

国内放射光施設横断 硬 X 線 XAFS ラウンドロビン実験

瀬戸山寛之、馬込栄輔、河本正秀、妹尾与志木

九州シンクロトロン光研究センター

硬 X 線 XAFS は、試料中の化学状態や局所構造を元素選択的に調べる事が可能であり、学術・産業分野での研究・開発に広く利用されている。硬 X 線 XAFS 測定が可能な BL は、国内でも複数の放射光施設にあり、九州シンクロトロン光研究センターにおいても複数の県有 BL において XAFS 測定が利用に供されている。XAFS 測定が可能なビームライン (BL) は国内に多数存在する一方で、施設や機器構成等が異なる BL で測定した際に「データの互換性」をどのように担保するか、が問題になっている。そのような背景を踏まえ、当センターでは、文部科学省・先端研究基盤共用促進事業 (共用プラットフォーム形成支援プログラム) の光ビームプラットフォーム事業の一環として実施されている国内放射光施設横断硬 X 線 XAFS ラウンドロビン (RR) 実験に参画し、測定データの標準化に関し取り組んできた。本発表では、XAFS 測定が可能な BL (BL07, BL11, BL15) と、比較的高いエネルギー領域で X 線吸収スペクトルの測定が可能な国内の他の 3 施設の硬 X 線 XAFS 測定用ビームライン、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・フォトンファクトリー (PF BL-9A, 12C, PF-AR NW10A), あいちシンクロトロン光センター (AichiSR BL5S1, BL11S2), 高輝度光科学研究センター (SPring-8 BL14B2) との取り組みについて報告する。放射光施設側が主体となって、同じ試料を用いて RR 実験での測定を実施することで、各施設・BL の結果を比較・検討することが可能となり、BL 情報の共有化や測定データの蓄積、XAFS スペクトルの施設間の互換性の評価等が進められた。これら情報はユーザーの利便性向上につながると共に、施設スタッフにとっても BL の高度化に有益な情報となった。このような硬 X 線 XAFS-RR の取り組みは、XAFS 測定を主とする BL 以外にも広がりを見せており、情報共有はより幅広いものになるものと期待される。



国内放射光施設横断 硬X線XAFSラウンドロビン実験

瀬戸山寛之、馬込栄輔、河本正秀、妹尾与志木
九州シンクロtron光研究センター



光ビームプラットフォーム



<https://photonbeam.jp>



放射光施設と大型レーザー施設がネットワークを形成し、産学官の皆様による施設のご利用をより一層推進しようとするネットワーク
2016年度（平成28年度）～2020年度

文部科学省・先端研究基盤共用促進事業の5か年の委託事業として、2期目の光ビームプラットフォーム事業を実施してきた。



概要

硬X線XAFS

複数の国内放射光施設・ビームライン（BL）で実施可能。
試料中の化学状態や局所構造を元素選択的に調べることが可能。
汎用性の高い分析手法。

課題

施設や機器構成等が異なるBLで得られる測定結果の
「データの互換性」をどのように担保するか。

取り組み

国内放射光施設横断硬X線XAFSラウンドロビン(RR)実験に参画。
(文部科学省・先端研究基盤共用促進事業の
光ビームプラットフォーム事業の一環として実施)

本発表では、当センターの県有BL(BL07, BL11, BL15)と、国内の他の3施設の硬X線XAFS測定用ビームラインとで実施したRR実験の取り組みについて報告する。

HX-XAFS Round robin実験の参加者・関係者(敬称略/順不同)

- SAGA-LS (九州シンクロtron光研究センター)
瀬戸山寛之、馬込栄輔、河本正秀、岡島敏浩 (現: AichiSR)、妹尾与志木
- KEK-IMSS-PF
君島堅一、木村正雄、阿部仁、仁谷浩明、武市泰男、丹羽樹博、野村昌治
- AichiSR (科学技術交流財団)、名古屋大学*、スプリングエイトサービス**
上原康、須田耕平 (現: 名古屋大学)、池野成裕 (現: 大林組)、神岡武文、
竹田晋吾**、廣友稔樹**、加藤弘泰**、高瀬謙太郎*、
竹田美和、渡辺義夫、田淵雅夫*
- SPring-8 / JASRI
渡辺剛、内山智貴 (現: 京都大学)、廣沢一郎 (現: SAGA-LS)、本間徹生、
大淵 博宣、佐藤真直
- 立命館大学SRセンター
太田俊明、稲田康宏、片山真祥

※その他にもSAGA-LS BL16 (住友電工様)、SPring-8 BL16B2 (サンビーム様) など、
多くの方々にご協力頂いております。

HX-XAFS RR実験実施の背景：問題意識

硬X線XAFSを測定可能な放射光ビームラインは、国内に複数(多数)存在

複数の施設・BLの横断的な利用の増加

→ 各BLでのデータの情報を比較・把握することが重要

「測定データの互換性」「スペクトルの互換性」「データファイルの互換性、可搬性」

1. ユーザーにとっての目安

2. 施設スタッフにとっての目安

3. データベース構築、データの情報科学処理化、への対応

* XAFSがメインでない(特に企業)研究者や、
新たなユーザー拡大のために重要

ラウンドロビン実験の実施

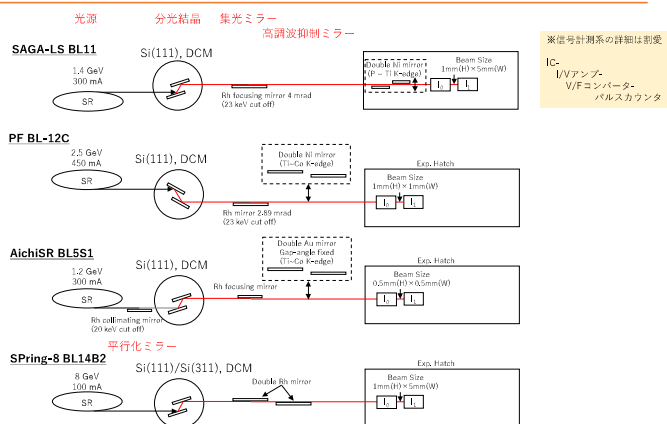
- ・「放射光施設(BL)が主体的」に、「共通標準試料」を
「各施設(ビームライン)」で測定しスペクトルを取得する
- ・施設間・BL間の技術的な特徴の認識共有
- ・ユーザーのBL選択を支援する環境(データの)提供

施設間の性能競争が目的ではない

HX-XAFS RRの進め方：段階を踏んだ実施

段階	実験の目的	測定試料	実施BL
Phase 1 施設間の共通性	共通標準試料を用いた測定 ・施設の現状把握 ・共通箇所/施設特有性の把握 ・測定スペクトルの再現性評価 ・スタッフの技術交流	金属箔・酸化物 Ti, TiO ₂ , Cu, CuO, Pt, PbO, Zr, ZrO ₂ など	PF BL-12C、 PF-AR NW10A SPring-8 BL14B2 Aichi-SR BL5S1、BL11S2 SAGA-LS BL11、BL07
Phase 2 施設間の差異の認識	微量サンプルの測定 ・仕様(性能)上は、各BL・施設の 測定可能範囲内であるが、差 異が出やすい系を用いて、その 差(特徴)を明確にする	低濃度試料 CuO 1~1000 ppm Cu ₂ O 1~1000 ppm	PF BL-12C、PF-AR NW10A SPring-8 BL14B2 Aichi-SR BL5S1、BL11S2 SAGA-LS BL11、BL07
Phase 3 実材料のデータ標準化	実試料の測定 ・一般公開可能な、実試料の測定	触媒学会 参銀触媒	PF BL-12C SPring-8 BL14B2 Aichi-SR BL5S1、BL11S2 SAGA-LS BL11、BL07
Phase 4 その他のHX-XAFS専用BLや、HX-XAFS測定が可能な共用(公開)BL	「HX-XAFSの測定が可能なBL」でのRR実験の実施	Phase1での試料を中心に、 (各BLに合わせた試料も 順次追加：柔軟な対応)	PF BL-27B SPring-8 BL16B2 SAGA-LS BL15、BL16

各施設の代表的HX-XAFSのビームラインの構成



簡易解析結果の一覧 (第1配位 フィットTING)

ATHENA および ARTEMIS (IFEFFIT)を用いて解析[※]。Fittingに必要な情報は、モデル構造を元にFEFF6を用いて計算した。

➤第1配位 フィットTING

fitting: R空間, R: 1-1.85, k: 3-14
モデル構造: Inorg. Mater., 1983, 19, 215.
(NIMS Atom Work cit: 4295520081-1-2)

memo:
※ エネルギーの校正は、Ti箔の測定スペクトルを元に行なった。値(ΔE eV)が異なるのは、各施設でエネルギー校正の方法が異なるためである。
※ SPring-8 BL14B2のQuick測定でのXAFS振動スペクトルのS/Nが悪いのはfluxが低いことによるものと考えられる。高エネルギーリングであるSPring-8は、Ti K端付近のfluxは低い(PF BL-12Cの約1/100)。Fluxの違いによるものであるため、Step測定(いずれの施設もInteg. Time = 1 s/step)のように、十分なカウント数があれば他施設と同程度のスペクトルが得られる。

Facility - BL	Mode	S ₀ ²	R-factor
PF BL-12C	Step	0.815	0.0090
	Quick (7ms)	0.848	0.0084
	Quick (36ms)	0.842	0.0083
SPring-8 BL14B2	Step	0.826	0.0052
	Quick (15ms)	0.840	0.0051
	Quick (150ms)	0.829	0.0058
AichiSR BL5S1	Step	0.821	0.0043
	Quick (10ms)	0.833	0.0044
	Quick (19ms)	0.817	0.0039
AichiSR BL11S2	Step	0.828	0.0045
	Quick (11ms)	0.818	0.0059
	Quick (19ms)	0.851	0.0064
SAGA-LS BL11	Step	0.827	0.0056
	Quick (11ms)	0.829	0.0055
	Quick (21ms)	0.822	0.0065
	Quick (43ms)	0.826	0.0059

※ B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation 12, 537-541 (2005) doi:10.1107/S0909049505012719

簡易解析結果の一覧 (第1配位 フィットTING)

ATHENA および ARTEMIS (IFEFFIT)を用いて解析[※]。Fittingに必要な情報は、モデル構造を元にFEFF6を用いて計算した。

➤第1配位 フィットTING

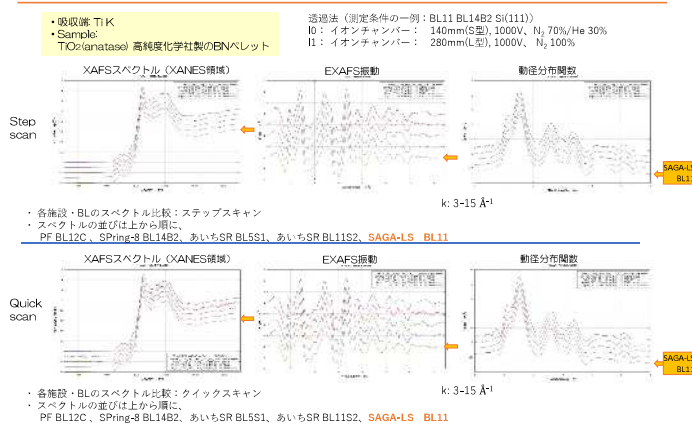
fitting: R空間, R: 1.0-3.0 Å, k: 3-15 Å⁻¹
モデル構造: J. Mater. Sci., 1988, 23, 757.

memo:
Cuは常温で面心立方格子の結晶を形成し、配位数は12である。表のS₀²は、これに基づいてモデル解析を行って算出した値である。値のばらつきは小さく、異なる測定モード(Step or Quick)や施設・ビームライン間で等しい測定結果が得られると期待できる。

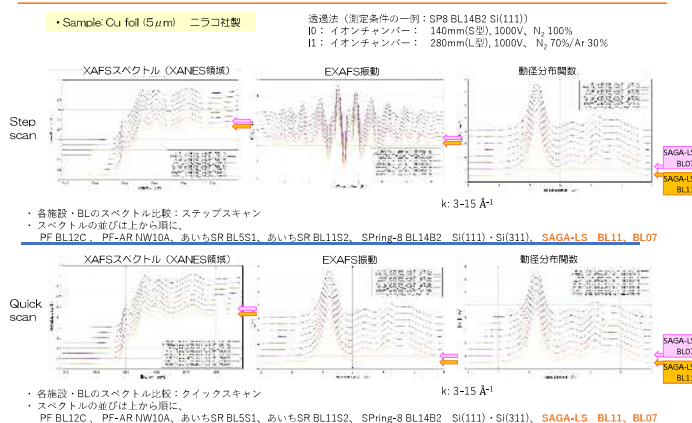
Facility - BL	Mode	S ₀ ²	R-factor
PF BL-12C	Step	0.889	0.00286
	Quick (39ms)	0.887	0.00274
	Quick (36ms)	0.892	0.00296
SPring-8 BL14B2 Si(111)	Step	0.897	0.00301
	Quick (36ms)	0.906	0.00297
	Quick (36ms)	0.902	0.00291
SPring-8 BL14B2 Si(311)	Step	0.897	0.00349
	Quick (50ms)	0.911	0.00314
AichiSR BL5S1	Step	0.881	0.00366
	Quick (36ms)	0.891	0.00302
	Step	0.896	0.00293
AichiSR BL11S2	Quick (36ms)	0.901	0.00290
	Step	0.898	0.00318
	Quick (37ms)	0.901	0.00315
SAGA-LS BL11	Step	0.879	0.00257
	Quick (40ms)	0.889	0.00348

※ B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation 12, 537-541 (2005) doi:10.1107/S0909049505012719

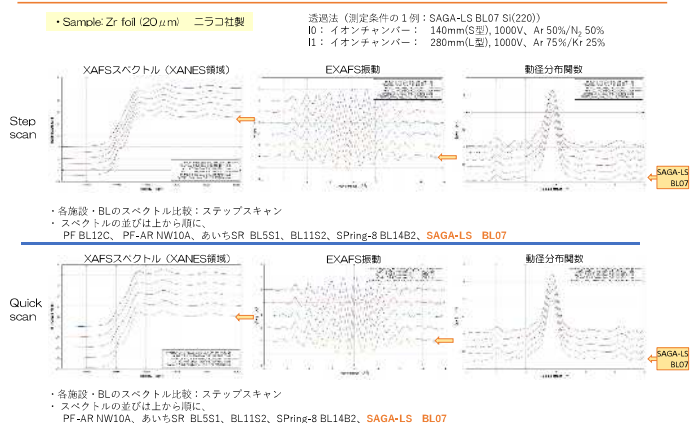
取得データの一例：TiO₂ (anatase)



取得データの一例：Cu foil



取得データの一例：Zr foil



簡易解析結果の一覧 (第1配位 フィットTING)

ATHENA および ARTEMIS (IFEFFIT)を用いて解析[※]。Fittingに必要な情報は、モデル構造を元にFEFF6を用いて計算した。

➤第1配位 フィットTING

fitting: R空間, R: 1.5-3.5, k: 3-14.5
モデル構造: J. Appl. Phys., 1956, **27**, 1040
(NIMS Atom Work cif: 4295521200-1-2)

Facility・BL	Mode	S _r ²	R-factor
PF-BL-12C	Step	0.887	0.0212
	-	-	-
PF-AR NW10A	Step	0.932	0.0108
	Quick (63ms)	0.927	0.0108
SPring-8 BL14B2	Step	0.930	0.0123
	Quick	0.921	0.0121
AichiSR BL551	Step	0.911	0.0114
	Quick (38ms)	0.908	0.0120
AichiSR BL11S2	Step	0.917	0.0108
	Quick (11ms)	0.909	0.0115
SAGA-LS BL07	Step	0.968	0.0093
	Quick (62ms)	0.968	0.0087

memo:

ZrのXAFSのうち、XANES領域に光源や分光結晶の違いに由来するエネルギー分解能の差が見て取れるが、おおむね一致したスペクトルとなっている。Zrの常温における安定相は六方最密充填構造 (HCP) であり、Zrの配位数は12である。上表のS_r²はこれに基づいて、P63/mmc構造をモデルに解析した結果である。値のばらつきは小さく、施設・ビームライン間や異なる測定モード(Step or Quick)で同等な測定結果が得られることを示している。

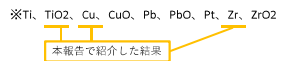
※ B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation 12, 537-541 (2005) doi:10.1107/S0909049505012719

測定データ集作成と配布用DVD作成



収録内容

- ・RRで取得したデータ
- ・代表的な試料[※]のXAFSスペクトルに対して簡易解析した結果



Phase 1 (共通試料の標準測定)のXAFSスペクトルをデータ集として収録。DVDとして配布中。



入手方法はホームページをご参照ください。
(<https://photonbeam.jp/>)

まとめ

◆硬X線ラウンドRobin実験に取り組むことにより、

BL情報の共有化や測定データの蓄積、XAFSスペクトルの施設間の互換性の評価を進めることが出来た。これらはユーザーの利便性向上につながると共に、施設スタッフにとっても有益な情報であり、BLの高度化検討等へ役立つものである。

◆新規・既存ユーザーへの、BL選定に資する情報を提供/公開した。

【データの蓄積】

1. 他のBLへの広がり
 - ・SPring-8 BL16B2でのRR実験が実施済み。 → DVD第2版に収録。
 - ・KEK PF-AR NW10A、BL27B で実施済み。
 - ・SAGA-LSでも、BL15(主にXRDのBL)、BL16(専用BL:住友電工殿)で2021年1月に実施

2. XAFSデータベースへの貢献

謝辞

本研究は、以下の事業にて実施しました。

「文部科学省先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業光ビームプラットフォーム」

・BL利用者、BL担当者、テクニカルスタッフ、放射線管理等、多くの関係各位のご協力によって成り立っております。心より深く感謝申し上げます。

・RR実験活動は、組織の垣根を越えて、放射光利用技術の向上、環境整備等に繋がるものと思っております。

今後もBL運用へのご協力を、宜しく願いたします。

付録 HX-XAFS RR実験の実施記録 (2016~2020年度)

年月日	施設	ビームライン	測定モード
2016/12/28	PF	BL12C	Phase 1
2016/12/12-13	SPring-8	BL14B2	Phase 1
2016/12/27	Aichi SR	BL551	Phase 1
2017/01/18	SAGA-LS	BL11	Phase 1
2017/01/24-25	Aichi SR	BL11S2	Phase 1
2017/02/17	Aichi SR	BL551	Phase 1
2017/05/3	SAGA-LS	BL07	Phase 1
2017/07/04	SPring-8	BL14B2	Phase 1
2017/12/06	SPring-8	BL14B2	Phase 2
2017/12/14	SAGA-LS	BL11	Phase 2
2017/12/19	PF AR	NW10A	Phase 1
2018/01/23	Aichi SR	BL551	Phase 2
2018/01/26	SPring-8	BL14B2	Phase 2
2018/02/12	Aichi SR	BL11S2	Phase 2
2018/03/19	PF	BL06	Phase 2
2018/07/15	SPring-8	BL14B2	Phase 2
2018/07/06	PF AR	NW10A	Phase 2 (S.O. 541)
2018/07/19	SAGA-LS	BL07	Phase 3
2018/06/18	PF	BL12C	Phase 3
2018/07/04	SPring-8	BL14B2	Phase 3
2018/07/23	Aichi SR	BL551	Phase 3
2018/07/24	Aichi SR	BL11S2	Phase 3
2018/11/32	PF AR	NW10A	Phase 3 (S.O. 541)
2019/12/24	SAGA-LS	BL11	Phase 3
2019/07/02	SPring-8	BL14B2	Phase 4
2019/11/14	PF	BL27B	Phase 4
2021/11/15	SAGA-LS	BL11	Phase 1, 4
2021/1/21	SAGA-LS	BL16	Phase 1
2021/1/25-26	SAGA-LS	BL07	Phase 1

実験Phase	測定試料
Phase 1 施設間の共通性	金属箔・酸化物 Ti, TiO ₂ Cu, CuO, Pt PbO, Zr, ZrO ₂
➤ 共通標準試料を用いた測定 ✓ 各施設の定規把握 ✓ 共通点・差異の把握・共有 ✓ 測定スペクトルの再現性評価 ✓ これらを踏じたスタッフの技術交流	
Phase 2 施設間の差異	低濃度試料 CuO 1~1000ppm Cu ₂ O 1~1000ppm
➤ 施設間の差異の認識	
Phase 3 測定対象の一般化	触媒学会 参照触媒
➤ 実材料のデータ標準化	
Phase 4 共用HX-XAFS BL以外への展開	
➤ 実験内容はPhase 1と同等	