム強度がペロブスカイト型試料の律速となっている。BL14B1 は偏向電磁石を光源としており、ビー ム強度の改善には限界がある。一方で、ESRF および PF-AR は共にアンジュレータを光源としており、ビー ム強度だけを考えるとその差は埋めがたい。しかしながら、間接的な比較ではあるが ESRF の ID24 および PF-AR の NW2 における同種実験の報告を見ると[9,10]、得られた EXAFS パラメータの時間発展における S/N は、BL14B1 の結果と比べて明らかに優るとは言えない。このことは、実試料の高い時間分解能での測 定は、光源の強度だけで決まるものではなく、まだそれ以外にもデータの質向上の余地があるということを 示唆している。例えば、ESRF では Dispersive XAFS の特性を最大限に生かして Fe-Co 合金の fm スケール の原子間距離変位を観測している[11]。だが、このような精密測定が、粉末実試料でも可能かという点では 問題が残る。合金等のむらの無い一様な試料の測定とは異なり、粉末実試料の測定では 6.2 節で指摘した 通り、原理的には機械的に動かない光学系とはいえ、図 6.2.1(b)に示すように、現状では1時間経つとスペク トルの劣化が観測されている。これは、主に粉末実試料のむらとポリクロメータから出射されるビームの不安 定な動きとの相乗効果により生じたものと考えられる。スペクトルの劣化は、解析に利用可能な k の範囲を狭 めるもので、実質上 EXAFS パラメータの質を落とすものである。

以上を総括すると、Dispersive XAFS の 2 つの特性である高速性と安定性、どちらの向上も、結局は「高 S/N の質の良いスペクトルの収集」を実現することにつきる。では、データの質を上げる努力とは何か。我々 は具体的改善策として、次の3つを考えている。①試料ペレットの高い均一性、②光学系の高い温度安定性、 ③検出器での低いノイズ混入、である。①は、6.2 でも述べたように、堆積法によるペレット作製を進めている。 ②は、チラーやチェンバの工夫で分光結晶温度変化を 10 mK 以下に抑えることを当面の目標としている。 ③は、外部プログラムによる感度補正で線形性を高めることを現在進行中である。

上記改善策に SPring-8リングの高い安定性を加味して得られる、「高い精度を持った、粉末試料の実時間 連続観察」が、BL14B1の目指す方向であると考えている。 微粒子、 錯体、 金属酸化物等をターゲットとし、 雰 囲気や温度が制御可能で、100 Hzレベルを最速とし1 時間かけてもデータの質が全く変わらない測定を実 現することが目標である。 この様に、 実試料の適用範囲を広げることは、新しい知見を得、新しい科学を開拓 することに繋がる。 この方向性から導かれる結果は、 ESRF や PF-AR と比べても、 同等以上の成果の輩出に つながるものと信じている。

謝辞

財団法人高輝度光科学研究センターの宇留賀朋哉博士、谷田肇博士、加藤和男氏には、SPring-8 での Dispersive XAFS 装置立ち上げ全般にあたり、有益な議論とご助言をいただきました。物質構造科学研究所 の野村昌治博士、稲田康宏博士、鈴木あかね博士には、技術的支援と有益な議論、ご助言をいただきまし た。また、自動車触媒の時分割測定に関しては、ダイハツ工業株式会社の田中裕博士、上西真里博士、谷 口昌司氏に貴重なご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 宇留賀朋哉、谷田肇、青山光輝:第18回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集 (2005) 9P091.
- M. Richwin, R. Zaeper, D. Lützenkirchen-Hecht, and R. Frahm, *Rev. Sci. Instrum.* 73, pp.1668–1670 (2002).
- [3] T. Uruga, H. Tanida, K. Inoue, H. Yamazaki, and T. Irie, AIP Conf. Proc., 882, pp.914–916 (2007).
- [4] U. Kaminaga, T. Matsushita and K. Kohra, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 20, 5, pp.355–358 (1981).
- [5] T. Matsushita and R. P. Phizackerley, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 20, 5, pp.2223–2228 (1981).
- [6] M. Hagelstein, A. Fontaine, and J. Goulon, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 32, 32–2, pp.240–242 (1993).
- [7] A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi, T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura, and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 115, 39, pp.4943–4947 (2003).
- [8] S. Yamamoto, K. Tsuchiya, and T. Shioya, *AIP Conf. Proc.*, pp.235–238 (2004).
- [9] M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, and T. Kobayashi, *Catal. Commun.* 9, pp.311–314 (2008).
- [10] 丹羽尉博、稲田康弘、野村昌治、木村正雄:第11回 XAFS 討論会予稿集、P119 (2008).
- [11] R. Pettifier, O. Mathon, S. Pascarelli, M. Cooke, and M. Gibbs, *Nature* 435, pp.78–80 (2005).

付録 (装置操作手順)

本稿で解説された Dispersive XAFS 測定で使用する装置およびプログラムに関して、その操作手順をマ ニュアルとして以下にまとめる。

A1. 傾斜架台と昇降架台1

ミラーを使用するために架台を駆動するときは、操作ミス等のトラブルを未然に防ぐため、架台の運転前 にハッチ自動扉を開け、各架台を目視確認できる状態にする。架台の運転は、架台制御盤のタッチパネル 画面および操作ボタン類を操作して行う。運転の前に、以下の項目について確認を行う。

- ① 傾斜架台および昇降架台周辺に、架台の駆動を妨げるものが無いこと。
- ② 実験ハッチ1内の昇降架台2がOUT位置(リング側)で、ロックがかかっていること。
- ③ 架台制御盤キャビネット上部の異常表示ランプが点灯していないこと。
- ④ 制御電源(キー付きスイッチ)が ON であること。
- ⑤ 手動/自動スイッチの「自動」が選択されていること。
- (1) 白色光ミラーなしの条件でビームを使用する場合の操作手順
 - ① 架台制御盤タッチパネルにメインメニュー画面(図 A1.1(a))を表示させる。別の画面が表示されていたら、右下の「戻る」ボタンを押す。
 - タッチパネル下の位置選択スイッチを回して、"位置選択 1 白色実験ミラーなし"に設定する。
 - ③ メインメニュー画面で運転状況ボタンを押して、"白色実験ミラーなし運転状況"画面(図A1.1(b))を表示させる。
 - ④ 設定値欄の数値が「傾斜角度; 0.0mrad, / 傾斜架台; 0.0mm, 0.0mm, / 昇降架台 1;
 -30.0mm, / 昇降架台 2; 0.0mm, / 昇降架台 3; 0.0mm」となっていることを確認する。
 - ⑤ 位置決め運転ボタンを押して、架台を設定値まで動かす。
- (2) 白色光ミラーありの条件でビームを使用する場合の操作手順
 - タッチパネル下の位置選択スイッチを回して、"位置選択 5 白色実験ミラーあり"に設定する。
 - ② メインメニュー画面の「設定」ボタンを押し、昇降架台高さ設定画面(図 A1.1 (c))を表示させる。
 - ③ セットボタン左側の数値表示部に触れるとカーソルが現れるので、画面右側のテンキーの BSボタンを押して、表示されている数値をクリアする。
 - ④ テンキーで昇降架台1の高さを0.1mm 単位で入力する(昇降架台1の高さを51.5mm にしたいのであれば、515と入力する)。
 - ⑤ リターンキーを押す。

- ⑥ 入力した数値がセットボタンの左に表示されるのを確認してからセットボタンを押し、設定値 欄に目的とする昇降架台1の高さの値が反映されるのを確認する。
- ⑦ 「戻る」ボタンを押してメインメニューに戻り、さらに運転状況ボタンを押して、先程入力した数 値が、運転状況画面の設定値欄に反映されていることを確認する(図 A1.1(d))。
- ⑧ 位置決め運転ボタンを押して、架台を設定値まで動かす。



(c)白色実験ミラーあり昇降架台高さ設定画面

(d)白色実験ミラーあり運転状況画面

図A1.1 架台制御盤タッチパネル画面

- A2. Dispersive XAFS 装置の制御プログラム
- A2.1 ステージ類の操作

ユーザー用制御 PC から操作を行う。操作に使用するプログラムは、pm16c2.vi である。プログラムを起動 する前に、ステージを駆動するパルスモータとモータドライバ、モータコントローラの配線が正常であることと、 モータドライバ、コントローラの電源が ON になっていることを確認しておく。プログラム操作手順は以下の通 り。

- ステージ操作プログラム dmain.vi を起動し、move ボタンを押すとステージの駆動を行うプロ グラム pm16c2.vi(図 A2.1.1)が開く。
- ② "A"、"AB" および "B"ボタンのいずれかを押して、駆動するチャンネルを指定する。
- ③ CHANNEL A · CHANNEL B 欄において、駆動する軸を選択する。
- ④ MODE欄において、相対値駆動か絶対値駆動かを選択する。
- ⑤ SPEED ダイヤルで駆動スピードを選択する。
- ⑥ SET A · SET B に駆動量を数値入力する。
- ⑦ START ボタンを押すと駆動を開始する。駆動中は A VALUE ・ B VALUE 欄に現在値が表示される。



図 A2.1.1 pm16c2.vi 画面

A2.2 画像データの収集

CCDカメラ用PCで画像データの収集を行う。使用するソフトウェアはHiPicである。まずXHiPicを起動し、 開いた Form1 の左上の Start HiPic ボタンを押して、HiPic を起動する。

(1) シーケンス測定手順

シーケンス測定は、一定の露光時間の静止画像を、指定された回数連続して撮影する。プログラム操作手順は以下の通り。

- 画像イメージにおいて CCD カメラのダイナミックレンジを越えている部分がある、もしくは全体が暗いなどの場合は、Acquisition control のライブ画面で Exposure Time を調整して適切な露光時間に調整する。
- ② Freeze ボタンを押してフリーズモードにする(画面の更新は停止する)。
- ③ Sequence control 画面(図 A2.2.1)を開く。
- ④ No. of Loops 欄で連続撮影回数を指定する。
- ⑤ Start Acquisition ボタンを押して測定を開始する。

HIPic 22 (High Performance Image Control System)	_ 🗆 🗙
Elle Setup Acquisition Qorrections Applysis Display Processing Window Info	
LUT Control	
	J
THEFTE, 0 200 400 500 900 1000 1200 1400 1900 2000 2200 2400 2500 2000 3200 3200 3400 3500 3800 4000	
Data storage Acquisition Processing	
CVuserXDispX0B10VarVaincleVI Acquisition mode Current cycle status	
C Live Disk space: [43964338176	
C Analog Integration Even inange (1088	
C Photon counting Time left (s)	
Cycle features Special	
No. of Loops: 10 Cacquire ROI Get	
C Full speed Dptions	
Interval 1 Avail buffers	
[ms,s,min,n] 1 ** Lost Frames:	
Start Acquisition Stop Acquisition	
C Profiles K4 4 K4 B H F H F H Copp to new mg.	
Samples: 0 Current: 1 Interval 100ms F Wrap	
File	
I Image size 640x480 HImages: Mouse moved to (145.110), (145 No unit, 110 No unit), Int: 116	li.

図 A2.2.1 Sequence control 画面

(2) サブアレイ設定手順

CCD 受光面のビームが当たっている領域のみを切り出して測定したい場合に、サブアレイの設定を行う。 通常は、画像水平方向は CCD 受光面いっぱいにビームを取り込むため、サブアレイは画像上下方向のみ に対して設定する。

- ① Freeze ボタンを押してライブモードからフリーズモードに切り替える。
- ② メニューバーの Setup から C9300 を選択する。
- ③ ウィンドウ内の Subarray settings 欄で、測定したい領域の画素を指定する。V-Offs は画像上 下方向の測定領域の起点となる画素番号、V-Width は測定領域の幅の画素数とする。なお、 画像の上下方向における画素の番号は、画像上側を1、画像下側を480とする。
- ④ Live ボタンを押してフリーズモードからライブモードに切り替えると、設定したサブアレイが適用された画像に更新される。
- ⑤ 適切なサブアレイ範囲となるまで、③④を繰り返す。
- (3) 連続測定手順

連続測定は、シーケンス測定を指定された回数繰り返す。プログラム操作手順は以下の通り。

- XHipic の Form1 画面で左下の Listener Make ボタンを押すと、TCPlis 画面が開く(図 A2.2.2)。
- ② Times 欄で、Sequence control 画面で設定した連続撮影の繰り返し回数を設定する。
- ③ Wait time 欄で繰り返しの間のインターバル時間を指定する。データの保存時間が確保できるような時間設定にすること。(現状での保存速度は10ショット/sec.)
- ④ ファイル名を File name for continuous 欄に入力する。
- ⑤ ファイルの保存先ディレクトリを Folder 欄で指定する。
- ⑥ 画面左上のListen start ボタンを押すことで、トリガ信号の待ち受けに入る。他の2つのボタンの役割は以下の通り。

Continuous : トリガをかけない場合(ボタンを押せばそのまま測定に入る)

with Temp	:	temglamx.vi で温度情報を保存しな	がら測定
-----------	---	------------------------	------

	yaterawa Alaya Display Brocessing Window Info 3 Q・Nロウ厳阳		
LUT Control	1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200	2400 2600 2300 3000 3200 3400 3600	2396 3600 4000 •
Form1 Stort FIIPio Get image Stop sum rev Expand Handle all Listener Make	TCPIe Listen start Continuous with Temp Times File name for Co Wait time (ma) Folder	sertinuous Bet n N N N Coopy to new img. Interval 100ms Wrap	
Image size 640x480 Himages: Mouse moved to (564,97), (564 No unit, 97 No unit), Int: 126		▲ 🛛 A2.2

図 A2.2.2 TCPlis 画面

A2.3 画像データからスペクトルデータへの変換

スペクトルデータへの変換のためのプログラムは h2o2.vi である。操作画面を図 A2.3.1 に示す。

					ene data		プロット 0 🗸	\sim
local directory			6		0.9 -			
3					0.85 -			- 16 ŏ
					0.8-			
I file name (Each and	ADDの時は、001_001.imeの直	前まで)			0.775 -			
		message			0.725 -			
		Hello			0.7 -			
ID file name					0.65 -			
	□use RAW				0.625 -			
offset file name	offset	Make ID	Make offset		0.575 -			
					0.55 -			
	use RAW		00000		24000.0	24200.0 24400.0	24600.0 24800.0 25	5000.0
	use DIFFERENT	Mak	e mut		時間	8 12 8.85		
	use PROP.		00000	U Total	振幅	<u> 日本語</u>	\$\$\$\$ \$ ##	<u>. 6 6 6</u>
energy file name	energy			Total	2			
					ID Utfset			
output file name	output				10 data 128 -			
					126 -			
	Use Iname (for m	t)			124 -			
点クラスタ) () () () () () () () () () () () () ()				122 -			
lt rt	斜め				118-			
<u> </u>					116 -			
					114-			
b rb	Show 2D	E	ND		112-			
					Ó	100 200 300	400 500 600	700
150					十里雲	自該蘇聯議議員		

図 A2.3.1 変換プログラム h2o2.vi 初期画面

(1) 横軸を画素数としたスペクトルデータへの変換手順

時分割測定と同じ光学系で収集した画像データを、h2o2.vi で横軸を画素数としたスペクトルデータに変換する。エネルギー較正のためのスペクトルデータを得る場合などにこの変換プログラムを使用する。手順を以下に示す。

- h2o2.vi 画面で local directory 欄に画像データが入っているディレクトリを指定し、I file name、 I₀ file name および offset file name 欄にそれぞれのファイル名を入力する。ファイル名が hoge*.img(*は連続測定された静止画像の連番)の場合、hoge と入力すると、hoge*.img ファ イルすべてを処理にかける仕様になっている。
- ② 画像データをそのまま使用して処理するので、右の use RAW にそれぞれチェックを入れておく。結果をファイルに出力したい場合は、output 欄にファイル名を入力しておけば、local directory 欄で指定したディレクトリにスペクトルデータファイルが作成される。
- ③ Make mut ボタンを押す(このとき、Make mut ボタンの隣のトグルスイッチは Total 設定にしておく。Total 設定の場合は処理すべきファイルがすべて合算された後、平均化される。)と、右上部のグラフに変換後のスペクトルデータが表示される。このときのグラフの横軸は画像の水平方向の画素数である。

02.vi ⊌© \$\$\$(© 1\$1\$(0) 9-ル ●@ 0 11	□ 参照图 ウルドウ油	~\$7W		
local directory	2049(\$. 001_001.ime@i@	(5また)	ere data 0.9	
ID file name	offeet	Make ID Make ID Make offset	0.725 - 0.755 - 0.655 - 0.655 - 0.655 - 0.555 - 0.555 - 0.555 - 0.555 - 240000 242000 244000 14/03 0 J2 140	20000 20000 250000
energy file name output file name	energy output	出力ファイルをヘッダ Bindine (1の時日日日しない) 1 Each and ADD/even and odd) Gas loop (2	0 Offset Offset 2 All 10 data 128 - 126 - 124 -	
A 25528 R 1 C 0 C 0 C 0 C 0 C 0 C 0 C 0 C 0	Ute I name (for m	END	122- 120- 118- 116- 114- 112- 110- 0 100 200 300	400 SÓ0 600 700

図 A2.3.2 h2o2.vi 時分割データ変換画面

(2) I₀および offset 数値ファイルの作成手順

I₀と offset の画像データは予め数値データのテキストファイルに変換しておいたほうが、後の時分割画像 データの変換作業時に取り扱いが容易である。以下に h2o2.vi での変換手順を示す。

- h2o2.vi 画面で local directory 欄に画像データが入っているディレクトリを指定し、I₀ file name および offset file name 欄にそれぞれの画像ファイル名を入力する。
- I₀を数値データに変換する場合、output 欄に I₀.dat などのファイル名を入力し、Make I₀ボタンを押せば数値ファイルが作成される。
- ③ offset も②と同様に、output 欄に offset.dat などのファイル名を入力して Make offset ボタンを 押せば数値ファイルが作成される。

(3) スペクトルデータへの変換手順

作成したエネルギー較正ファイル、I₀数値ファイル、offset 数値ファイルを使用して、時分割画像データを 時分割スペクトルデータに変換する。以下に変換手順を示す。

- h2o2.vi 画面で local directory 欄に画像データが入っているディレクトリを指定し、I file name 欄に時分割画像データファイルのヘッダ名部分を入力する。
- ② Io file name、offset file name 欄に Io および offset 数値ファイル名を、energy file name 欄にエネ ルギー較正ファイル名を入力する。第7節で述べるような時分割測定では、Sequence control 画面で指定した枚数の連続撮影を、さらに設定回数繰り返し行っている。この場合、連続撮 影分のデータは積算して一つのスペクトルデータとし、繰り返し分が時分割のデータとなる。
- ③ h2o2.vi 画面で、Make mut ボタンの右のトグルスイッチを Each に設定すると、下に"出力ファ イル名ヘッダ"とBinding 欄が表示される(図A2.3.2参照)。Binding 欄に連続撮影枚数を入力 すれば、その枚数毎にデータの積算が行われる設定となる。
- ④ Make mut ボタンを押すと一連の時分割スペクトルデータファイルが local directory 内に作成 されていく。進捗状況は message 欄と画面右上のグラフに表示される。

This is a blank page.

表1. SI 基本単位							
SI 基本単位							
名称	記号						
メートル	m						
キログラム	kg						
秒	s						
アンペア	Α						
ケルビン	Κ						
モル	mol						
カンデラ	cd						
	<u>SI 基本単作</u> SI 基本単 名称 メートル キログラム 秒 アンペア ケルビン モ ル カンデラ						

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例								
名之中			뷴		SI 基本単位			
	小口	<u></u> .,	重		名称	記号		
面				積	平方メートル	m^2		
体				積	立法メートル	m^3		
速	さ	,	速	度	メートル毎秒	m/s		
加		速		度	メートル毎秒毎秒	m/s^2		
波				数	毎メートル	$m^{\cdot 1}$		
密	度,	質	量 密	度	キログラム毎立方メートル	kg/m^3		
面	積		密	度	キログラム毎平方メートル	kg/m^2		
比		体		積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg		
電	流		密	度	アンペア毎平方メートル	A/m^2		
磁	界	\mathcal{O}	強	さ	アンペア毎メートル	A/m		
量	濃 度	(a)	, 濃	度	モル毎立方メートル	mol/m ³		
質	量		濃	度	キログラム毎立法メートル	kg/m ³		
輝				度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2		
屈	护	ŕ	率	(b)	(数字の) 1	1		
HŁ	洒	瑞士	索	(b)	(数字の) 1	1		

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは電気で最多ないは次元1をもっ量であるが、そのこと を表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3.固有の名称と記号で表されるSI組立単位

	SI 組立単位				
組立量	名称	記号	他のSI単位による	SI基本単位による	
		10.9	表し方	表し方	
平 面 角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m	
立 体 角	ステラジアン ^(b)	$sr^{(c)}$	1 ^(b)	$m^{2/}m^2$	
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ^{·1}	
力	ニュートン	Ν		m kg s ^{·2}	
压力, 応力	パスカル	Pa	N/m^2	$m^{\cdot 1} kg s^{\cdot 2}$	
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^{\cdot 2}$	
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	$m^2 kg s^{-3}$	
電荷,電気量	クーロン	С		s A	
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$	
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{2} kg^{1} s^{4} A^{2}$	
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$	
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$	
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^{\cdot 2} A^{\cdot 1}$	
磁 束 密 度	テスラ	Т	Wb/m^2	$\mathrm{kg}~\mathrm{s}^{\cdot2}\mathrm{A}^{\cdot1}$	
インダクタンス	ヘンリー	н	Wb/A	$m^2 kg s^{-2} A^{-2}$	
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K	
光東	ルーメン	lm	$cd sr^{(c)}$	cd	
照度	ルクス	lx	lm/m^2	$m^{2} cd$	
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	$\mathbf{B}\mathbf{q}$		s ¹	
吸収線量,比エネルギー分与,	ガレイ	Gv	J/kg	$m^2 c^{\cdot 2}$	
カーマ		Су	0/145	шs	
線量当量,周辺線量当量,方向	シーベルト ^(g)	Sv	.I/kg	$m^2 s^{\cdot 2}$	
性線量当量, 個人線量当量		5.	0/16	m s	
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol	

 酸 米 16 1日 ハラール Rat 15 mol
 15 mol
 (a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや コヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c)潮光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)ヘルツは周期現象についてのみ、ペクレルは放射性核額の統計的過程についてのみ使用される。
 (e)やルシウス度はケルビンの特別な名称で、せルシウス温度を表すために使用される。
 (e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide)は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205)についてはCIPM勧告2(CI-2002)を参照。

表4.	単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例	

	S	I 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^2 kg s^2$
表 面 張 九	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	$m m^{1} s^{1} = s^{1}$
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{2}$
熱 伝 導 率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m^3	m^{-1} kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A^{-1}
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m^3	$m^{\cdot 3}$ sA
表 面 電 荷	クーロン毎平方メートル	C/m^2	m^{2} sA
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	$m^{2} sA$
誘 電 卒	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m \text{ kg s}^{2} \text{ A}^{2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{2} K^{1} mol^{1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{-3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放 射 輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	$m^2 m^{-2} kg s^{-3} = kg s^{-3}$
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	$m^{3} s^{1} mol$

表 5. SI 接頭語							
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号		
10^{24}	э 9	Y	10 ⁻¹	デシ	d		
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с		
10^{18}	エクサ	Е	10 ⁻³	ミリ	m		
10^{15}	ペタ	Р	10 ⁻⁶	マイクロ	μ		
10^{12}	テラ	Т	10 ⁻⁹	ナノ	n		
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	Ľ°⊐	р		
10^6	メ ガ	Μ	10^{-15}	フェムト	f		
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	а		
10^2	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z		
10^{1}	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	у		

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位					
名称	記号	SI 単位による値			
分	min	1 min=60s			
時	h	1h =60 min=3600 s			
日	d	1 d=24 h=86 400 s			
度	•	1°=(п/180) rad			
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad			
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad			
ヘクタール	ha	$1ha=1hm^{2}=10^{4}m^{2}$			
リットル	L, 1	$1L=11=1dm^{3}=10^{3}cm^{3}=10^{\cdot 3}m^{3}$			
トン	t	$1t=10^{3}$ kg			

_

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表される奴値か実験的に得られるもの						
名称	記号	SI 単位で表される数値				
電子ボルト	eV	$1eV=1.602\ 176\ 53(14)\times10^{-19}J$				
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg				
統一原子質量単位	u	1u=1 Da				
天 文 単 位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m				

表8.SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位							
	名称		記号	SI 単位で表される数値			
バ	-	ル	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa			
水銀	柱ミリメー	トル	mmHg	1mmHg=133.322Pa			
オン	グストロー	- L	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m			
海		里	Μ	1 M=1852m			
バ		\sim	b	$1 \text{ b=100fm}^2 = (10^{-12} \text{ cm}) 2 = 10^{-28} \text{m}^2$			
1	ツ	ŀ	kn	1 kn=(1852/3600)m/s			
ネ	-	パ	Np ¯	の形法しの教徒始み順係は			
ベ		N	В	→1単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存			
デ	ジベ	N	dB -	Alge Action (1)			

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位						
名称	記号	SI 単位で表される数値				
エルグ	erg	$1 \text{ erg}=10^{-7} \text{ J}$				
ダイン	dyn	$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{N}$				
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s				
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$				
スチルブ	sb	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd } \text{ cm}^{\cdot 2} = 10^4 \text{ cd } \text{ m}^{\cdot 2}$				
フォト	ph	$1 \text{ ph}=1 \text{cd sr cm}^2 10^4 \text{lx}$				
ガル	Gal	$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm s}^{\cdot 2} = 10^{\cdot 2} \text{ ms}^{\cdot 2}$				
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$				
ガウス	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{-2} = 10^{-4} \text{T}$				
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe = $(10^3/4\pi)$ A m ⁻¹				

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 📑 」 は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称						記号	SI 単位で表される数値
	キ	ユ		y	ĺ	Ci	$1 \text{ Ci}=3.7 \times 10^{10} \text{Bq}$
	$\boldsymbol{\nu}$	\sim	\mathbb{P}	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
	ラ				F	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
	ν				Д	rem	$1 \text{ rem}=1 \text{ cSv}=10^{-2} \text{Sv}$
	ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	1 γ =1 nT=10-9T
	フ	л		ル	11		1フェルミ=1 fm=10-15m
	メー	ートル	系:	カラッ	ット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
	\mathbb{P}				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
	標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
	ъ	17		п	_	oo1	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J
	14	14		/		cai	(「IT」カロリー)4.184J(「熱化学」カロリー)
	Ξ	ク		П	ン	μ	$1 \ \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$

この印刷物は再生紙を使用しています