

BL08W 構造解析

Integrated Analysis of Chemical State and Nano/Local Structure

～応用XAFS測定とスペクトル解析の有効性～

西堀 麻衣子

東北大学

国際放射光イノベーション・スマート研究センター



TOHOKU
UNIVERSITY

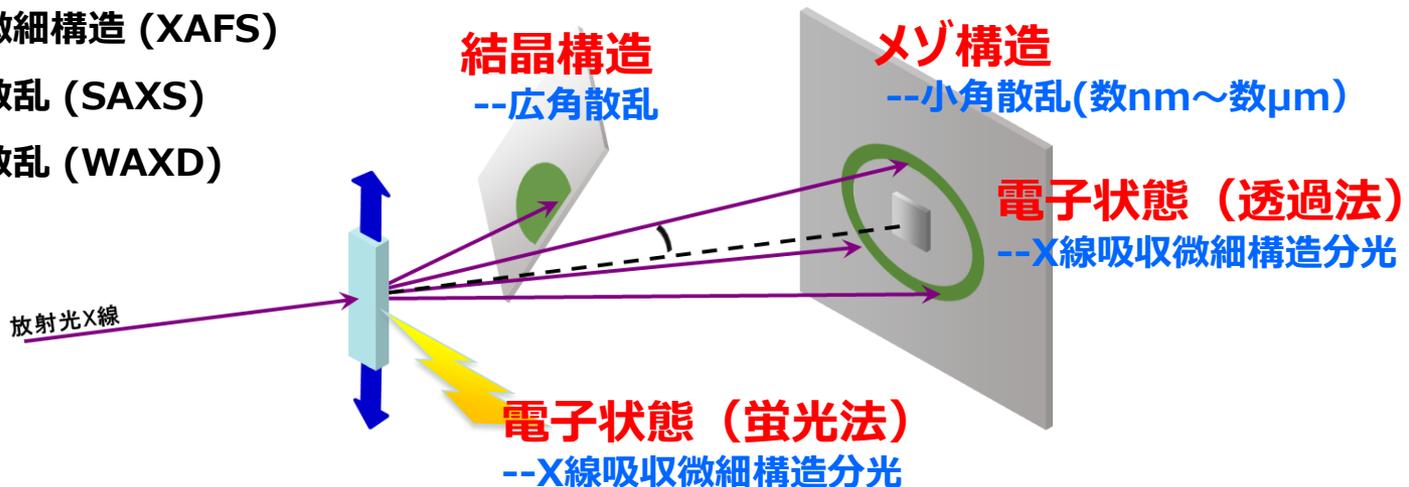


▶ 諸元

光源	マルチポールウィグラー 周期長120 mm / 周期数5 / 最小ギャップ値15 mm
偏光 (エネルギー範囲)	水平直線 (2.1~13 keV)
エネルギー分解能	$E/\Delta E = 1600 \sim 13000$
試料上フラックス	$> 10^{12}$ photons/s
試料上ビームサイズ	150 μm (H) \times 50 μm (V)

▶ 実験技術

1. X線吸収微細構造 (XAFS)
2. 小角X線散乱 (SAXS)
3. 広角X線散乱 (WAXD)



物質・材料の電子状態から局所~マクロな構造までを対象としたオールラウンダー



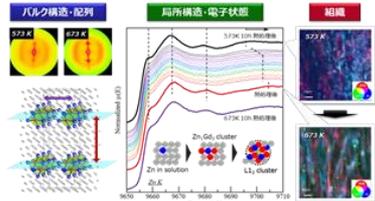
▶ 利活用上の特長

構造解析ビームライン (BL08W) では、材料・デバイス開発において重要な手法であるX線吸収微細構造 (XAFS)、広角/小角X線散乱 (SAXS/WAXD) などの測定が可能です。メインエンドステーションにはユーザー持ち込み装置を設置するスペースを確保しており、製造現場を再現した測定を行うことができます。また、XAFSとWAXDを単一試料で測定することで、機能と構造を同時に調べることができます。これらの特長から、材料を問わず様々な分野での活用が期待されます。

▶ 得られる情報

1. 電子・化学状態
2. 局所構造
3. 結晶構造・メゾ構造
4. 熱・光・応力など外場印加下での変化

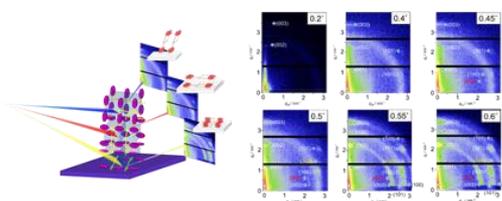
構造・組織形成過程のマルチモーダル解析



⇒ 次世代構造材料の創成

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/nishibori/>

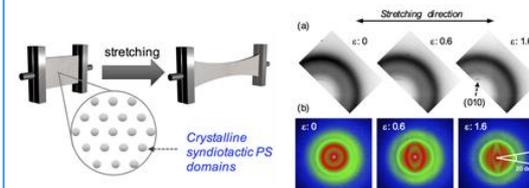
薄膜内部の構造分布解析



⇒ 有機薄膜太陽電池

K. Kamitani et al., *Langmuir* **34**, 8516 (2018).

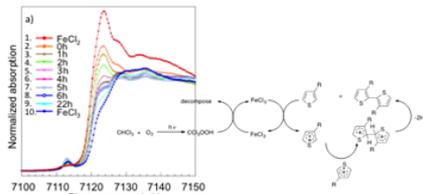
変形過程のその場観察



⇒ 高性能プラスチック材料

Y. Higaki et al., *Macromolecules* **50**, 6184 (2017).

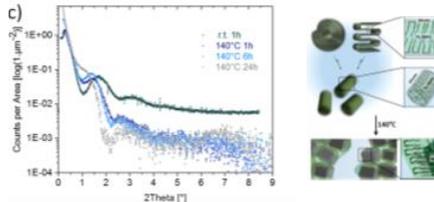
重合反応のその場追跡



⇒ プラスチック材料の再資源化

T. Hirai et al., *J. Polym. Sci. A* **53**, 2075 (2015).

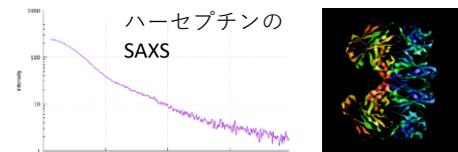
多孔質材料の階層構造その場追跡



⇒ CO₂の分離・回収

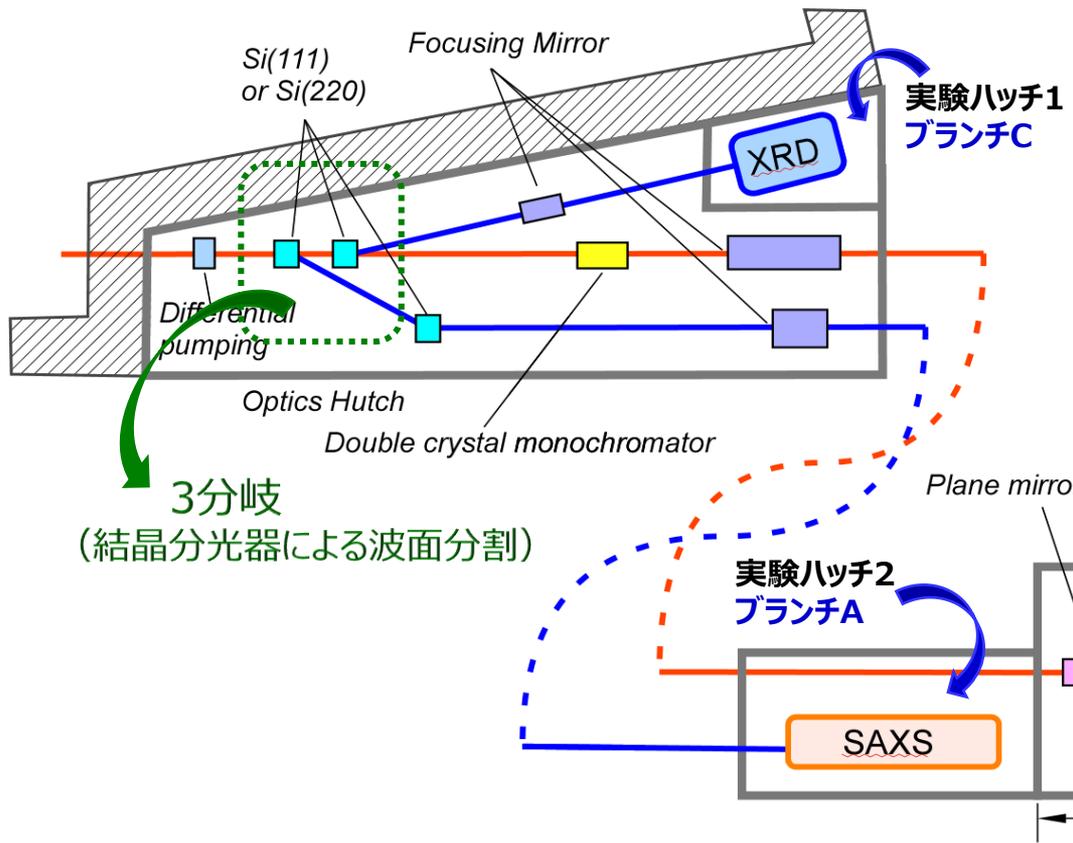
M. Castro et al., *Chem. Mater.* **30**, 2676 (2018).

タンパク質・ミセルの溶液構造



⇒ 抗体医薬品・mRNAワクチンの開発

高輝度光科学研究センター 八木直人コーディネータ提供
[参考: X. Tian et al., *J. Pharm. Sci.* **103**, 1701 (2014).]

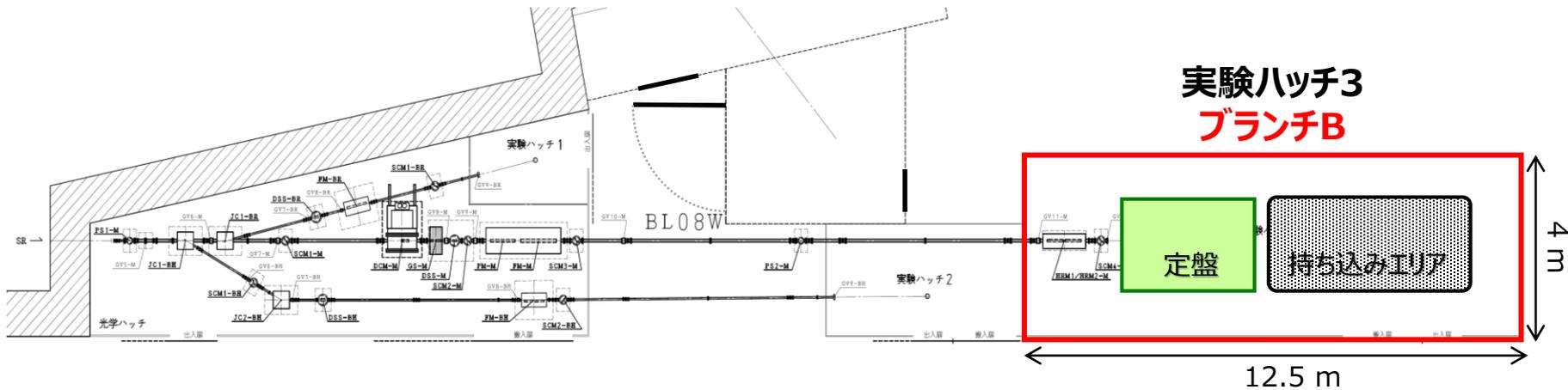


利用できるX線エネルギー

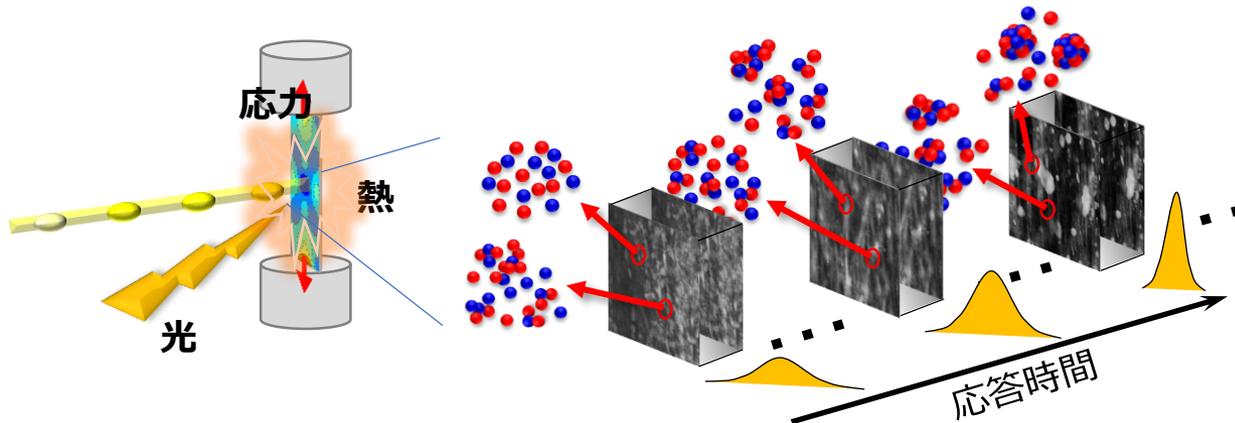
ブランチB (実験ハッチ3)	2.1 ~ 13 keV (可変)
ブランチA (実験ハッチ2)	8.0, 13.1 keV (固定)
ブランチC (実験ハッチ1)	17.5, 28.5 keV (固定)

- ・コンセプトは「in situ測定」と「自動計測」
- ・エネルギー固定2つ、エネルギー可変（**テnder-X線**）1つのエンドステーションを完備
- ・3つのエンドステーションは**同時利用可能**

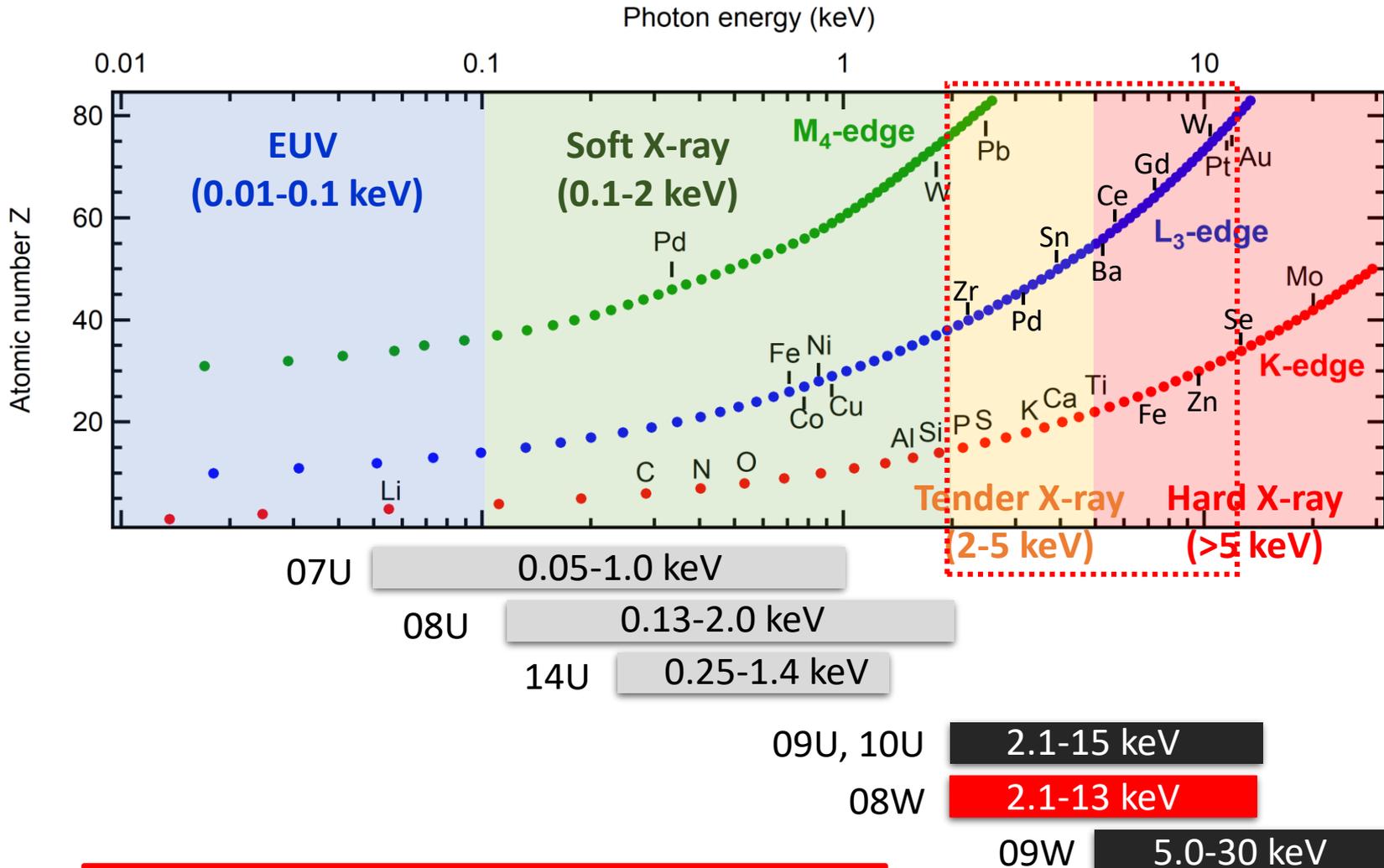
材料開発現場で抱える課題の解決策を「構造」の観点からスピーディーに提供



熱、光、応力など外場下における原子の化学状態・局所構造変化を追跡
⇒ 材料の機能（特性）発現にかかわる因子を明らかにする



2.1 keV		7.0 keV		12 keV		(20 keV)
P(K)	Ph(L)	Ti(K)	Ce(L)	Pt(L)		
S(K)	Pd(L)	Mn(K)	Fe(K)	Au(L)		



コアリションBLでEUV~硬X線をカバー
→BLの横断的利用で効率良いデータ収集

08Wで測定できる元素・吸収端

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012											5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16.00	9 F フッ素 19.00	10 Ne ネオン 20.18
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31											13 Al アルミニウム 26.98	14 Si ケイ素 28.09	15 P リン 30.97	16 S 硫黄 32.07	17 Cl 塩素 35.45	18 Ar アルゴン 39.95
4	19 K カリウム 39.10	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.87	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52.00	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.38	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.63	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.97	35 Br 臭素 79.90	36 Kr クリプトン 83.80
5	37 Rb ルビジウム 85.47	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.91	40 Zr ジルコニウム 91.22	41 Nb ニオブ 92.91	42 Mo モリブデン 95.95	43 Tc テクネチウム (99)	44 Ru ルテチウム 101.1	45 Rh ロジウム 102.9	46 Pd パラジウム 106.4	47 Ag 銀 107.9	48 Cd カドミウム 112.4	49 In インジウム 114.8	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.8	52 Te テルル 127.6	53 I ヨウ素 126.9	54 Xe キセノン 131.3
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	57~71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.5	73 Ta タンタル 180.9	74 W タングステン 183.8	75 Re レニウム 186.2	76 Os オスマウム 190.2	77 Ir イリジウム 192.2	78 Pt 白金 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 水銀 200.6	81 Tl タリウム 204.4	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi ビスマス 209.0	84 Po ポロニウム (210)	85 At アスタチン (210)	86 Rn ラドン (222)
7	87 Fr フランシウム (223)	88 Ra ラジウム (226)	89~103 アクチノイド	104 Rf ラザホージウム (267)	105 Db ドブニウム (268)	106 Sg シーボーギウム (271)	107 Bh ボーリウム (272)	108 Hs ハッシュウム (277)	109 Mt マイトネリウム (276)	110 Ds ダームスタチウム (281)	111 Rg レントゲニウム (280)	112 Cn コペルニシウム (285)	113 Nh ニホニウム (288)	114 Fl フレロビウム (289)	115 Mc モスコビウム (289)	116 Lv リバ(モリウム) (293)	117 Ts テネシン (293)	118 Og オガネソン (294)

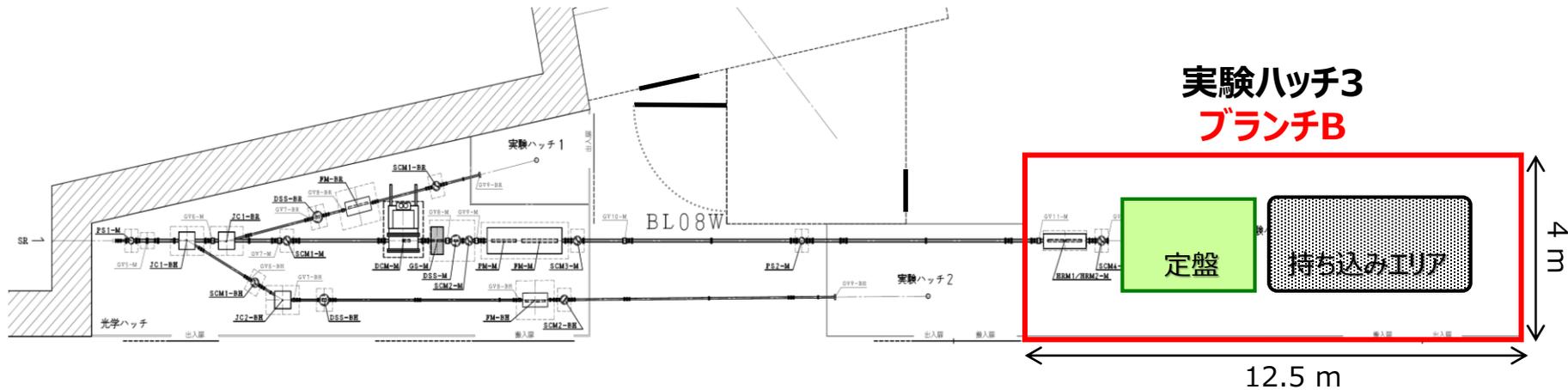
■ 非金属
■ 金属
■ くわしいことがわからない

**BL08Wで測定できる
吸収端**

K **L**

元素 番号	元素 記号	57 La ランタン 138.9	58 Ce セリウム 140.1	59 Pr プラセオジム 140.9	60 Nd ネオジム 144.2	61 Pm プロメチウム (145)	62 Sm サマリウム 150.4	63 Eu ユロピウム 152.0	64 Gd ガドリウム 157.3	65 Tb テルビウム 158.9	66 Dy ジスプロシウム 162.5	67 Ho ホルミウム 164.9	68 Er エルビウム 167.3	69 Tm ツリウム 168.9	70 Yb イットルビウム 173.0	71 Lu ルテチウム 175.0
	元素名	89 Ac アクチニウム (227)	90 Th トリウム 232.0	91 Pa プロトアクチニウム 231.0	92 U ウラン 238.0	93 Np ネプツニウム (237)	94 Pu プルトニウム (239)	95 Am アメリシウム (243)	96 Cm キュリウム (247)	97 Bk バーケリウム (247)	98 Cf カリホルニウム (252)	99 Es アインスタイニウム (252)	100 Fm フェルミウム (257)	101 Md メンデレビウム (258)	102 No ノーベリウム (259)	103 Lr ローレンシウム (262)

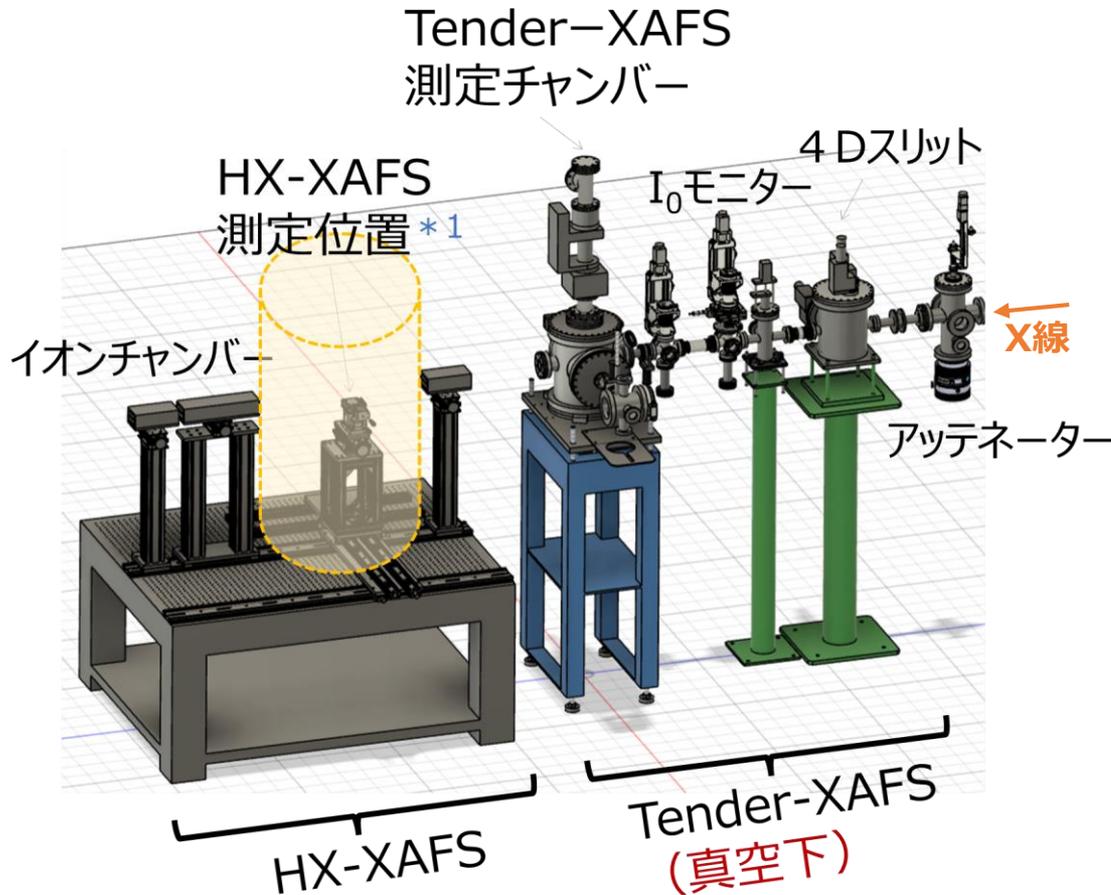
※原子量は、質量数 12 の炭素 (¹²C) を 12 とし、これに対する相対値とする。
 ※この表に示した 4 行の原子量は、日本化学会原子量専門委員会が 2017 年に発表した 4 行の原子量値に基づいている。
 ※実定同位体がなく、天然で特定の同位体組成を示さない元素については、その元素の放射同位体の質量数の一桁を () 内に示した。



放射光計測技術	(1) 装置エリア (2) 試料	(1) 使用エネルギー (2) ビームサイズ	備考
<ul style="list-style-type: none"> ・X線吸収微細構造計測 (XAFS) ・小角X線散乱(SAXS) ・広角X線散乱(WAXD) 	<ul style="list-style-type: none"> (1)定盤上およびその周囲 (2)固体・液体、バルク・粉末・薄膜など 	<ul style="list-style-type: none"> (1)2.1 ~ 13 keV (2)試料位置で約150 μm 	<ul style="list-style-type: none"> ・XAFS時間分解能 : 10sec~ (クイックXAFS利用) ・USAXS : 6 keV, カメラ長10mで $q=10^{-3} \text{ nm}^{-1}$をカバー ・引っ張り試験機等の大型装置の持ち込みを想定 (ハッチ後部に設置)



実験ハッチ3 (ブランチB) では二結晶分光器によりエネルギーが可変なため、テnder-X線領域のXAFSを優先的に整備する予定です



【概要】

上流側にTender-XAFS、
下流側にHX-XAFSを構築
(集光点はTender-XAFS
チャンバ中心)

【検出方法】

Tender-XAFS
：蛍光法*2、全電子収量法

HX-XAFS
：透過法*3、蛍光法*2、
転換電子収量法

【導入する検出器】

テクノエーピー製
XSDD50-04-SYS
(全素子面積260mm²、有効
面積200mm²)

* 1 持ち込み装置の設置可能範囲

* 2 Tender、HXともに4素子SDDを利用

* 3 HXでの透過法はICを使用、I2を測定してエネルギー校正を行う

例) SPring-8 BL27SU



Tender-XAFSは真空雰囲気での測定となります

【試料の条件】

- 固体：粉末、膜など形状・大きさに寄らない
(試料ホルダに固定できれば制限はない)
⇒ **原則、これが標準測定に相当**
- 液体：テンドーの場合は封入セルが必要
⇒ **アドバンス測定で対応 (要相談)**

【注意事項】

- チャンバーを汚染するガスを発生しないこと
(発生が予想される場合は封入セルが必要、**アドバンス測定で対応 (要相談)**)
- 電子収量法では導電性材料かあるいは表面に金属成膜が可能な試料であること
- 透過法ではX線が透過できる濃度に調整すること

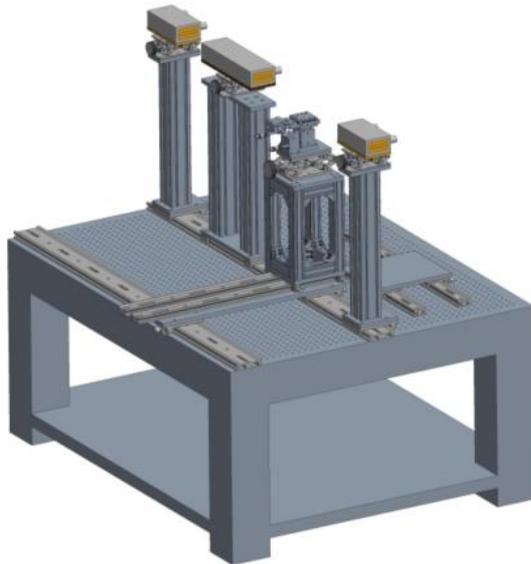


標準的な測定での試料フォルダの例

⇒ **必要に応じてユーザーでカスタマイズすることも可能**

【試料の条件】

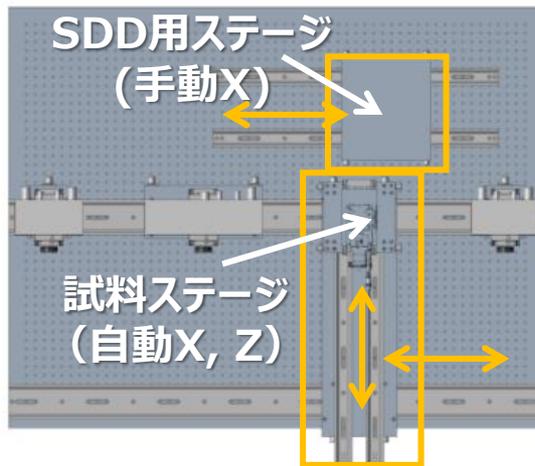
- ・固体・液体、バルク・粉末・薄膜など（制約は少ない）



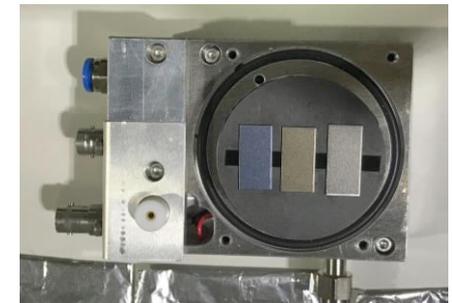
粉末（透過法、蛍光法）
：希釈材と混合しペレット成型



溶液（透過法）
：キャピラリーに封入



溶液（透過法、蛍光法）
：簡易セルに封入



金属板（転換電子収量法）

構築中のHX-XAFS用セットアップ
⇒ **ユーザー持ち込み装置に合わせて
カスタマイズすることも可能（要相談）**

⇒ **原則、これらは標準測定に相当**

【測定条件】

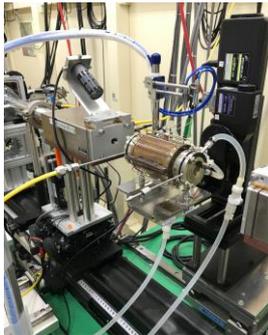
HX-XAFS : 室温に加えその場・オペランド (ユーザー持ち込み) に対応
温度) $-40^{\circ}\text{C} \sim \text{室温}$ 、 $\sim 800^{\circ}\text{C}$

⇒ **ペルチェ冷却装置および石英製高温セル利用、ユーザー持込も可**

雰囲気) 空気、不活性ガス、混合ガス

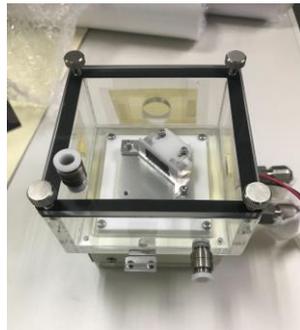
⇒ **ガス混合装置 (3系統) を利用、ガスはユーザーが準備**

高温



幕張理化製
石英高温セル
(800°C まで、透過法
のみ)

低温



ペルチェ冷却装置
(-40°C まで、蛍光法
のみ)

溶液

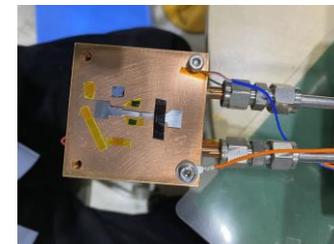


溶液フローセル

【注意！】

Tender-XAFS : 原則室温

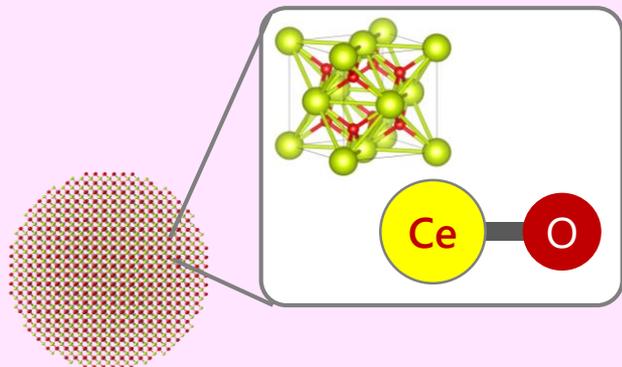
⇒ **ただし、ペルチェ素子による
温度変更は可能 (要相談)**



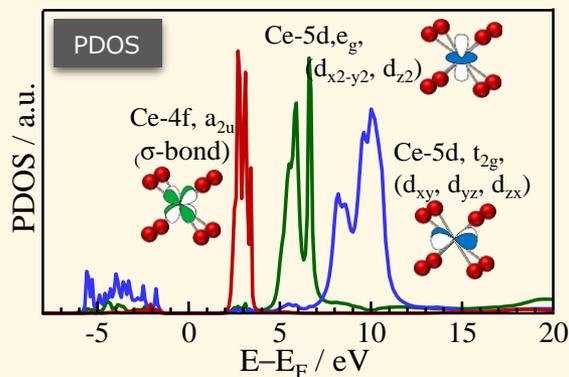
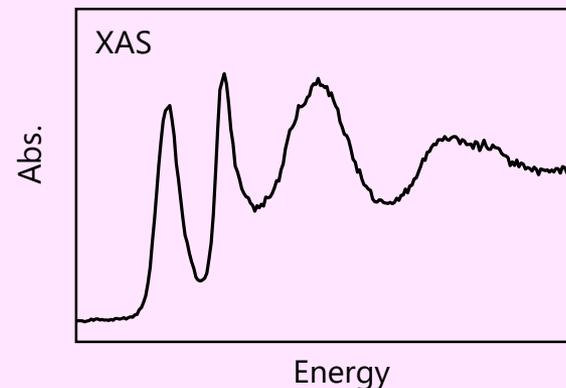
不活性・安全な雰囲気下での測定を想定、除害装置はユーザー持ち込みが必要

$$\mu(\omega) \propto \sum_f |\langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

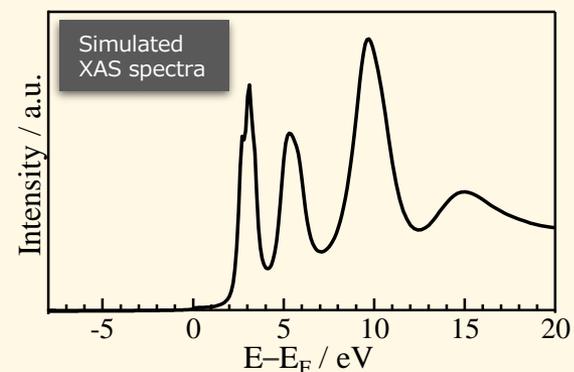
$|\psi_{i,real}\rangle$: 材料の結合・電子状態・局所構造



計測で得られるもの：X線吸収係数 ($\mu_{real}(\omega)$)

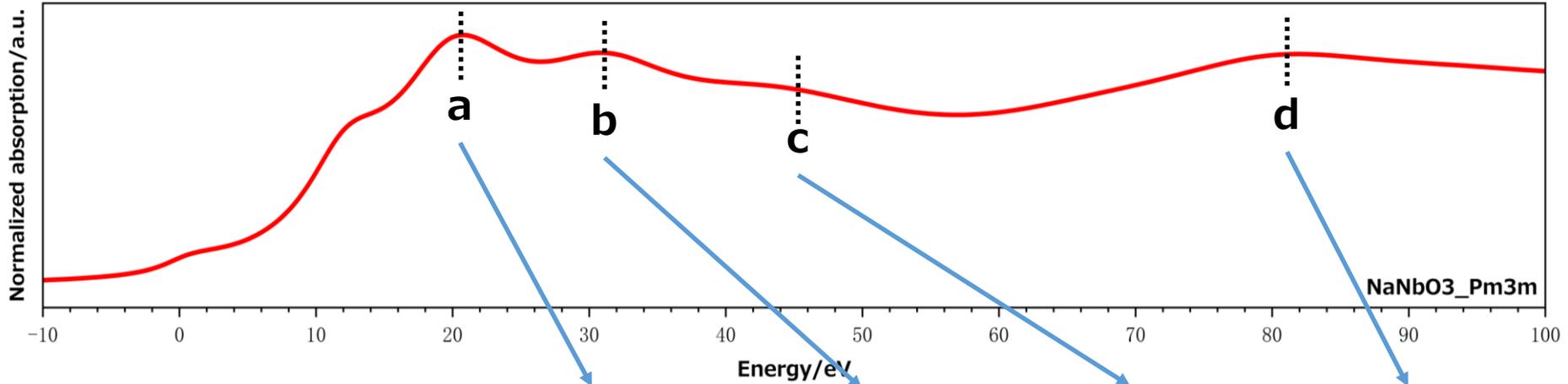


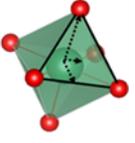
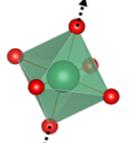
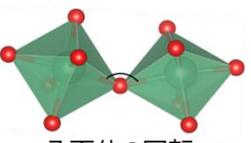
$|\psi_{i,sim}\rangle$: シミュレーション上の電子状態・結合



スペクトルシミュレーション：X線吸収係数 ($\mu_{sim}(\omega)$)

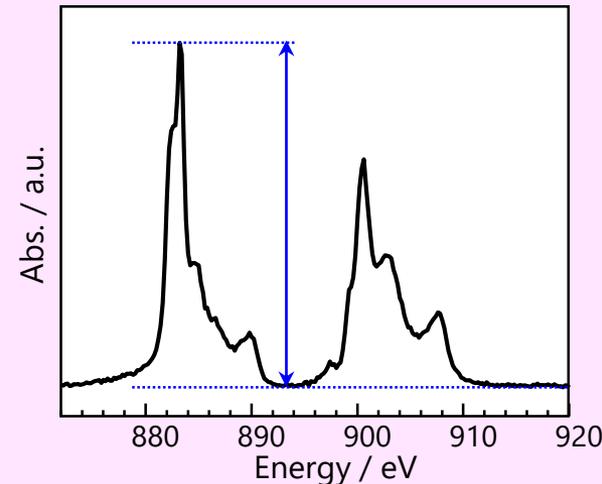
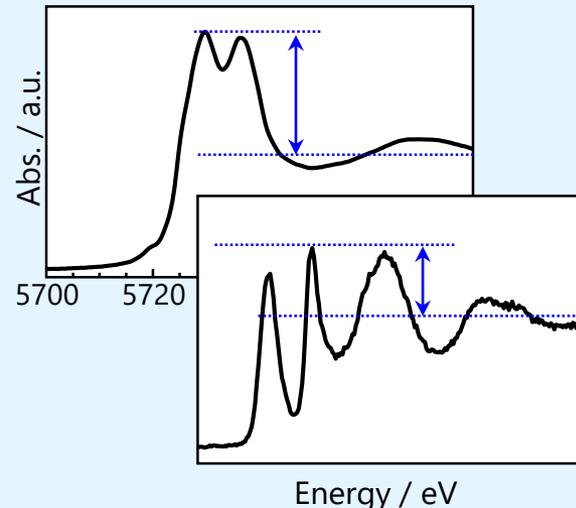
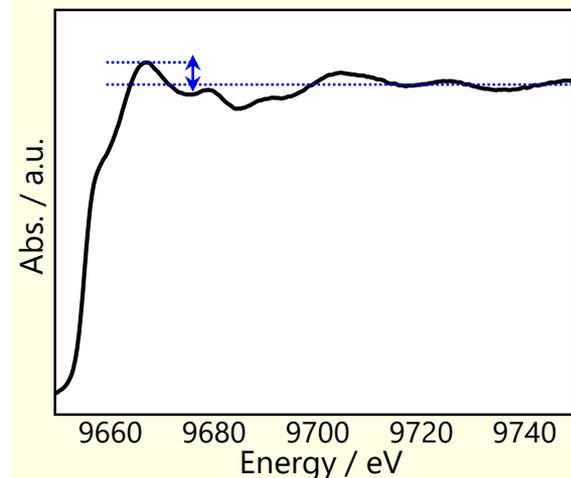
八面体の歪みはXANESシミュレーションに影響を与える ⇒ XANESで構造歪の議論ができる



要因		a	b	c	d
 Nbの偏心	強度	減少	顕著な減少	ほぼ変化しない	減少
	位置	少し高Eにシフト	少し高Eにシフト	ほぼ変化しない	ほぼ変化しない
 酸素の伸長	強度	少し減少	減少	減少	減少
	位置	低Eシフト	ほぼ変化しない	ほぼ変化しない	低Eにシフト
 八面体の回転	強度	減少	少し減少	少し減少	少し減少
	位置	少し高Eにシフト	少し低Eにシフト	高Eにシフト	ほぼ変化しない

ホワイトラインピーク強度とベースライン強度から終状態の局在化の強さがわかる

$$\mu(\omega) \propto \sum_f |\langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$



非局在

終状態, $|\psi_f\rangle$

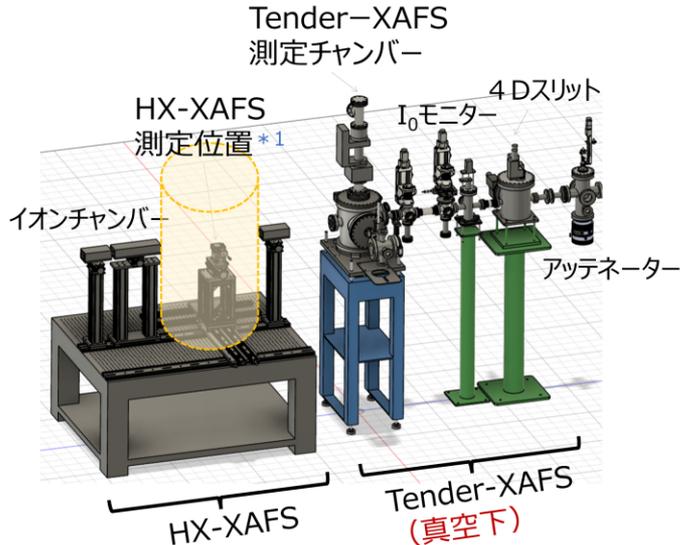
局在

- ・金属材料や高X線XAFSスペクトル
- ・終状態が局在化しておらずコアホールと価電子の相互作用は小さい
- ・一電子近似が成り立つが、大きなクラストを使って計算する必要がある
⇒広範囲の空間情報をもつ
- ・FDMNES, Quantum Espresso, ORCAなど

- ・軟～テングーX線のK吸収端や非局在性を含むd軌道のXAFSスペクトル
- ・コアホールと価電子の相互作用が強い
- ・励起子、多電子効果、長距離バンド効果の考慮が必要な最も難しい状況
- ・OCEAN, excitingなど
- ・* 励起子などを厳密に考慮しなくてもある程度再現・解釈できる場合も多いので、とりあえず計算してみる方が良い

- ・3d遷移金属の $L_{2,3}$ 端やランタノイドの $M_{5,4}$ 端XAFSスペクトル
- ・3d遷移金属のd軌道等は局在性が高いため原子軌道の特徴を維持
- ・多重項計算で近似可能
- ・CTM4XAS, Quantyなど

テンドーX線吸収微細構造(Tender-XAFS)／硬X線吸収微細構造(HX-XAFS)



*1 持ち込み装置の設置可能範囲

【検出方法】

Tender-XAFS : 蛍光法*2、全電子収量法
HX-XAFS : 透過法、蛍光法*2、転換電子収量法

*2 Tender、HXともに4素子SDDを利用

【試料の条件】

- ・固体 (粉末、膜など形状に寄らない*3)
- ・液体 (テンドーの場合は封入セルが必要*4)
- ・チャンバーを汚染するガスを発生しないこと (発生が予想される場合は封入セルが必要*4)
- ・電子収量法では導電性材料があるいは表面に金属成膜が可能な試料であること
- ・透過法ではX線が透過できる濃度に調整すること

*3 試料ホルダに固定できれば制限はない

*4 HXの場合は簡易セルやキャピラリーに対応可、Tenderの場合は要相談 (アドバンスト)

【試料準備】



Tender-XAFS :
固体 (テープアルミバンに固定)



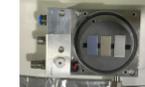
粉末 (透過法)
: 希釈材と混合しレット成型



溶液 (透過法)
: キャピラリーに封入



溶液 (透過法、蛍光法)
: 簡易セルに封入



金属板 (転換電子収量法)

【測定条件】

Tender-XAFS : 原則室温*5

HX-XAFS : 室温に加えその場・オペランド (ユーザー持ち込み) に対応

温度) 室温、~800℃*6

雰囲気) 空気、不活性ガス、混合ガス*7

*5 ペルチエ素子による温度変更は可能 (アドバンスト)

*6 石英製高温セル (アドバンスト) 、ユーザー持込も可

*7 ガス混合装置 (3系統) を利用 (アドバンスト) 、除外装置はユーザー持込が必要

【測定時間の目安*7】

透過法 : 1スペクトル~60sec (クイック測定時、エネルギー範囲による)

蛍光法 : 1スペクトル10~15分 (エネルギー範囲による)

粉末X線回折・広角X線回折(XRD・WAXD)

・大型IGZOフラットパネルX線検出器(浜松ホトニクス社製 C14406DK-2918)を採用。時分割測定にも対応予定。

小角X線散乱(SAXS)

- ・スタンドアロン型の測定装置 (Anton Paar社製 SAXSpoint 5.0) を採用。X線源として、放射光X線ビームを用いる。
- ・溶液、ペースト、ゲル、フィルム、粉末などの様々な試料の測定に対応。

装置持ち込みなど、柔軟に対応します。ご相談ください。