



歪んだ XAFS スペクトルの RMC 法による解析の検討

Lin Yunli, 久能俊介, 箱木響, 安藤大生, 西村蒼生, 佐藤良成, 水野晴斗, 田淵雅夫
名古屋大学

キーワード：XAFS 測定の基礎、2D XAFS 測定、データ解析

1. 背景

通常 2D-XAFS 測定の対象は「不均質」であるが(均質なら 2D 測定する意味がない)、「不均質」な試料の XAFS 測定を行うと程度の差はあれスペクトルが歪むことが懸念される。一方で、2D-XAFS 測定で得られる数万から数百万のスペクトルの一つ一つを人間が検討し歪の有無を確認することは不可能である。我々はこの問題に対する対策として複数の方向で検討を進めている。一つは 2D XAFS 測定を行ったときに得られる大量のデータについて歪みの有無を自動的に判断する手法の開発で、もう一つの重要な技術として、歪を許容し、歪んだスペクトルから正しい結果を得る方法の開発を目指している。ここでは後者の課題について RMC (reverse Monte-Carlo) 法を適用して解析を行うことを検討した結果を報告する。

2. 実験内容

検討用の模試料として、CuO 粉末を BN で希釈して準備したペレットを複数枚、部分的に重なるように重ね合わせたものを準備し 2D-XAFS 測定を行った。図 1 に吸収端後のエネルギーでの試料の透過像を示す。図の左端の明るい領域にはペレットがなく、そこから右にペレットが 1 枚、2 枚、3 枚重なった領域がある。ここでは図中に赤枠で示した領域、すなわち 2 枚と 3 枚の領域の境界でかつ 2 枚目のペレットの厚さムラが大きい部分を選択し RMC 解析を行った。この解析領域は 10x10pixel の大きさを持ちそれぞれの pixel 部分の状態は異なっている。現実には、たとえ 1pixel だけを選んだとしても、その内部は更に小さなレベルで不均一な領域の集合になっているはずで、ここで選んだ領域はそのシミュレーションになっているとも言える。

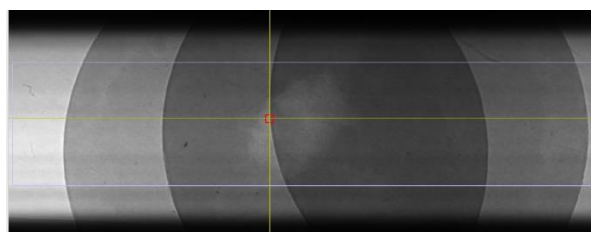


図 1. 試料の透過像と解析領域(赤□)

3. 結果

RMC 法を用いた解析は次のように行った。1. 解析領域は更に小さな(pixel とは直接関係がない)領域の集合で構成されていると考え、そのそれぞれの小領域に物質と組成のパラメータを割り振る。2. そのパラメータで決まる吸光度を、次のように計算し M_c とする。

$$M_c = \log \frac{I_0}{\frac{1}{N} \sum_i^N \exp(-t_i \sum_j^P \alpha_{ij} \mu_j)} = \log \frac{N}{\sum_i^N \exp(-t_i \sum_j^P \alpha_{ij} \mu_j)}$$

ここで、 N は考えた小領域の数、 i は各小領域を指す index、 t_i はその小領域の厚さ、 P は各小領域を構成する成分 (Cu, Cu₂O, CuO 等) の数、 j はその成分の一つを指す index、 α_{ij} はその小領域内のその成分の組成、 μ_j は成分 j の線吸収係数である。 μ_j はエネルギー E の関数なので M_c もエネルギーの関数になる。3. 計算された $M_c(E)$ と測定された吸光度スペクトル $M_e(E)$ を対比して「一致度」を計算する。ここでは一致度として通常定義される R 因子を採用した。4. パラメータ t_i, α_{ij} をランダムに選んでその値をランダムに変化させた後、後改めて M_c と一致度を計算し、先に計算した一致度と

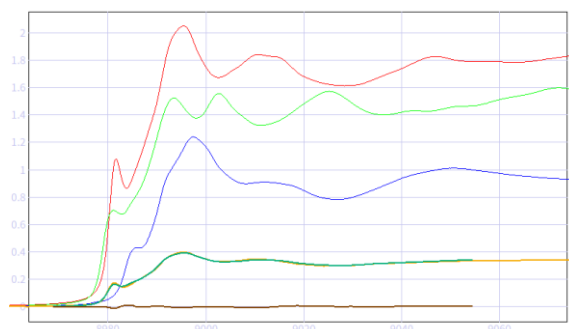


図 2. 図 1 の赤□の領域のスペクトル(黄色)に対して、3つの成分 Cu(赤)、Cu₂O(緑)、CuO(青)を仮定して RMC 法でパラメータ探索を行い、得られたスペクトルが緑。茶色の曲線は残差。

比較する。5. 一致度が改善していれば新しいパラメータを採用し、改善していなければ新しいパラメータを棄却する。

このような方法で図 1 の赤枠内のスペクトルに対して RMC 法でフィッティングを行った結果を図 2 に示す。図 2 では赤枠内のスペクトルは黄色で示されているが、ペレットを構成している CuO のスペクトル(青)と比べても一致していない歪んだスペクトルになっていることがわかる。RMC を行うと、このように歪んだスペクトルに対しても良いフィッティング結果(緑)が得られる。結果、各領域(i)は、CuO で構成されているが($\alpha_{\text{Cu}}, \alpha_{\text{Cu}_2\text{O}} \sim 0, \alpha_{\text{CuO}} > 0$)、それぞれの厚さ t_i が異なることでスペクトルを再現できることが示された。言い換えれば黄色のスペクトルの歪は領域内の物質量が場所によって不均質だったことによって発生していたことがわかる。

この様に RMC 法で、不均質な試料を測定したときの歪んだスペクトルを再現できることが明らかになった。ここで示した例以外にも、酸化度の違う複数の成分が混合している場合などでも同様に良好なフィッティングが得られることがわかった。その結果が一意なのか、分割された小領域に関する量(組成や厚さ)をどの様に解釈するか(例えば、その平均値がその場所の場所の物質の平均の状態を正しく表しているか)など、今後検討すべき課題は多いが、もしこの結果が有効に使えるなら 2 次元測定で頻繁に現れる歪んだスペクトルの解析方法として有力なものになると期待される。