

第8回 SPring-8ヘルスケア研究会

XAFS (X線吸収微細構造) の紹介

(財)高輝度光科学研究センター
産業利用推進室 産業利用支援グループ

本間 徹生

2009.12.22

■ XAFS(X線吸収微細構造)分析と測定方法

- XAFSの特徴と測定対象
- XANESとEXAFS
- XAFS分析の留意点
- XAFS測定法

■ XAFS分析事例紹介

- 時分割XAFS測定
- 空間分解XAFS法
- 液液界面の構造解析法 —全反射XAFS法—

XAFSの特徴と測定対象

SPring-8の放射光利用



光源の特徴

高輝度(明るい)

高指向性(平行性が高い)

エネルギー(波長)選択性

高エネルギー(透過性高い)

特徴を活かした利用

微量測定

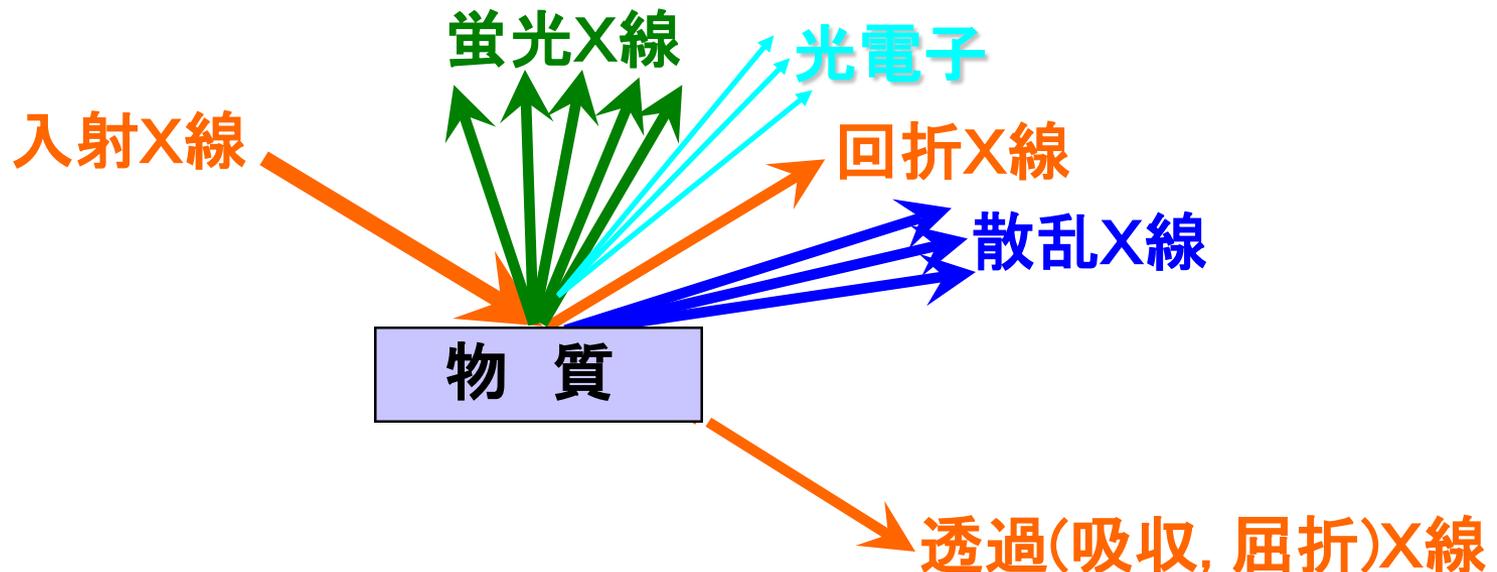
高速測定

微小領域測定

高角度分解能測定

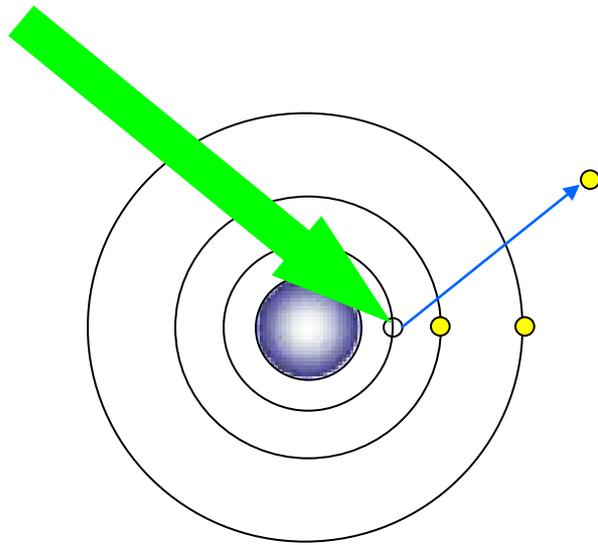
元素選択性(吸収端の利用)

深部測定



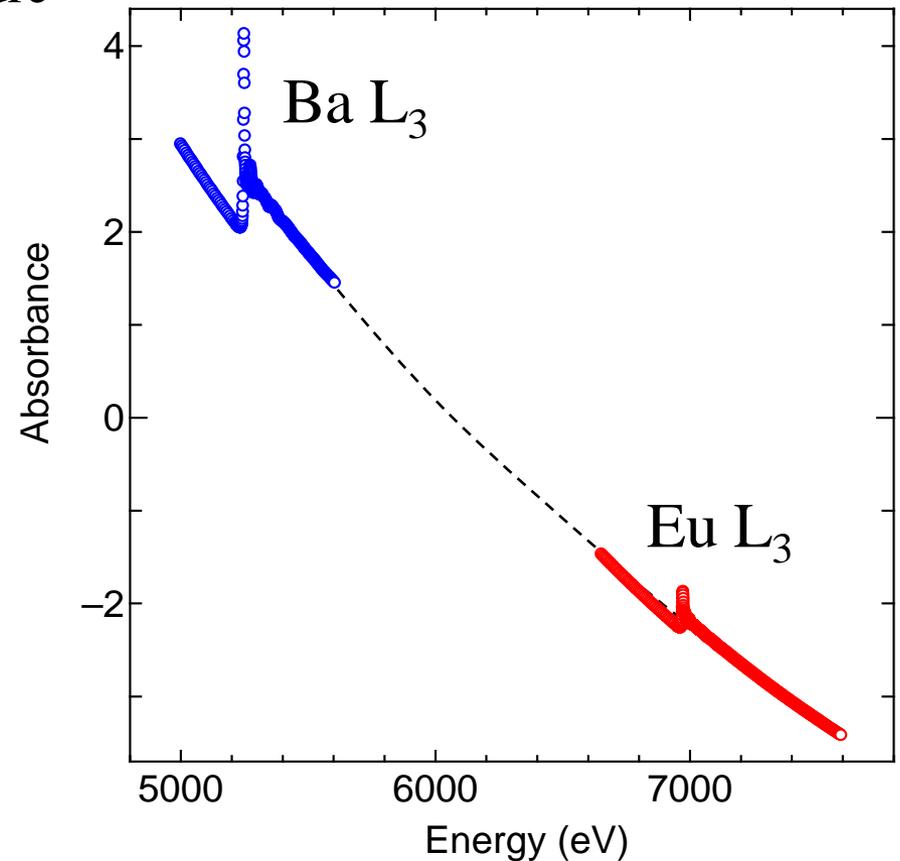
X線の物質による吸収

XAS : X-ray Absorption Spectroscopy
XAFS : X-ray Absorption Fine Structure



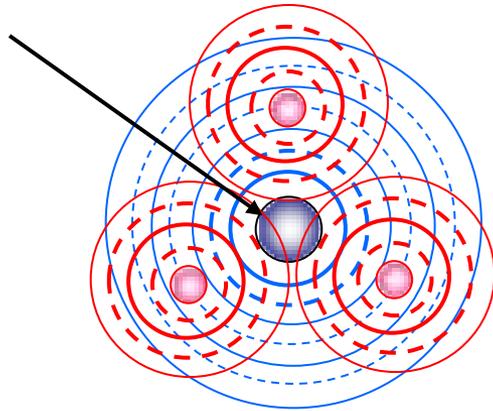
X線の吸収

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$

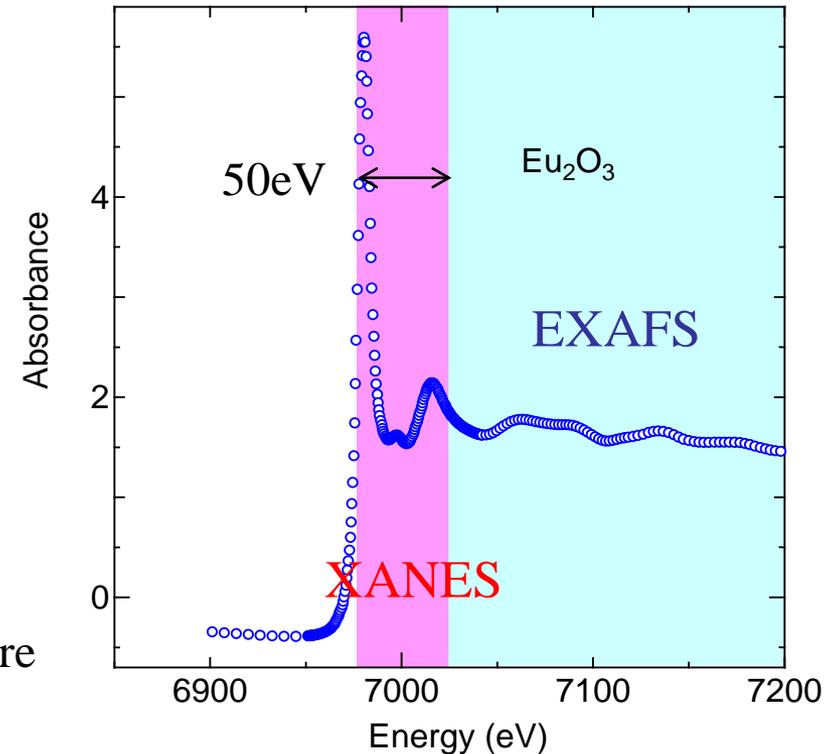


電子のエネルギー準位の違いを反映して
元素種ごとに吸収端が異なる

XANESとEXAFS



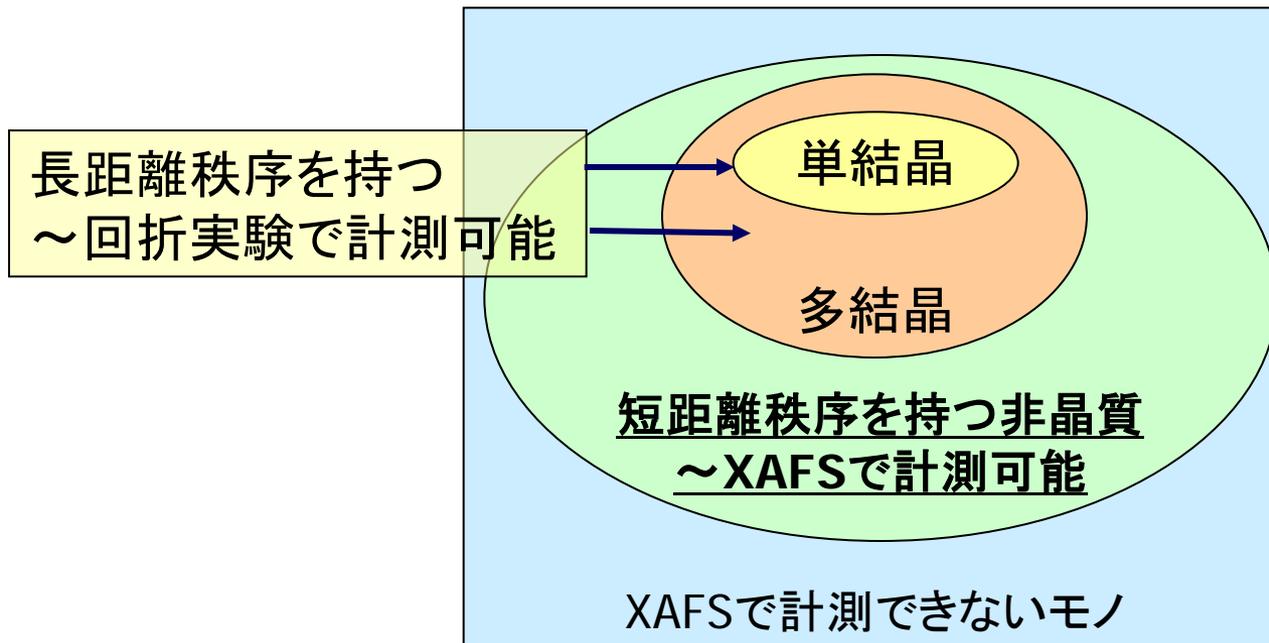
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure



XANES: 電子状態(価数)、対称性
EXAFS: 局所構造(配位数、結合距離)

XAFSの有用性

- 非晶質物質の構造や化学状態を原子レベルで解明できる
 - 測定対象の範囲が大変広い
 - 最後の手段 = XAFS となるケースが多い
 - 放射光施設の敷居が低くなりつつある
 - 利用する研究者の数が増大



構造の規則性による分類

XAFS分析の対象は？

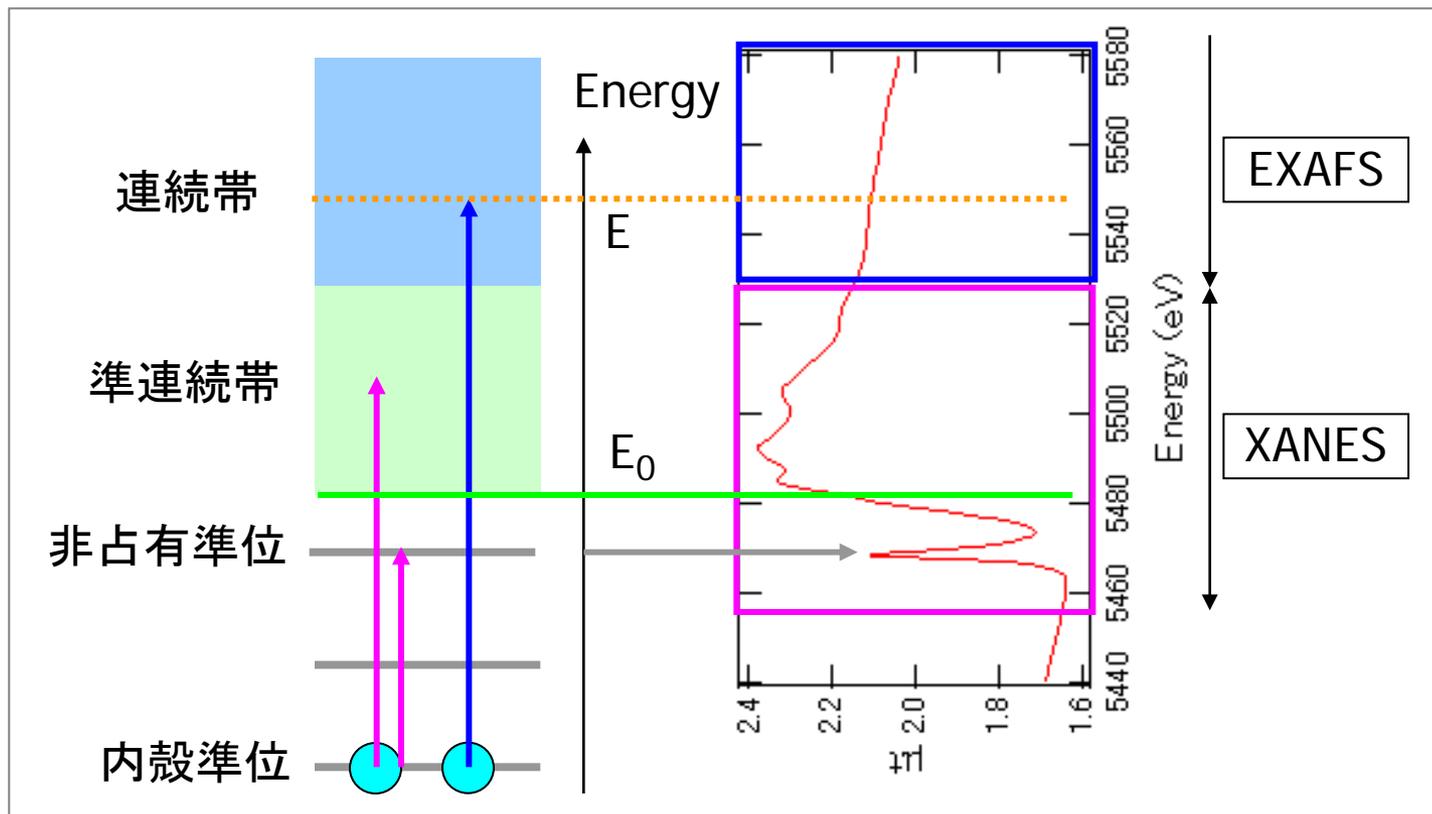
- 非結晶物質の局所構造解析に必須の分析ツール
 - XAFSでないと情報が得られない系が多数存在
- 広範な測定対象
 - 触媒
 - 光触媒、排ガス処理触媒、水素吸蔵・放出に関わる触媒
 - 材料
 - 発光材料、電池の電極材料、機能性ガラス材料、高耐久性鋼材
 - デバイス
 - 透明導電膜、絶縁膜、光記録デバイス材料
 - 環境関連物質
 - 焼却炉焼却灰、汚泥・汚水・土壌処理、生体内蓄積物質
 - ヘルスケア関連
 - 歯磨き粉
- 反応下の状態のin-situ計測
 - 触媒、燃料電池電極、焼却炉燃焼
 - 反応速度論

XANESとEXAFS

XANESの起源

■ 励起先

- 内殻電子の非占有準位および準連続準位への励起
- 励起前後のエネルギー差分のエネルギーをもつX線を吸収
→ 吸収スペクトルにピーク



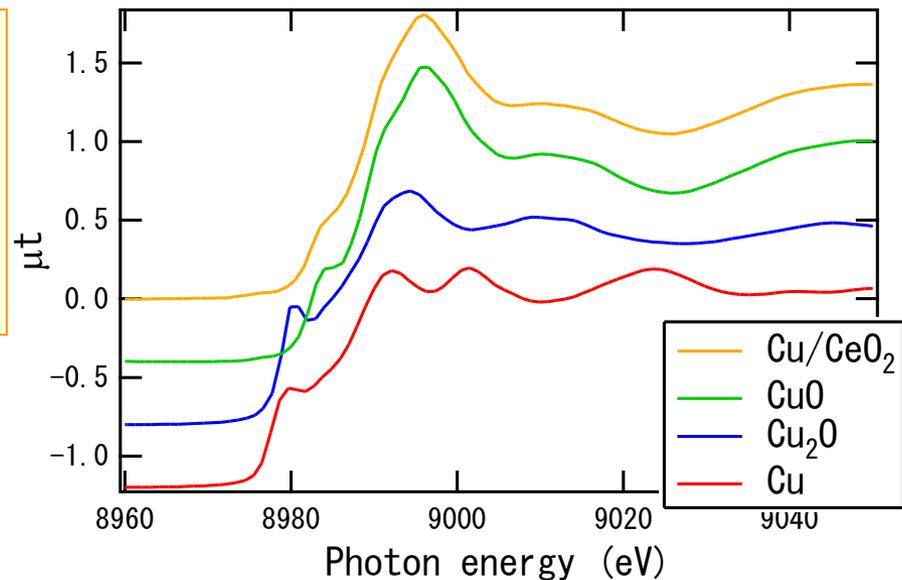
XANESの解析

■ スペクトルの形状

- 励起前後の準位の微細構造を反映した位置にピークや肩
→ 混成軌道など
⇒ 対称性に敏感
- カチオン: 原子価数が高い程、高エネルギー側に吸収端

■ XANESから得られる情報

- 原子の化学状態(電子状態)
- 配位の対称性
- 混合物の場合: 混合比

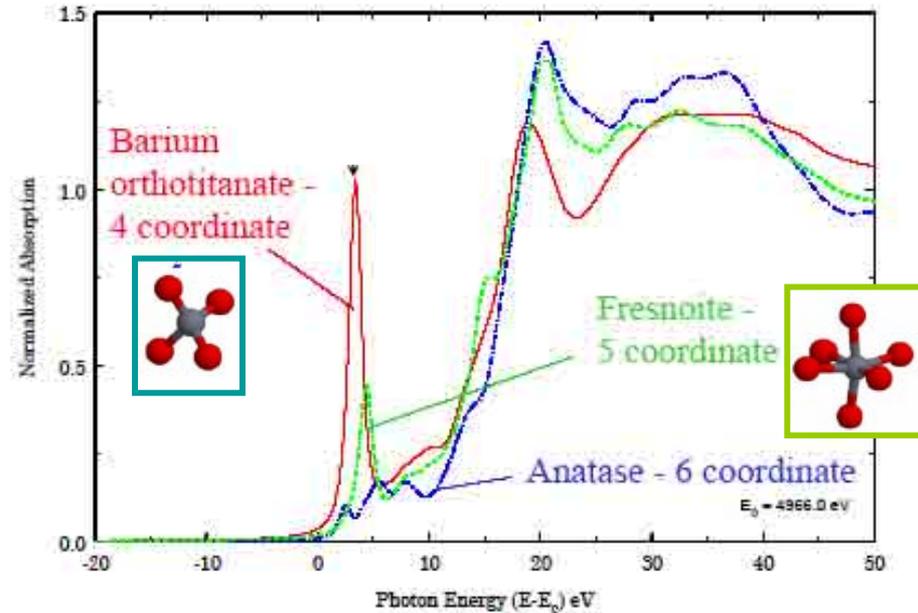


Cu化合物のXANESスペクトル

Ti K端XANES

- 1s (K殻)電子の電気双極子遷移
 - s-d遷移: 禁制
 - s-p遷移: 許容

 - d-p混成軌道への遷移
 - ⇒ 許容
 - ⇒ XANESに強いピーク
 - 混成の程度
 - ⇒ 配位の対称性に依存

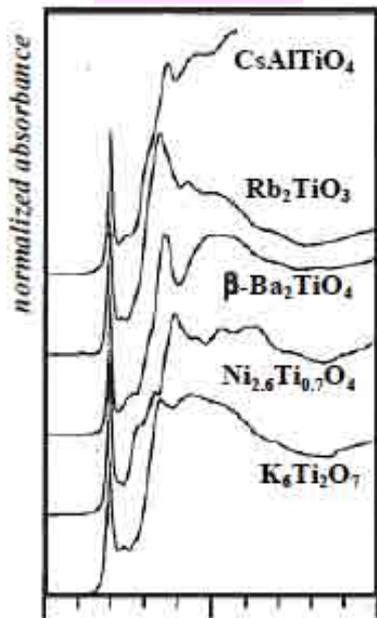


Ti化合物のXANESスペクトル

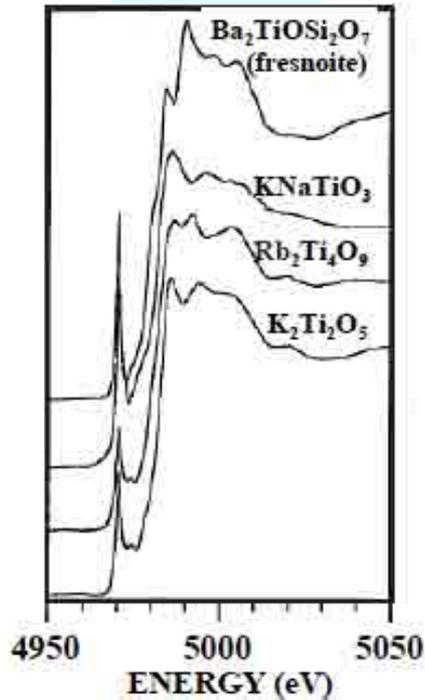
Ti K端XANES

- プリエッジの位置および強度
 - 4、5、6配位が分類可能

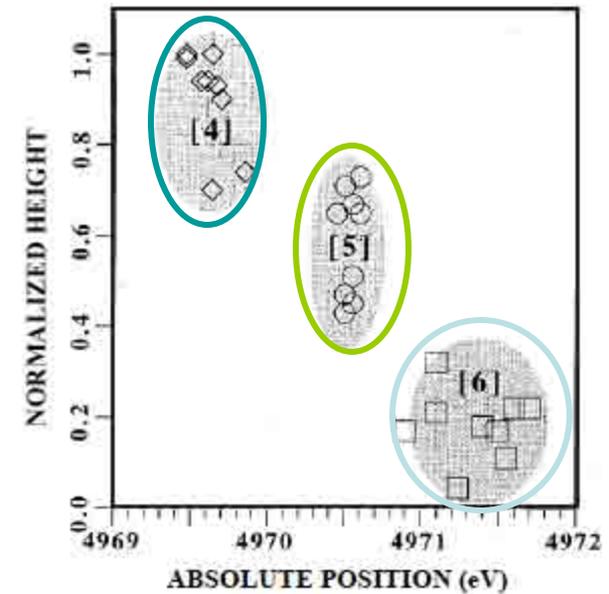
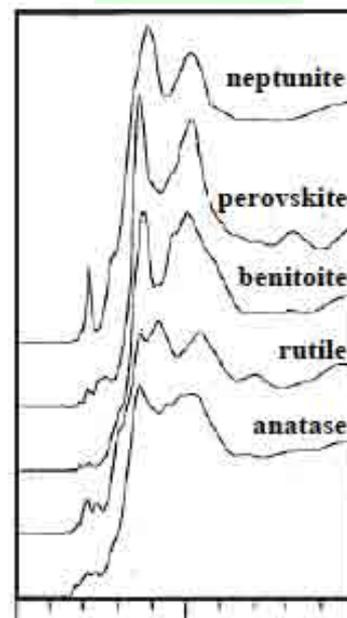
4配位



5配位



6配位



配位数とXANES

Ti化合物のXANESスペクトル

XANES解析の詳細

- XANESは非常に多くの構造情報を持っている
 - 正しいXAFS解析を行う上で、非常に重要



- 詳細は下記をダウンロードし、ご覧下さい
 - 山本孝先生(京大、現 徳島大)
SPring-8 講習会テキスト(2009)
http://support.spring8.or.jp/Doc_lecture/Text_090127.html

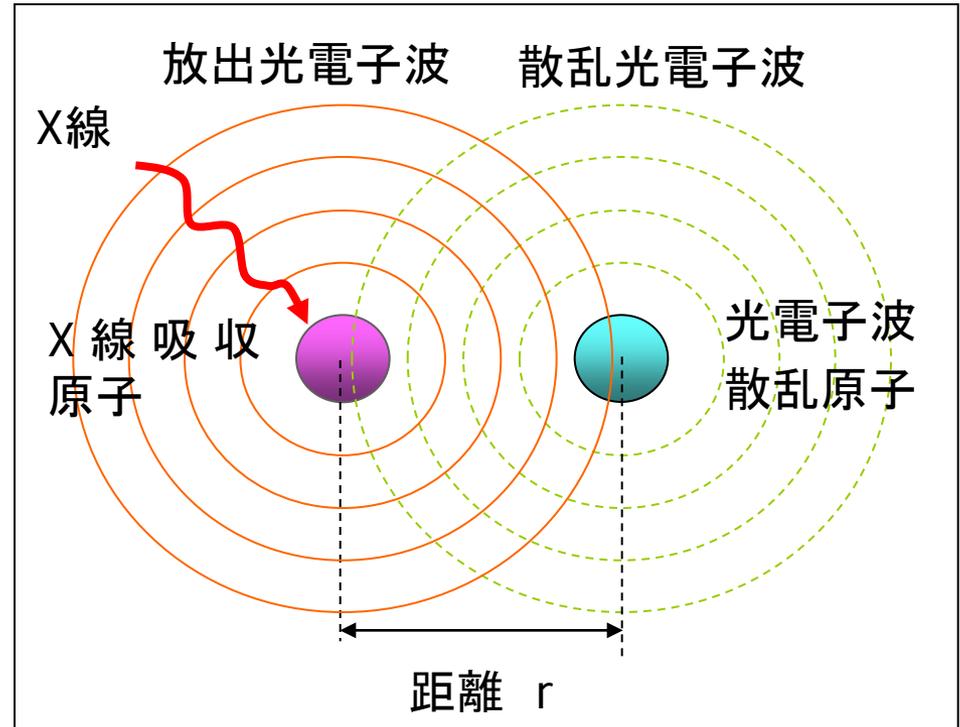
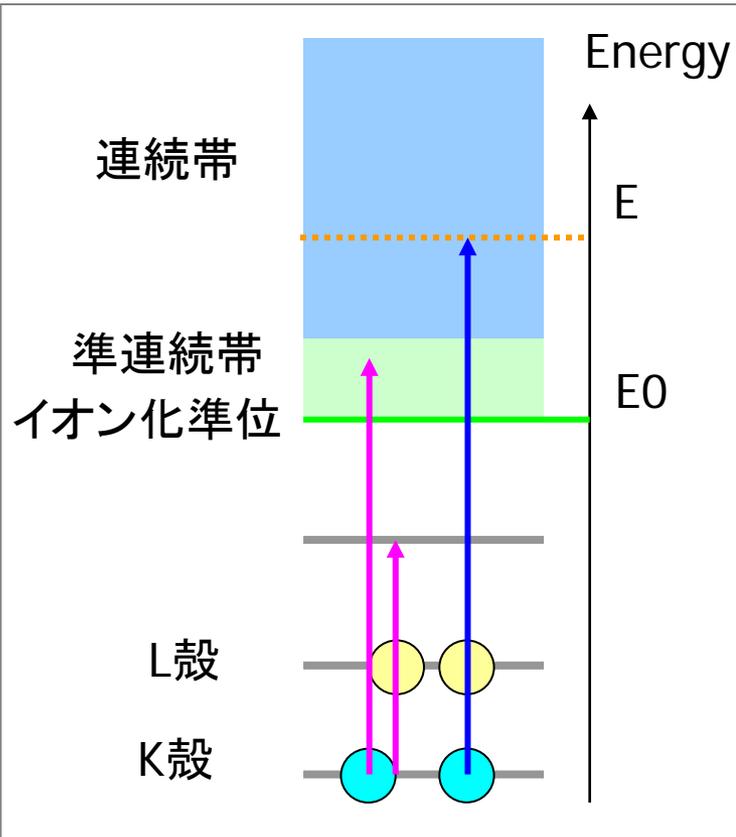
EXAFS振動の起源

■ 励起先

- 原子の外(連続帯)
- 光電子(光電子波)として放出

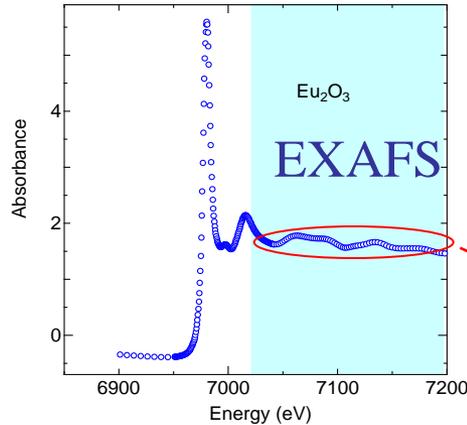
■ 光電子波が近くの原子により散乱

- 一部がX線吸収電子に戻る
- 放出光電子波と散乱光電子波が干渉



EXAFSの解析

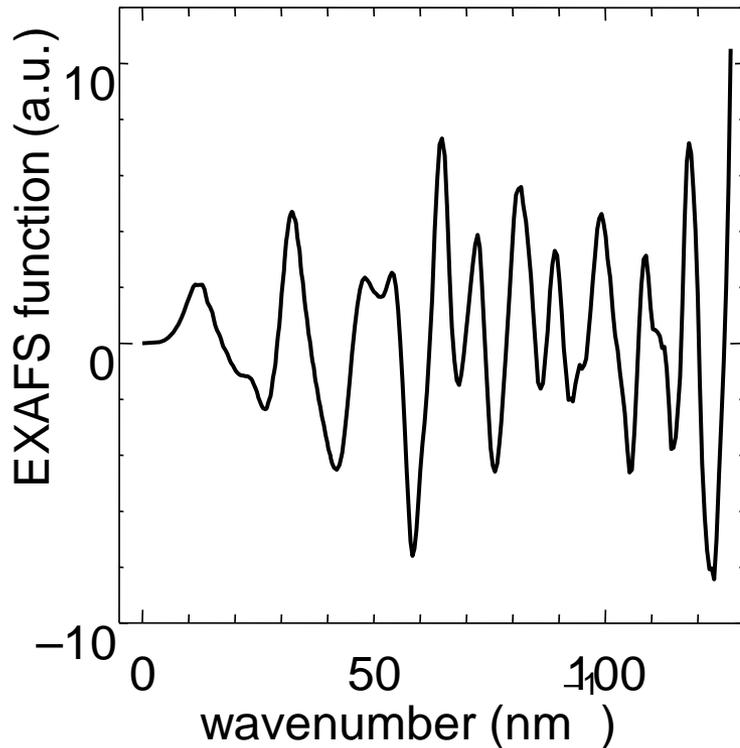
EXAFS : 吸収元素の配位構造を反映



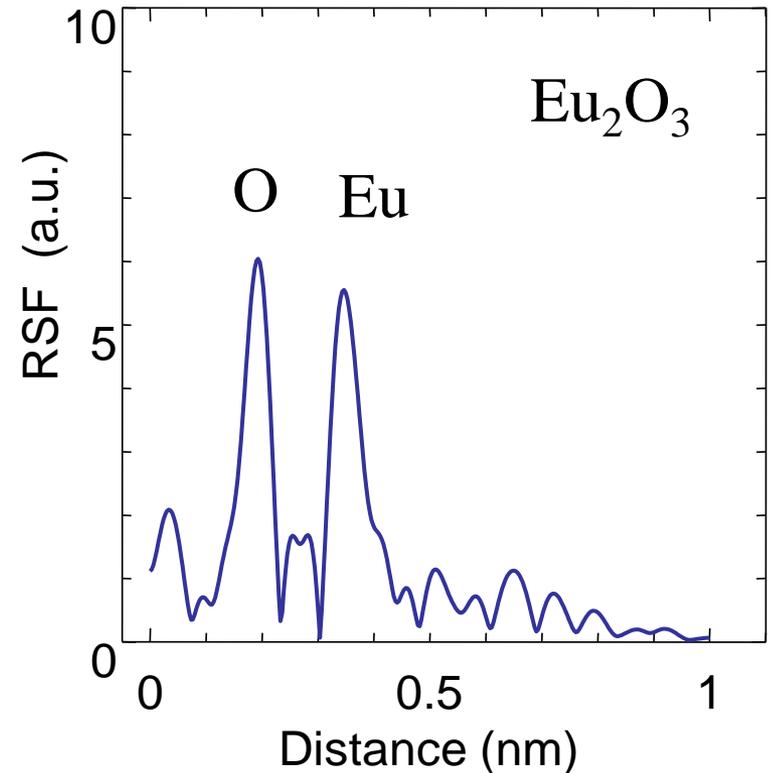
$$\chi(k) =$$

$$N \cdot f(k) \exp[-2(\sigma^2 \cdot k^2 + R/\lambda)] \times \sin(2kR + \delta(k)) / kR^2$$

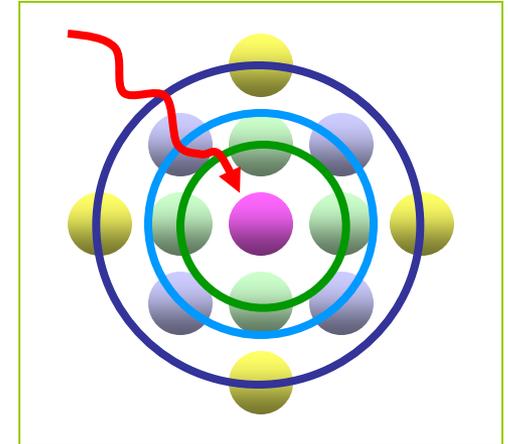
R: 原子間距離 N: 配位数 f: 後方散乱振幅 δ : 位相 (ak+bで近似可能)



F.T.



- 目的原子の周りの局所構造
 - 原子間距離: 精度 $\sim 0.01 \text{ \AA}$ (相対的)
 - 配位数: $\sim \pm 10 \%$
 - 元素種: 周期律表で一段
 - モデル構造の判定: 一意的ではない
- 位置の揺らぎ
 - 熱振動
 - 非対称性



- 留意点
 - これらの全てについて情報が得られる訳ではない
 - 多くの場合、第一近接の原子についての情報のみ

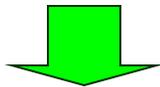
EXAFSの簡単な解析

■ FTスペクトルの形状の比較

- 類似物が存在する場合
- モデル構築の出発点

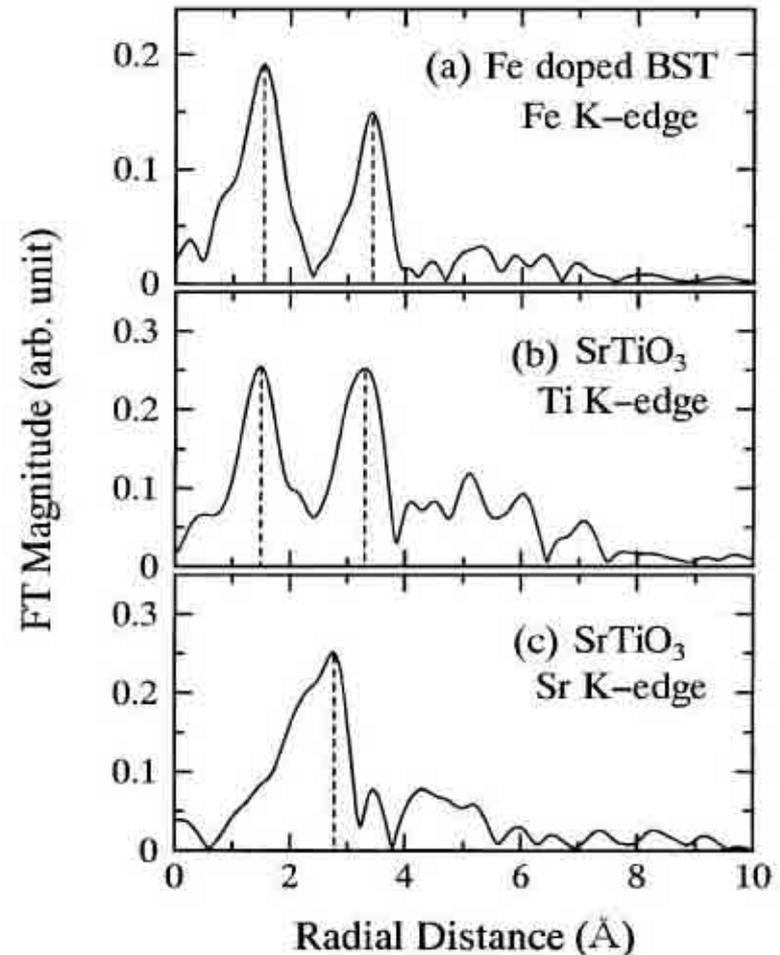
■ 微量Fe添加BaSrTiO₃のFT-XAFS

- 試料
6 wt% Fe
薄膜: 膜厚 ~ 100 nm
- Fe K端FT-XAFS \simeq Ti K端FT-XAFS
 \Rightarrow FeはTiサイトに置換している



■ しかし・・・

- 微妙な局所構造の変化:
機能発現に重要な役割を果たしている
可能性がある
 \Rightarrow 詳細な解析により本質が解明



Fe添加BaSrTiO₃のFT-XAFSスペクトル

XAFS分析の留意点

■ 測定原理上の限界

- 3次元構造 \Rightarrow 1次元データに圧縮: 情報量の欠落
- 原子番号の近い元素種: F_j が類似 \Rightarrow 同定が困難
- 同程度の距離にある複数原子 \Rightarrow 分別が困難

■ 解析のあいまいさ

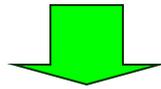
- モデル計算のパラメーター間に相関がある: 例 N_j と σ_j^2
 \Rightarrow Fittingの際に、誤った解(極小値)に収束してしまうことがある

■ 測定データの質による限界

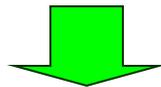
- k の大きな領域のスペクトルが計測できない系 \Rightarrow 空間分解能が低い
- 乱れ(原子位置の揺らぎ)が大きな試料 \Rightarrow XAFS振動が小さい

XAFS解析の前に

- XAFS解析: 一意的な解を与える分析手法ではない
 - 誤った解が簡単に得られてしまう恐れ

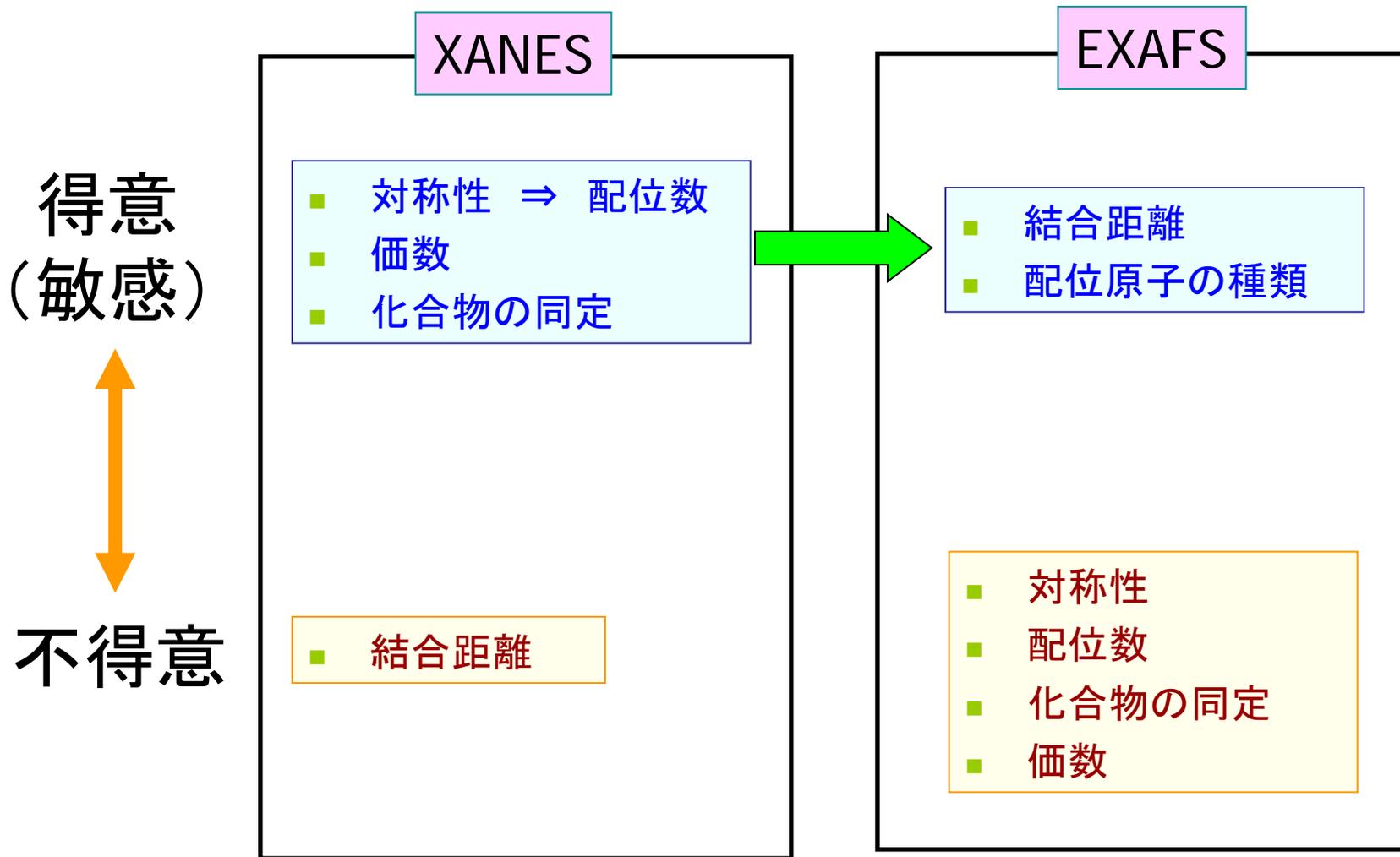


- XAFS解析には、XAFS以外のその試料に対する情報が必須
 - 他の実験の情報: 元素組成、XRD、STM、UV-VUV、IR、NMR etc.
 - 類似物質の構造
 - 理論的な検討: 安定な構造、有り得ない構造



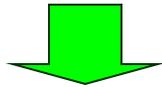
- 誤った解を得ぬように ⇒ できるだけモデルを絞る
 - EXAFS解析の前にXANESの解析が重要
 - パラメーターの数を可能な限り減らす

XANESとEXAFSの得意不得意

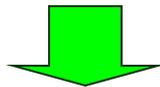


XAFS解析の流れ

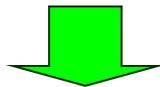
- XAFS以外の手法による情報収集
 - 最初のモデル検討に使う情報



- XANESの解析
 - 対称性の検討 ⇒ 配位数
 - 化学種の同定 ⇒ 配位原子
 - 混合物の有無 ⇒ 化学種の数、存在比率

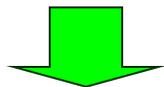


- EXAFS解析モデルの構築

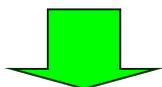


- EXAFSの解析
 - 結合距離、配位原子種
 - 3次元構造モデル

- 解析の仕方： 試料に依存することが多い
 - どの試料にも適用できる万能な解析の道筋はない



- 非常に多くのXAFS解析の情報が蓄積されている
 - 類似試料に対するXAFS文献を検索する
試料名とXAFSをキーワードとしてWEB検索
⇒ かなりの確率で見つかる可能性がある



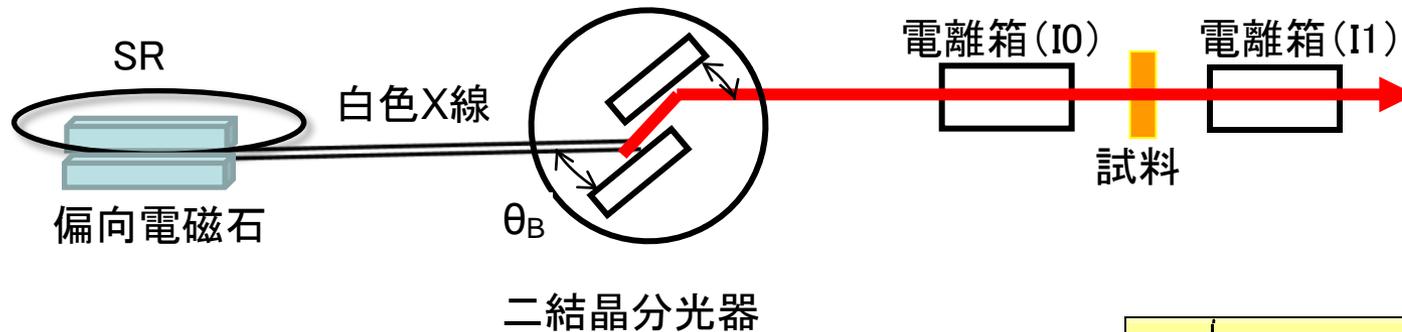
- 適当と思われる文献の解析方法を試してみる
 - XAFS解析熟練者の文献が信頼性高い
 - 不適切な解析を行っている文献もあるので注意が必要

XAFS測定法

測定法: Quick-XAFS(QXAFS)

通常のXAFS装置

側面図

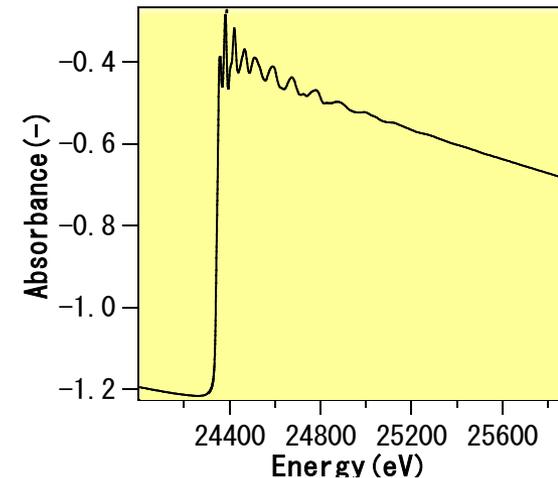


$$E(\text{keV}) = 12.398 / 2d \sin \theta_B$$

d : 結晶の格子面間隔
 θ_B : ブラッグ角

- $I1 = I0 \exp(-\mu t)$
 $\mu t = -\ln(I1/I0)$
 - μ : 試料の吸収係数
 - t : 試料の厚さ

- 試料によるX線の吸収量の測定
 - 入射X線の強度: $I0$
 - 試料を透過したX線の強度: $I1$



QXAFSの特徴



○従来のステップスキャンと同様に透過法、蛍光法、
転換電子収量法に適応可能

数十秒～数分程度での時間分解測定が可能

反応ガス雰囲気下における処理温度依存性などのin-situ XAFS測定に
有効な手法

◇反応速度が速い現象の中間状態の測定が出来ない

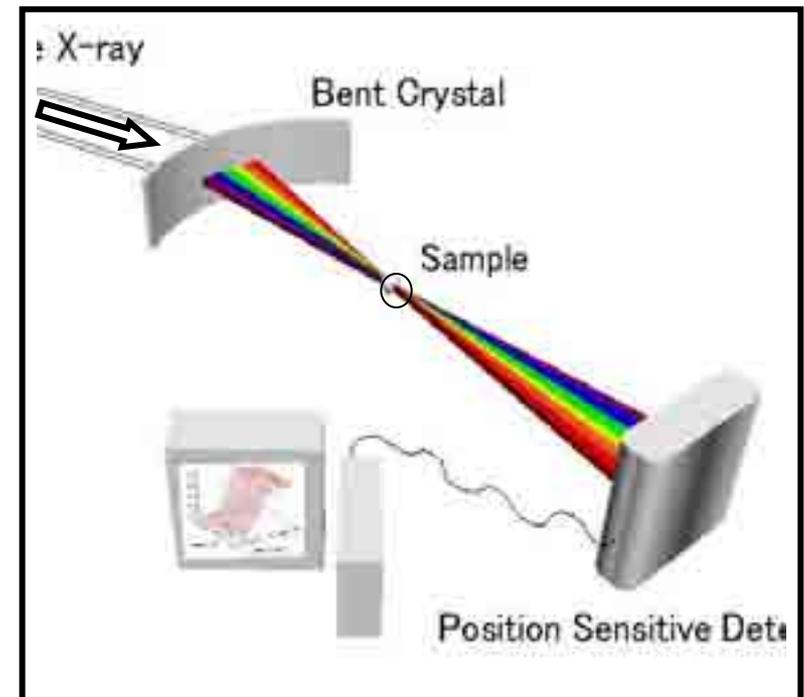
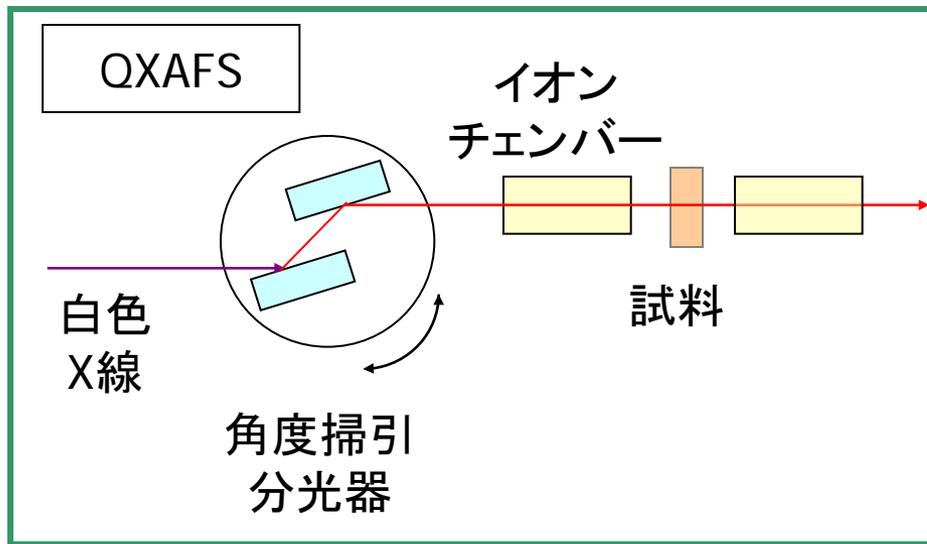
時間分解XAFS法

■ Quick scan XAFS (QXAFS)

- 分光器のブラッグ角を高速にスキャン
- XAFSデータ
スキャン中に連続的に計測

■ Dispersive XAFS (DXAFS)

- エネルギー幅を持つX線照射
- XAFSスペクトルの一括測定
スキャンしない



BL14B2で測定可能な元素



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	A															
	L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
	A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

K

K & L

L

L & M

測定エネルギー範囲: 3.8 – 72 keV

XAFS測定が可能な共用ビームライン



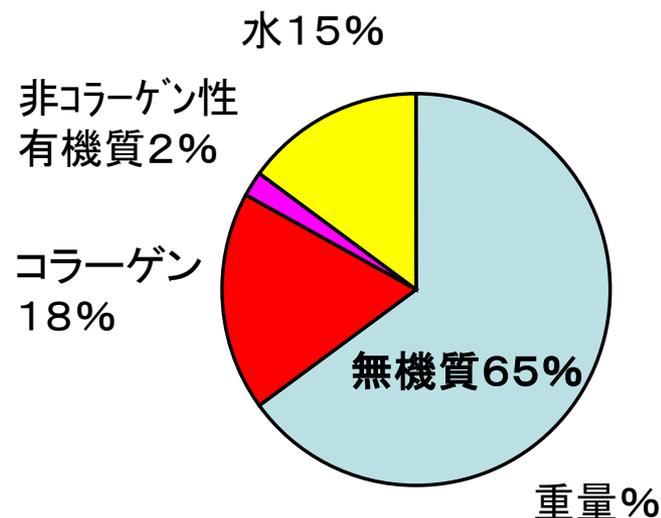
BL	光源	エネルギー領域	用途	測定手法・対象
BL01B1	BM	3.8-113 keV	広エネルギー領域 XAFS	汎用XAFS 薄膜、希薄試料 時分割QXAFS(～10 s)
BL14B2	BM	4-113 keV	産業利用 XAFS専用	汎用XAFS 薄膜、希薄試料 時分割QXAFS(～10 s)
BL28B2	BM	5-40 keV	白色X線 XAFS (全体の20%)	時分割エネルギー分散 XAFS(～100 ms)
BL37XU	U	5-75 keV	蛍光分析 高輝度XAFS	マイクロビーム蛍光分析 高輝度XAFS
BL39XU	U	5-37 keV	X線磁気円二色性 (XMCD)	XMCD, マイクロビーム 全反射偏光XAFS 共鳴非弾性散乱(RIXS)
BL40XU	Helical U	8-17 keV	準白色X線 高強度・低熱負荷	時間分解SAXS, XRD 高速QXAFS(～10 ms)

XAFS分析事例紹介

亜鉛配合歯磨剤によるむし歯予防の メカニズム解明

亜鉛処理による象牙質のカルシウム溶出(脱灰)抑制効果

象牙質



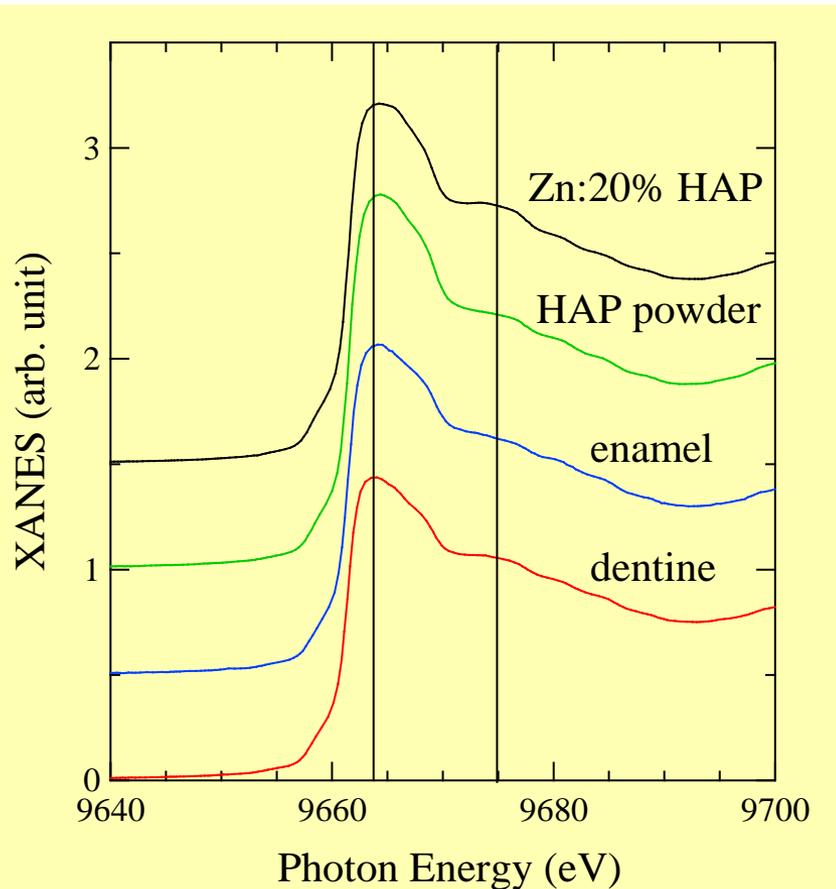
図説齲蝕学 須賀昭一 編(1990)より

脱灰抑制のメカニズムは？

仮説

1. 表面に吸着している。
2. 無機成分(ハイドロキシアパタイト)に結合している
3. 有機成分(コラーゲン)に結合している

亜鉛配合歯磨剤によるむし歯予防の メカニズム解明

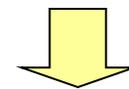


サンプル

- ・象牙質(dentine)
- ・エナメル質(enamel)
- ・ハイドロキシアパタイト(HAP powder)
- ・Zn20%含有HAp(合成)

結果

1. dentineのスペクトルは、HAPとほぼ同一になった。



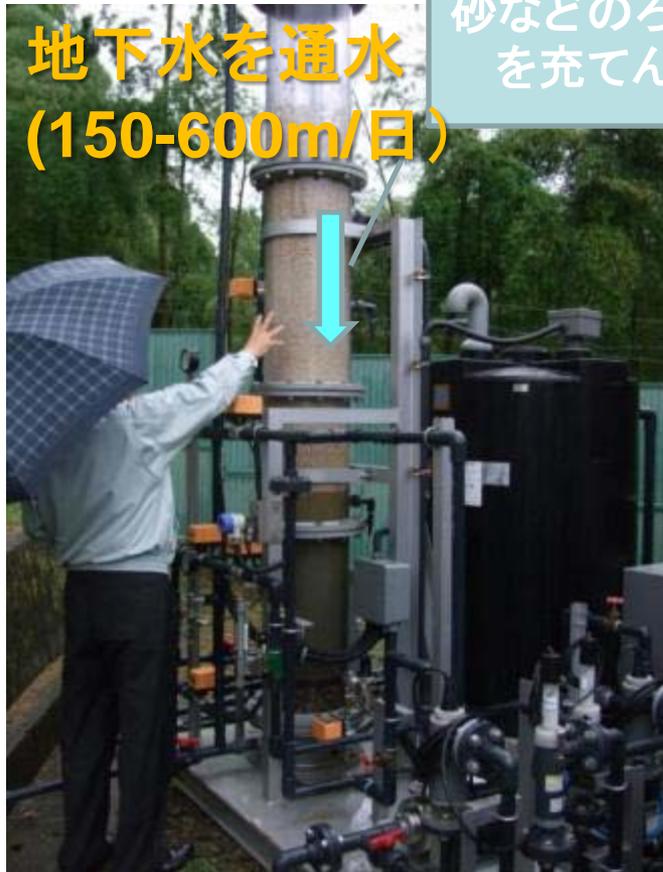
亜鉛はアパタイト結晶内に
取り込まれている

- 高塚 勉 先生(サンスター株式会社)

SPring-8 ワークショップ<放射光によるヘルスケア製品の機能評価>

http://support.spring8.or.jp/Doc_workshop/Text_050128.html

鉄バクテリア法による地下水中砒素除去



地下水を通水
(150-600m/日)

砂などのろ材
を充てん

地下水中をろ材に通水すると、
地下水に自生する鉄バクテリア
がろ材に定着、水中の鉄を酸化。

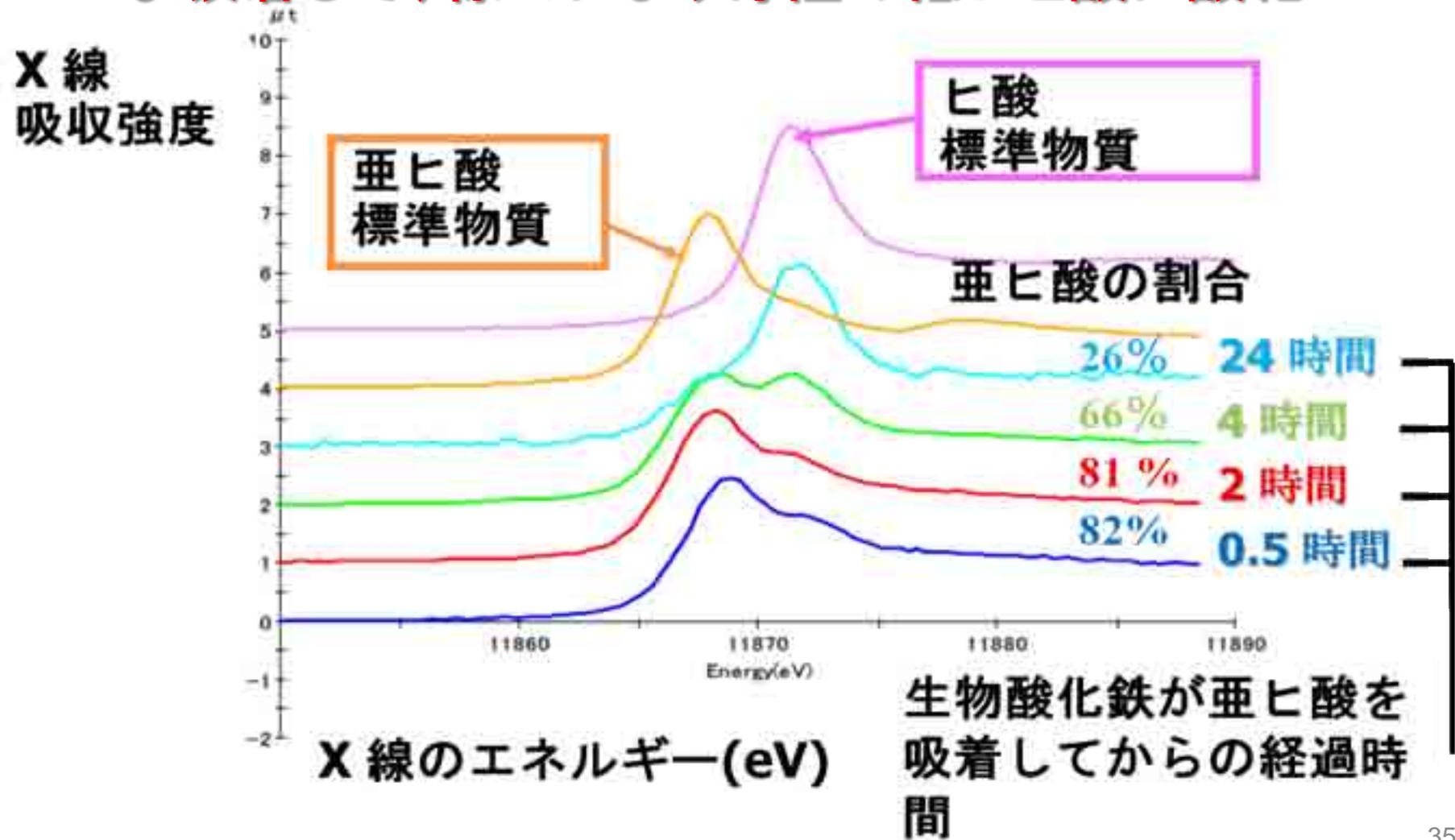


生物酸化鉄が地下
水に多い亜ヒ酸も
吸着・除去
(普通の鉄酸化物
は、ヒ酸しか吸着し
ない)



家庭用浄水器のような小型のカラム
でも地下水中の砒素除去が可能

生物酸化鉄の謎をSPring8で解明： 亜ヒ酸をそのまま吸着して、徐々により毒性の低いヒ酸に酸化



時間分解XAFS法

■ Target

- ゆっくりした一過性反応の追跡
 - 数秒～分のkinetics
- 希薄・薄膜試料への対応
 - 蛍光XAFS法
- 試料雰囲気・条件の変化
 - ガス雰囲気・液体雰囲気
 - 温度(昇温過程)
 - 電圧・電流
 - 光照射

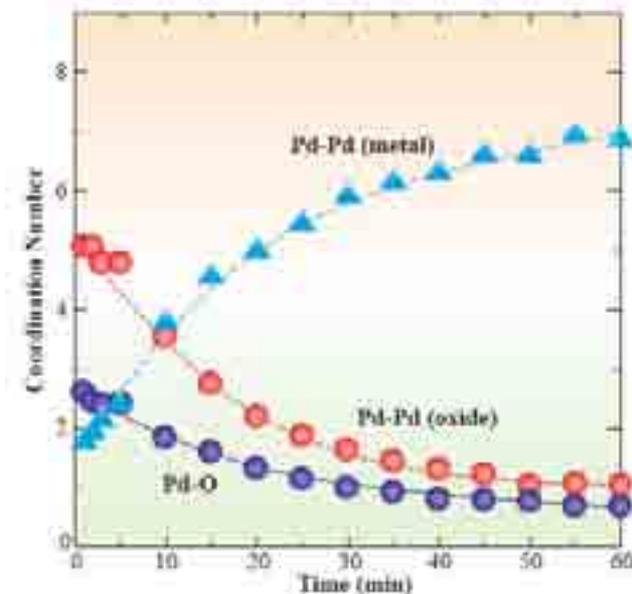
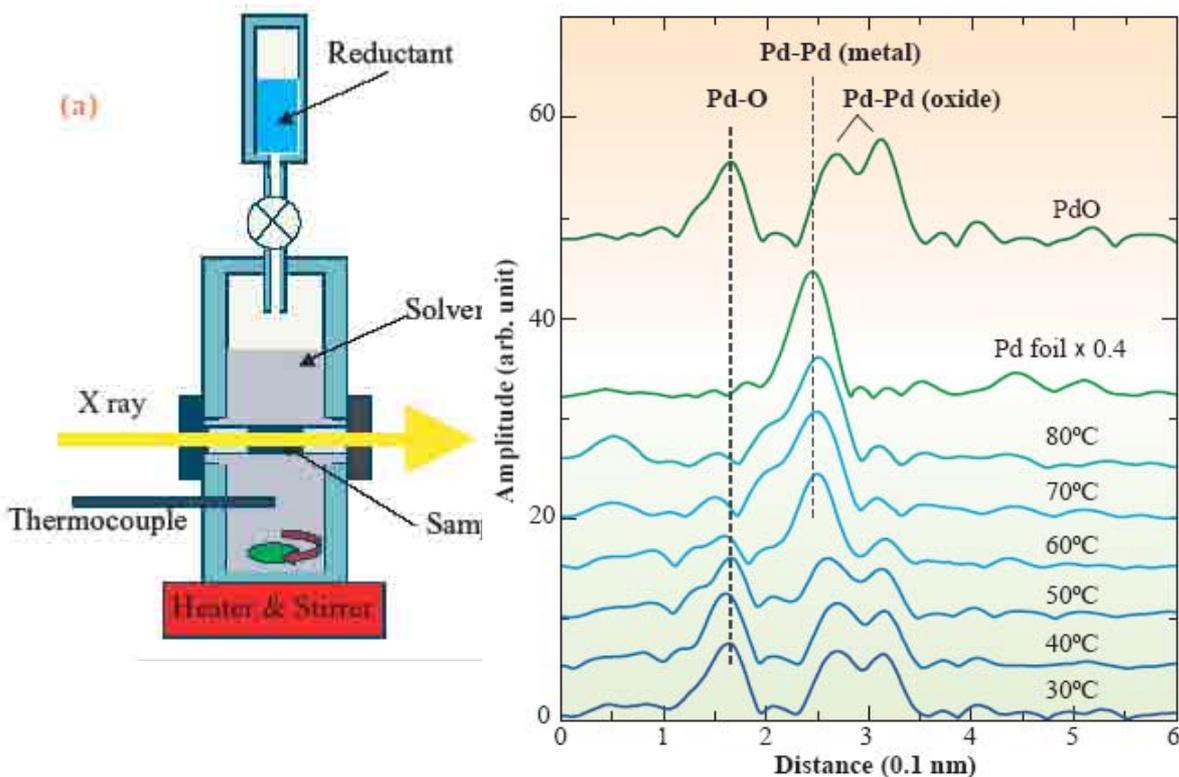
■ 応用分野

- 触媒のガス置換、熱処理
- 燃料電池電極・触媒の電圧印加
- 固液界面の酸化・還元
- 環境廃棄物の反応処理過程

ホルムアルデヒド溶液内の触媒の還元

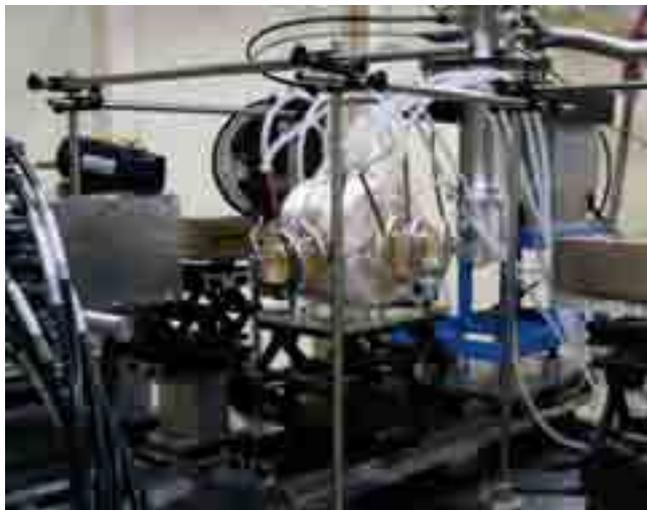
- ガス・溶液雰囲気下でin-situ計測が可能
 - X線の高い透過性

- Pd/Al₂O₃触媒 in ホルムアルデヒド溶液
 - PdOからPdメタルへの還元反応 @ 30⇒80 °C

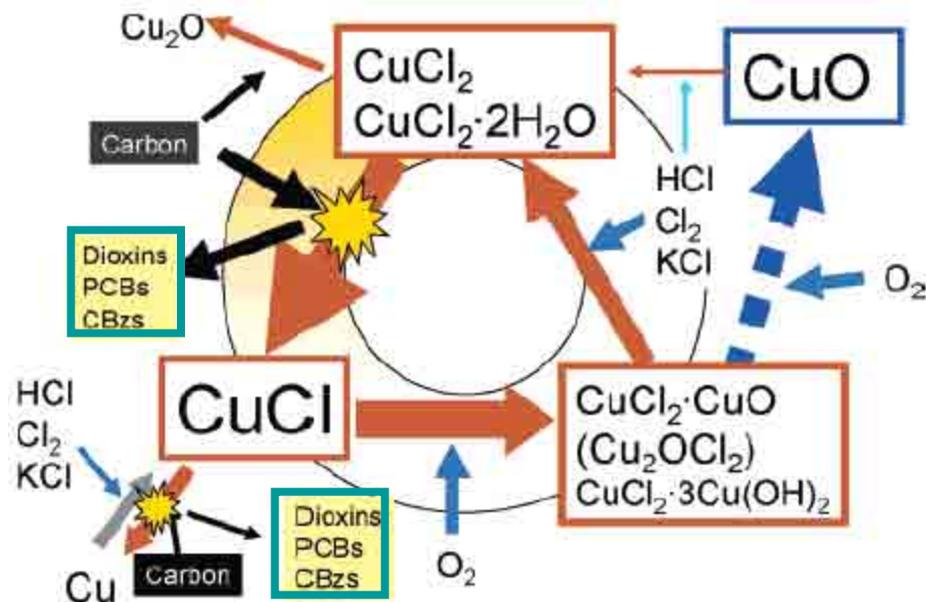


S. Fujita, et al.,
SPring-8 Res. Frontiers, 92 (2005)

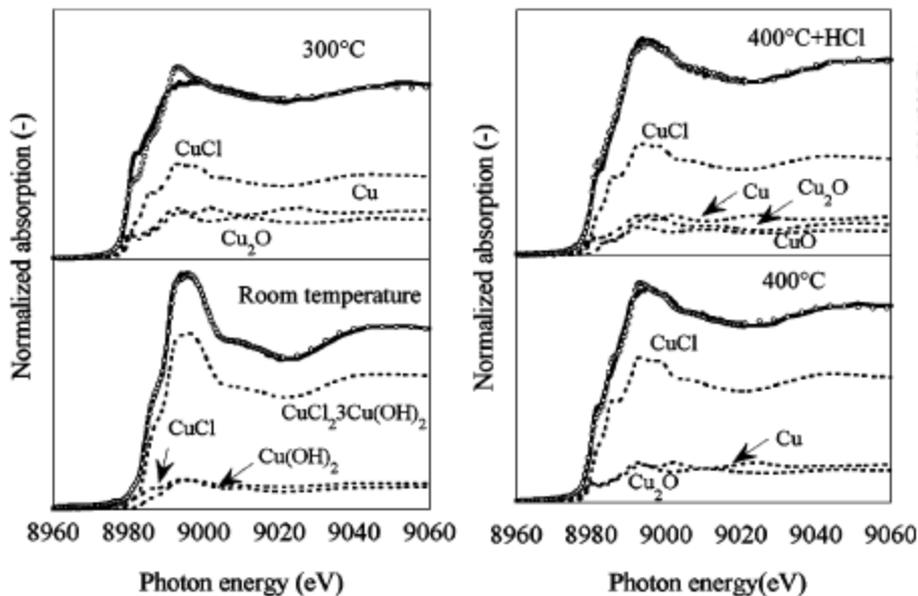
焼却炉におけるダイオキシンの生成機構



- 焼却飛灰中の銅化合物の化学状態変化
 - 焼却炉の再現: 300~400°C



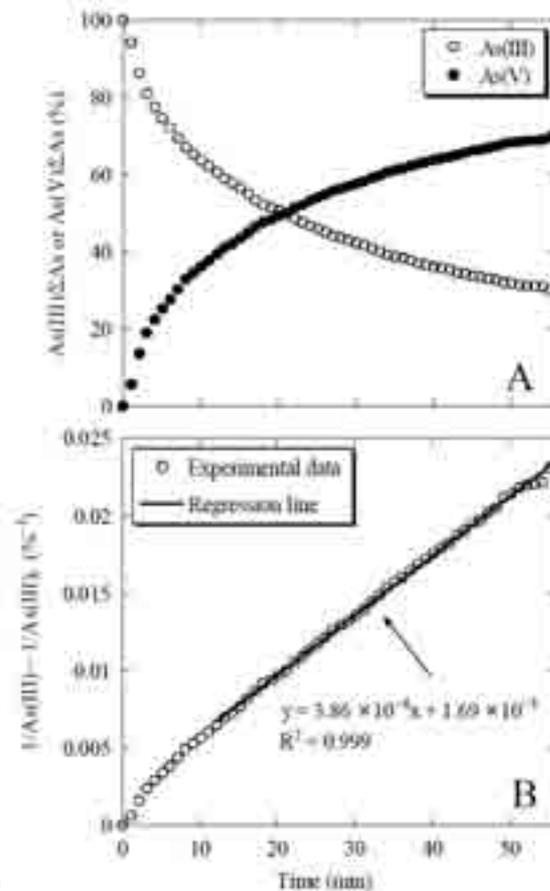
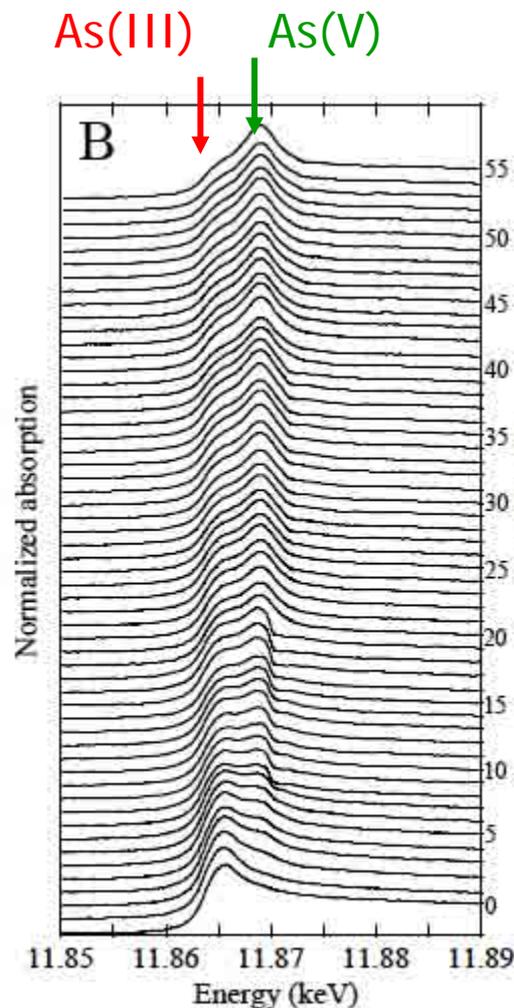
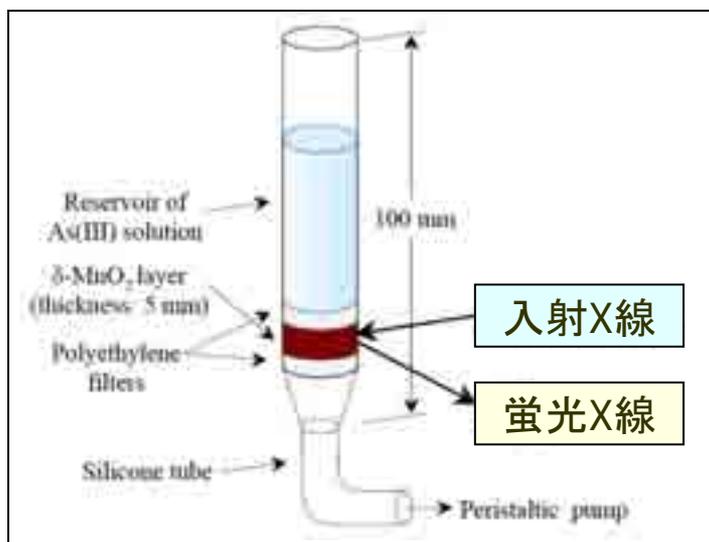
焼却炉中のCuの変化モデル



M. Takaoka, et al.,
Environmental Science and Technology,
39 (2005) 5878.

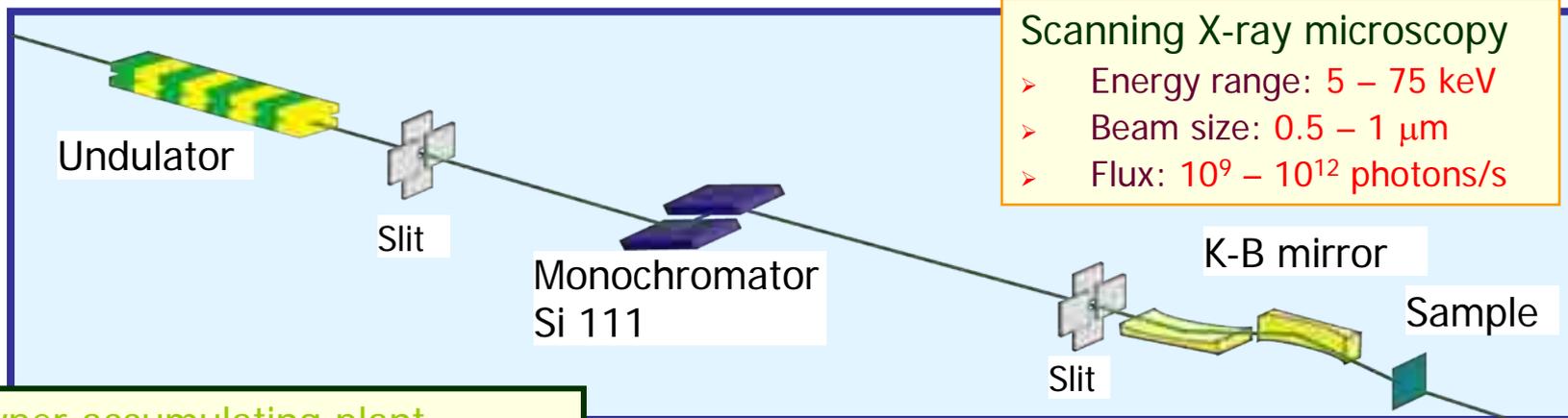
固液界面の反応速度論研究

- $\delta\text{-MnO}_2$ による
As(III) \rightarrow As(V) 酸化
 - カラムリアクター内の酸化反応追跡



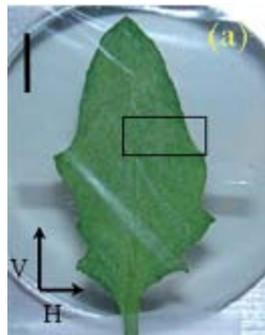
空間分解XAFS法

μ -XAFS @ BL37XU, BL39XU

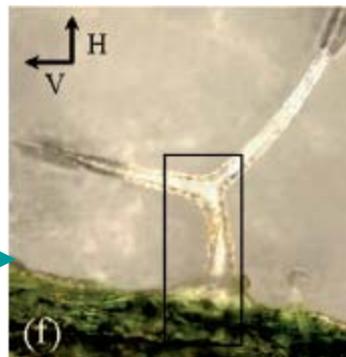


Cd hyper-accumulating plant

- Fukuda et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **23** (2008) 1068.

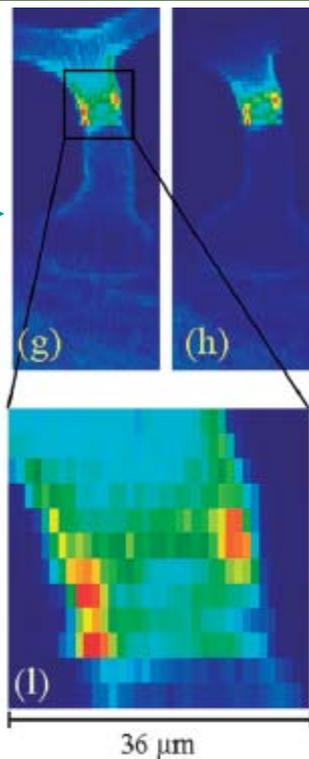


μ -XRF image
of Cd



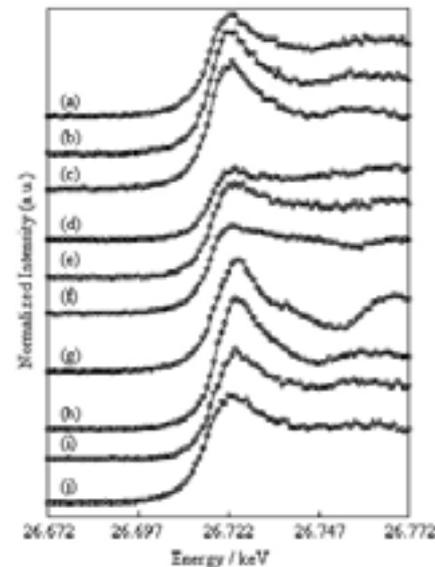
Photograph

Sample: Trichomes
existing on the surface
of the leaves



Cd K-edge μ -XANES spectra

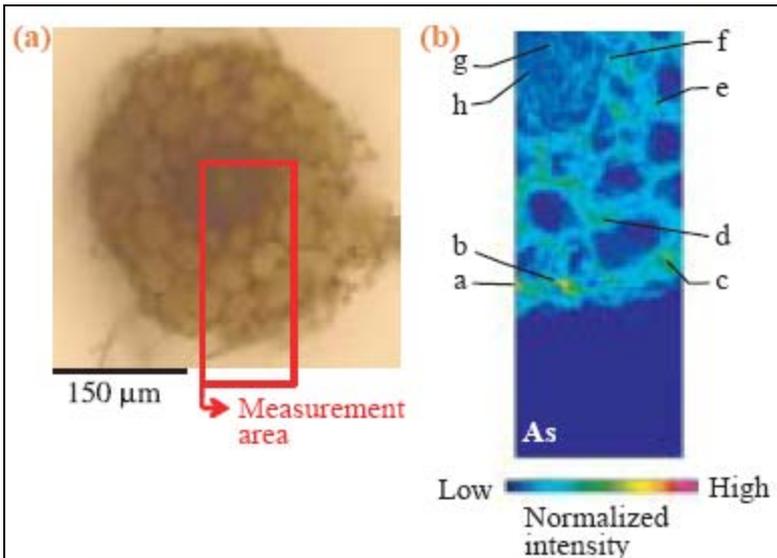
- Beam size: $1.3 \times 3.8 \mu\text{m}$



シダ類の根中のAsの化学状態分布

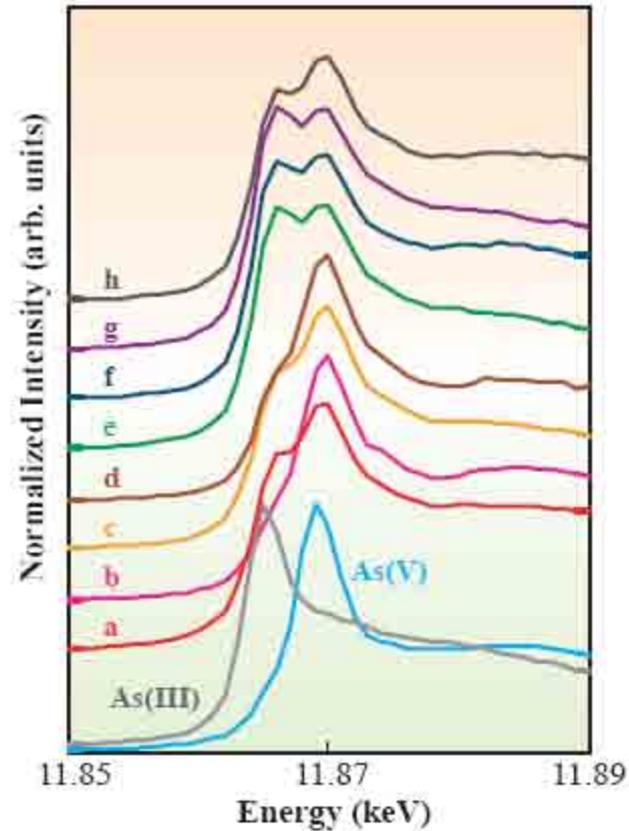


シダの根のSEM写真



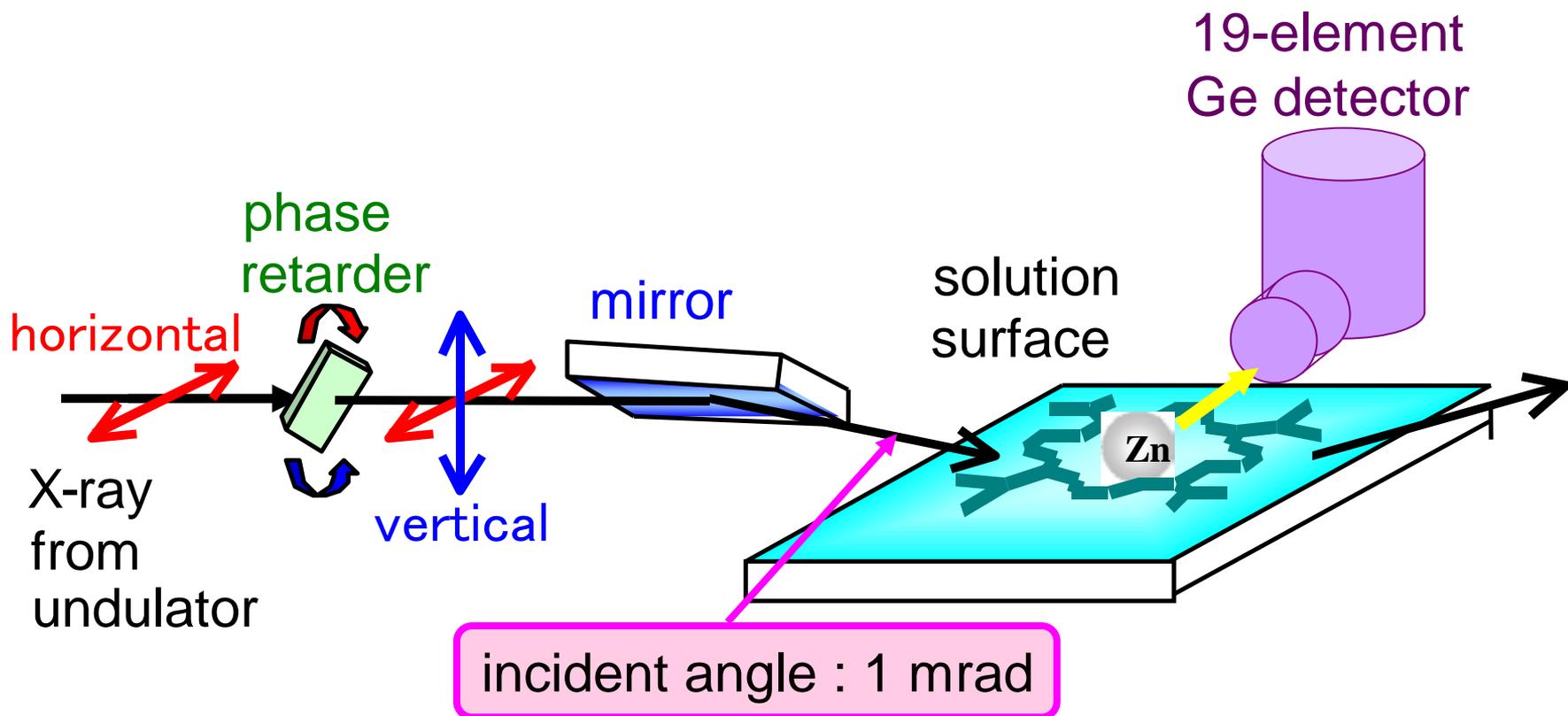
(a) 光学顕微鏡像
(b) 蛍光X線イメージング

- As K端XANES @ BL37XU
 - マイクロX線ビーム: 1 μm



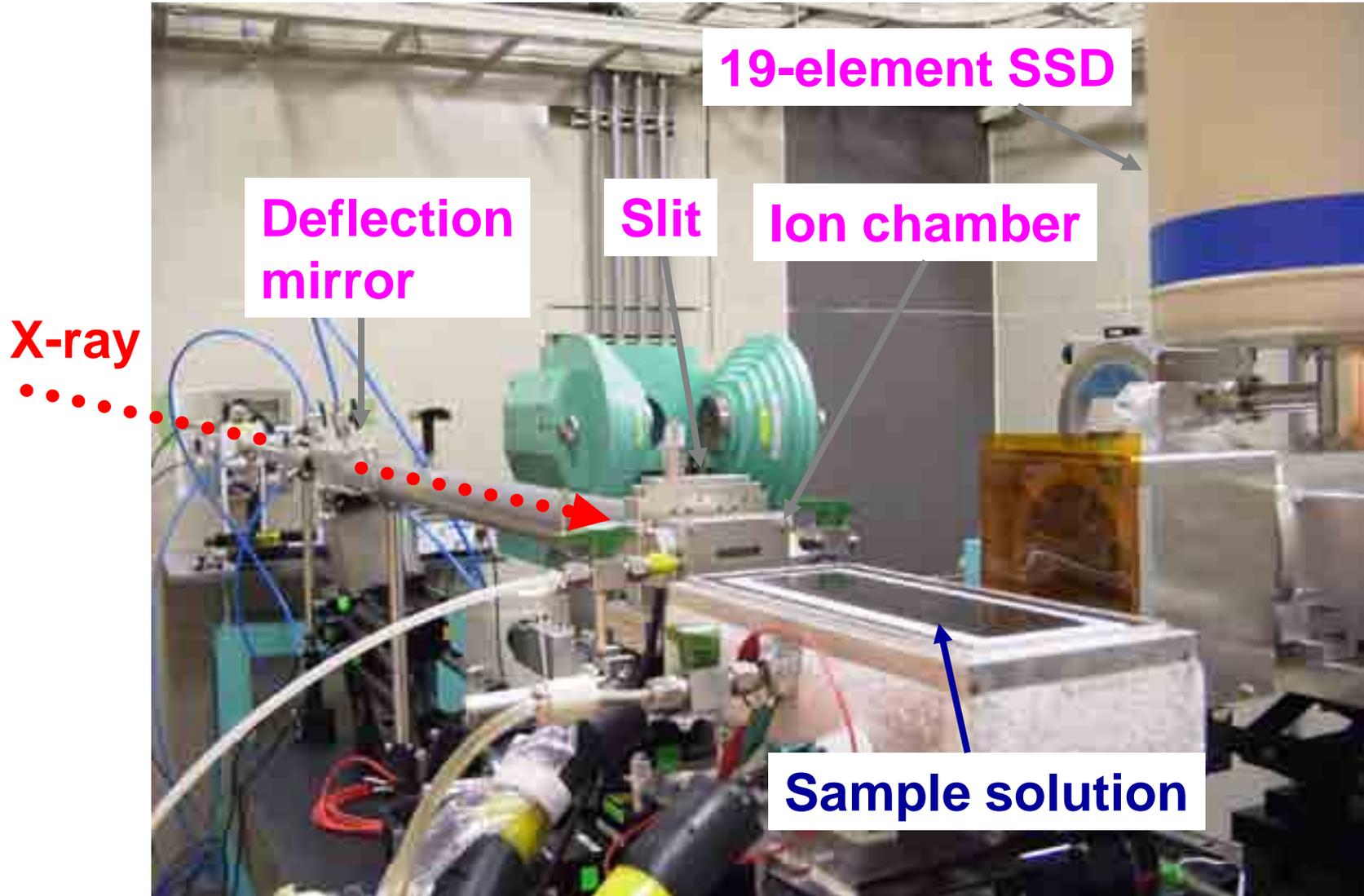
気液界面の構造解析法 全反射XAFS法

偏光を用いた全反射XAFS @ BL39XU ^{SPring 8}

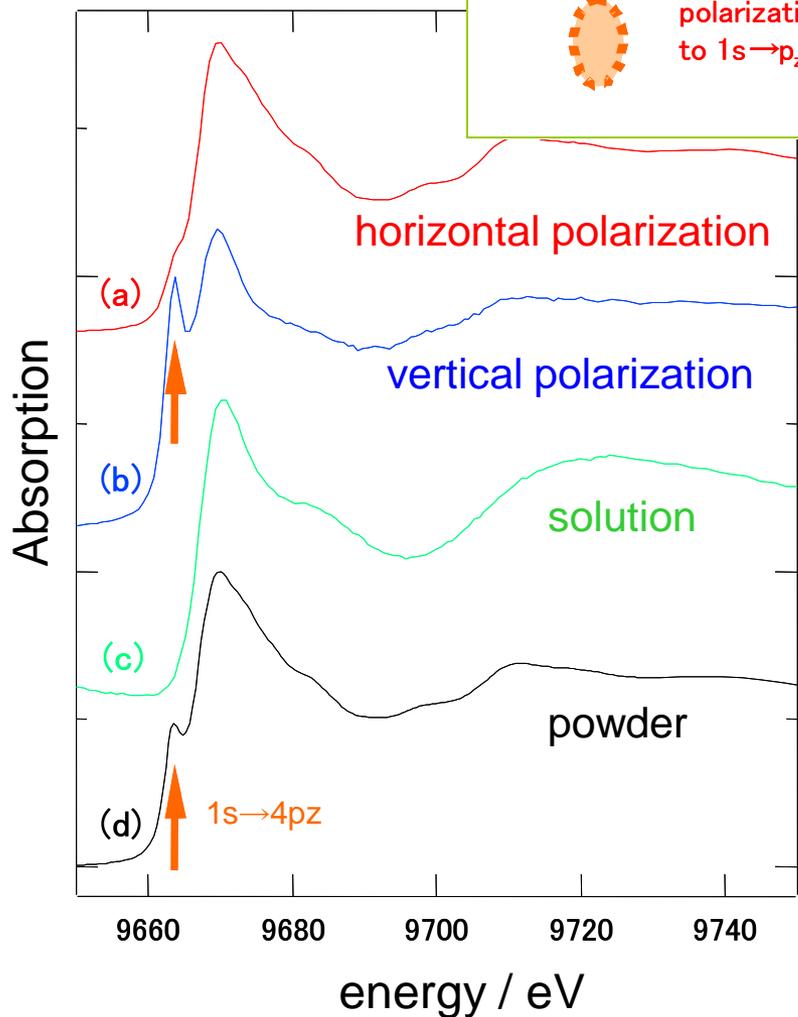
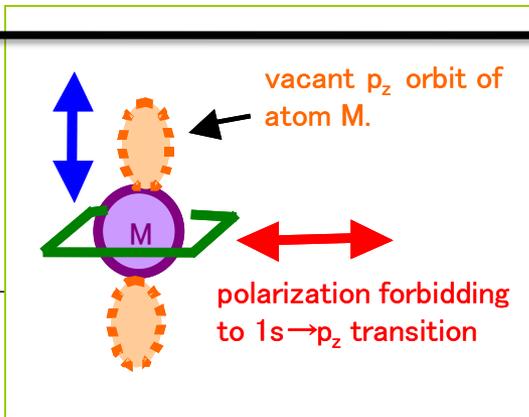


H. Tanida, et al.,
J. Chem. Phys., **118**, 10369 (2003)

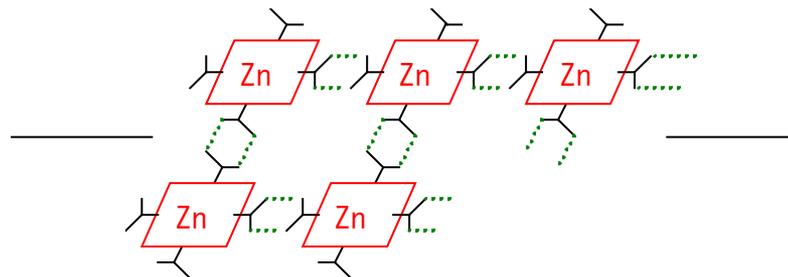
偏光全反射XAFSの実験ハッチ内機器配置



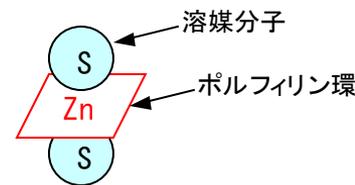
亜鉛ポルフィリン錯体の水溶液表面での構造



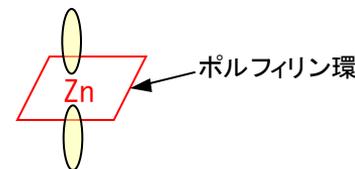
表面での凝集配置構造



溶液中における構造



ZnTPPC(粉末固体)の構造



H. Nagatani, et al.,
Langmuir **22**, 209 (2006)