

波長分散X線を用いた XAS/SAXS 同時高速測定

白澤徹郎¹, Wolfgang Voegeli², 荒川悦雄²

¹産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門, ²東京学芸大学 教育学部

Simultaneous Quick XAS/SAXS Measurements Using Wavelength-Dispersive X-rays

Tetsuroh SHIRASAWA¹, Wolfgang VOEGELI², Etsuo ARAKAWA²

¹Research Institute for Material and Chemical Measurement, National Institute for Science and Technology (AIST)

²Faculty of Education, Tokyo Gakugei University

Abstract

X線吸収分光 (XAS) と小角X線散乱 (SAXS) は、それぞれ注目元素の化学状態と局所原子スケール構造の解析、および、粒子サイズや形状などナノスケール構造の解析が可能であり、放射光を用いた代表的な材料分析法としてナノ材料などの分析に相補利用されている。本研究では、波長分散型 XAS の光学系と 2次元検出器を用いて、SAXS と XAS を同時測定する方法を開発した。燃料電池の電極触媒に用いられる Pt 被覆 Pd ナノ粒子について同時測定を行い、0.1 秒の測定時間で Pt 原子周りの原子スケール構造および粒子サイズ分布と形状の定量解析に成功した。今後、触媒反応などのマルチモーダル・オペランド観察での活用が期待される。

1. はじめに

分析したい材料が階層構造をもつ場合や、観察したい現象が複数の時間・空間スケールをまたいで進行する場合は、単一の分析法から得られる情報は氷山の一角にすぎないことがあるため、複数の分析法の相補利用が有効になる。例えば、触媒や二次電池の分析には様々な放射光分析法が用いられ、原子スケール構造、nm ~ μm スケールのモルフォロジー、化学状態や格子ひずみの空間分布、電子移動や物質輸送のダイナミクスなどの観察により、反応過程や劣化過程などの全容解明が進められている [1-4]。このようなマルチモーダルな分析を同一の実験ステーションで行いたいというニーズは顕在化しており、複数の放射光分析法の組合せや、放射光と放射光以外の分析法を組合せた複合分析システムが開発されている [5]。

X線吸収分光 (XAS) と広角X線散乱 (WAXS) を同時測定する利点は 1962 年には指摘されていたが [6]、その実証が報告されたのは 1991 年のことであり、Thomas 等は化学反応中の試料の局所構造と化学状態、および長距離秩序構造の同時追跡の結果を示した [7,8]。その後、2006 年に XAS と WAXS に小角X線散乱 (SAXS) も加えた複合分析システムが報告された [9]。SAXS を加えることで nm からサブ μm スケールの構造情報も得られるため、マルチスケールな分析が可能になる。この方法では、WAXS と SAXS と XAS をそれぞれ個別の検出器で測定していた。この際、透過 XAS の検出器が SAXS のパスを遮ってしまうため、XAS 検出器を駆動して XAS と SAXS を交互に測定していた。その後に報告されたシステムも同様の交互測定法を採用しており、一連の測定に数分以上かかっていた

[10,11]。これに対し、2023 年に北京放射光施設 BSRF において、小型の XAS 検出器を用いることで検出器駆動を廃した XAS/WAXS/SAXS 同時測定システムが開発され、時間分解能は数 10 秒にまで向上した [12]。

上記の XAS/WAXS/SAXS 測定システムにおいて、同時測定の時間分解能を律速するのは、主に (i) XAS 測定における入射X線のエネルギー掃引と (ii) 検出器の駆動である。上記の BSRF の方法は (ii) を解決したが、単色X線を用いているため (i) は本質的には解決されていなかった。本稿では、波長分散X線と 2次元検出器を利用した XAS/SAXS 同時高速測定法を紹介する (Fig. 1) [13]。この方法は、松下等が開発したエネルギー分散型 XAS (ED-XAS) 法 [14] と同じく XAS スペクトルを一度に測定できるため (i) の問

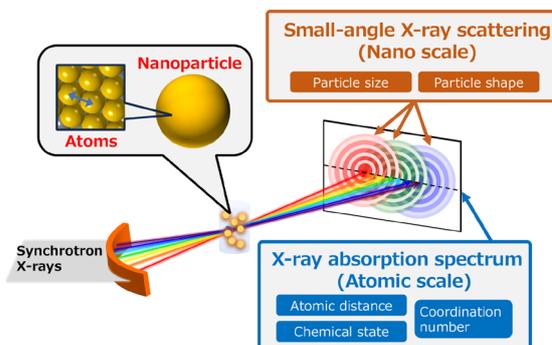


Figure 1 Energy-dispersive XAS/SAXS for multimodal characterization of nanomaterials.

題を回避し、2次元検出器を用いてXASとSAXSを一度に測定するため(ii)を回避している。これにより測定時間を0.1秒まで短縮することに成功した。Fig. 1に示すように検出されるSAXS強度は各波長成分のSAXS強度が重なり合ったものでありやや複雑だが、後述するように定量解析が可能である。

2. 測定法と解析法

2-1. 測定レイアウト

Fig. 2に波長分散型XAS/SAXS法(以下、ED-XAS/SAXS法)の実験レイアウトを示す。実験はPF-AR NW2Aで行った。NW2Aのテーパードアンジュレーター準白色光を湾曲結晶ポリクロメーターに入射して、X線エネルギーと伝搬方向が一对の関係にある波長分散集束X線を作り出した。これにより従来のED-XAS法と同様に、試料の透過スペクトルを一度に測定することが可能であり、入射スペクトルで規格化することでXASスペクトルが得られる。ポリクロメーターには厚さ50 μm の両面研磨Si単結晶ウェハを用い、Si 113ラウエ回折を用いて分光した。波長分散光のエネルギー範囲はPt L_3 吸収端をカバーする11.45-12.2 keVであった。高調波除去および垂直集光にはビームラインのミラーシステムを利用した[15]。試料位置でのビームサイズ(FWHM)は、垂直方向が0.28 mm、水平方向が0.15 mmであった。検出器にはピクセルアレイ検出器PILATUS-300 K (DECTRIS社)を用いた。試料-検出器間距離は2064 mmであり、検出器上の散乱ベクトル q の範囲は0.15-3.3 nm^{-1} であった。試料-検出器間距離、検出器のピクセルサイズ、ポリクロメーターの厚さなどから見積もったエネルギー分解能 $\Delta E/E$ は 2×10^{-4} 程度であり、 q 分解能 $\Delta q/q$ は $q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ のとき0.036、 $q = 3.0 \text{ nm}^{-1}$ のとき0.0018であった(詳細は文献13を参照)。

透過XASとSAXSを同時測定する際、透過強度がSAXS強度より数桁大きく検出器の最大計数率(10^6 photons/s/pixel)を超えたため、検出器の前に透過X線の減衰板を設置した(Fig. 2挿入図)。この際、減衰板からの寄生散乱を防ぐために、減衰板の上に散乱シールド屋根

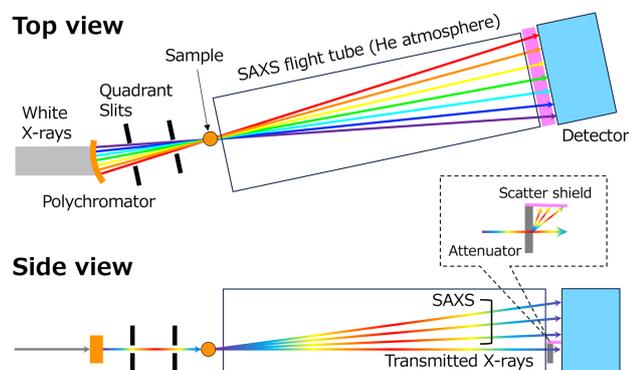


Figure 2 Experimental layout of the ED-XAS/SAXS. Reprinted from ref. 13.

(厚さ0.1 mmのタンタル箔)を置いた。小さな工夫だが良質なSAXSデータの取得にはこれが不可欠であった。

2-2. ED-SAXSデータの解析法

Fig. 3上部に示すように、波長分散集束X線を用いたSAXS(以下、ED-SAXS)では、検出器の画素 P で記録されるSAXS強度 I_p は、各波長成分のSAXS強度 $I_{\text{SAXS}}(E, \mathbf{q}_p)$ に透過率 $T(E)$ の重みを掛けた値を、全ての波長成分について足し合わせた値になる。ここで、 \mathbf{q}_p は画素 P における散乱ベクトルである。 $T(E)$ は同時に測定した透過スペクトルから得られる。一方、 $I_{\text{SAXS}}(E, \mathbf{q}_p)$ については吸収端を持つ原子からの異常散乱項 $f'(E) + if''(E)$ を考慮する必要があるが、異常散乱項の虚部 $f''(E)$ は同時に取得したED-XASスペクトルから得られ、実部 $f'(E)$ は $f''(E)$ とのKramers-Kronigの関係式から計算することができる。非共鳴項 $f_0(q)$ については従来通り文献値を用いて計算すれば良い。こうして I_p の計算に必要な材料は揃うため、構造モデルについて計算した値を実験値にフィッティングすることで、所望の構造情報を得ることができる。難点は計算コストが大きくなることである。ED-SAXSでは画像データの円環平均ができず、全ての画素について I_p の計算をする必要があるため、場合によっては従来の単色SAXSの計算に比べて計算コストは数10万倍になる。原理的な難点は、 I_p が複数の q の散乱を含むため、実験データを直ちに I vs. q の形にプロットできないことである。従って、GuinierプロットやPorodプロットなどから試料構造の大まかな情報を直接的に抽出することができない。このため、予備情報が少ない複雑な試料についてはフィッティングが困難になる恐れがある。

なお、冒頭で紹介したThomas等のXAS/WAXS測定でも同様の波長分散X線が用いられていたが、おそらくWAXSの解析を簡単化するために、バンド幅を変えながら(XASは250 eV, WAXSは30 eV)XASとWAXSを交互に測定する方法が用いられていた[7,8]。

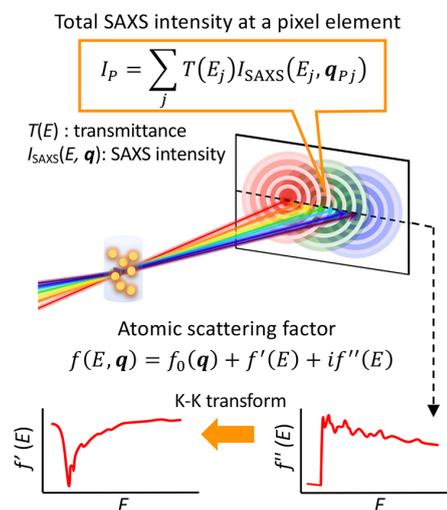


Figure 3 Overview of ED-SAXS analysis.

3. Pt@Pd コアシェル型ナノ粒子の解析

Fig. 4(b) と (c) に、Pt 被覆 Pd (Pt@Pd) コアシェル型ナノ粒子試料 (Pt/Pd: 4 wt%, C: 36 wt%, BN: 60 wt%) から得られた ED-XAS/SAXS 画像データを示す。測定時間はそれぞれ 1 秒と 0.1 秒である。Fig. 4(b) に示すように、画像の下部に見えるライン上の信号が透過スペクトルであり、上部に見えるのが SAXS 強度分布である。Fig. 4(a) に示す単色 SAXS で測定した同心円状の強度分布と比べると、ED-SAXS の分布は予想通り円状の散乱が横に連なったような分布になっている。Fig. 4(d) は計算した ED-SAXS 分布であり、実験データをよく再現している。

Fig. 5(a) に XANES (X-ray absorption near edge structure) 領域の XAS スペクトルを示す。測定時間は 100 秒、10 秒、1 秒、0.1 秒である。従来のエネルギー掃引法で測定した結果とよく一致している。Fig. 5(b) は k 空間における EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) スペクトルであり、 $k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ まではエネルギー掃引法のデータとよく一致している。Fig. 5(c) に、Fig. 4(b) に示す破線矢印に沿った ED-SAXS プロファイルを示す。参照値として、単色 SAXS の解析で最適化した構造モデルについて計算したプロファイルを実線で示した (ややこしいが、上述したとおり実験データの I vs. q プロットができないため、このような比較にした)。全ての ED-SAXS データは参照値とよく一致している。解析により得られた構造情報を Table 1 に示す。EXAFS の解析ソフトには Athena/Artemis を使い、原子間距離: d , 配位数: CN, Debye-Waller 因子: σ^2 をフィッティング変数とした。ED-SAXS の解析には自作

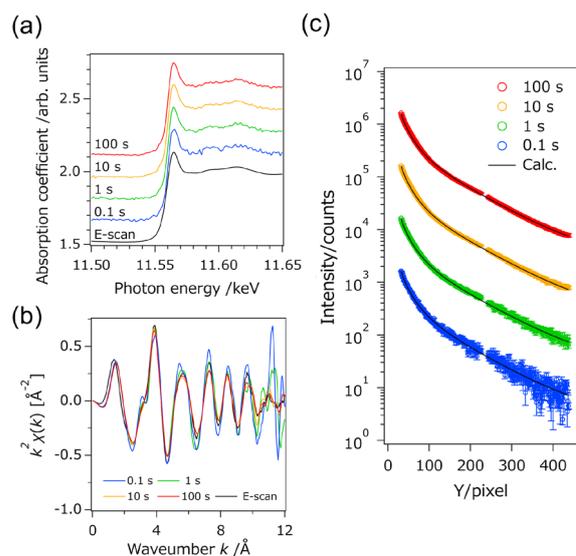


Figure 5 (a) XANES spectra and (b) k^2 -weighted EXAFS spectra in k -space of the Pt@Pd core-shell nanoparticles, obtained by the ED-XAS/SAXS and conventional energy-scan methods. (c) ED-SAXS intensities along the dashed arrow in Fig. 4(b) and the calculated ones for the structure parameters derived from the monochromatic SAXS data (see Table 1). Reprinted from ref. 13.

Table 1 Best-fit structure parameters of the Pt@Pd core-shell nanoparticles obtained from the ED-XAS/SAXS and conventional methods.

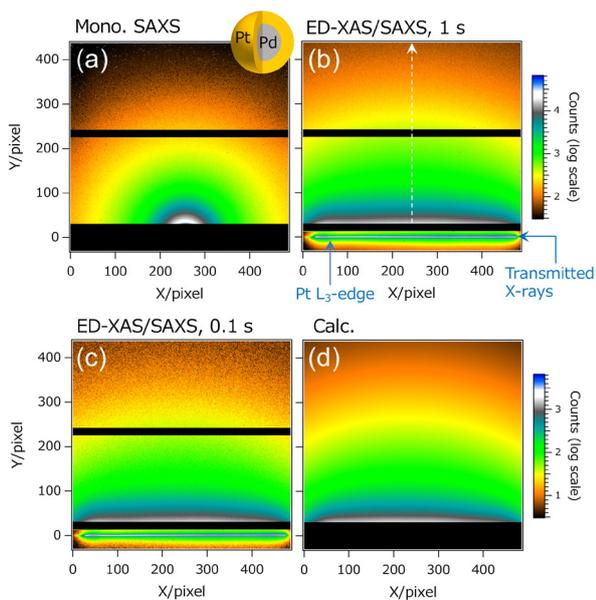


Figure 4 Detector images obtained from Pt@Pd core-shell nanoparticles. (a) Monochromatic SAXS. (b) and (c) ED-XAS/SAXS with acquisition times of 1 s and 0.1 s. (d) Calculated ED-SAXS image. Reprinted from ref. 13 with minor changes.

	ED-XAS/SAXS (100 s)	ED-XAS/SAXS (0.1 s)	Conventional
$d_{\text{Pt-Pt}}$ [\AA]	2.72 ± 0.02	2.71 ± 0.03	2.73 ± 0.02
$d_{\text{Pt-Pd}}$ [\AA]	2.69 ± 0.05	2.68 ± 0.05	2.69 ± 0.04
$d_{\text{Pt-O}}$ [\AA]	1.95 ± 0.02	1.97 ± 0.03	1.95 ± 0.02
CN _{Pt-Pt}	3.9 ± 1.6	4.5 ± 1.6	4.5 ± 1.6
CN _{Pt-Pd}	2.2 ± 0.7	2.4 ± 0.9	2.3 ± 0.7
CN _{Pt-O}	2.7 ± 0.5	2.6 ± 0.7	2.7 ± 0.5
σ^2 [\AA^2]	0.007 ± 0.005	0.008 ± 0.005	0.008 ± 0.005
r_{core} [nm]	1.13 ± 0.04	1.10 ± 0.10	1.08 ± 0.02
t_{shell} [nm]	0.38 ± 0.03	0.38 ± 0.04	0.40 ± 0.02
σ_{RSM} [nm]	0.34 ± 0.06	0.37 ± 0.08	0.30 ± 0.02

のソフトを用い、コアの半径： r_{core} 、シェルの厚さ： t_{shell} 、サイズ分布： σ_{RSM} をフィッティング変数とし、異常散乱項はPtについてのみ考慮した。得られた値は全て従来法のXASとSAXSから得られた値と不確かさの範囲内で一致した。このことは、今回用いた比較的希薄な試料に対しても、0.1秒での同時分析が可能であることを示している。これは冒頭で紹介したBSRFの方法[12]よりも100倍以上早い。

4. 課題と今後の展望

ED-XAS/SAXS法の課題を3つ挙げておく。第1に、ED-XASと同じく透過XAS測定にしか対応できない。このため、蛍光X線収量法による微量分析や電子収量法による表面敏感な測定はできない。第2に、極小角散乱強度が隣接する検出器ピクセルの透過強度に比べて無視できないほど強い場合、ED-XASスペクトルを歪ませることがある[16]。今回の実験では、透過強度に対する極小角散乱強度の寄与は1%未満と見積もられ、その影響は無視できた。無視できない場合は、減衰板の代わりにアナライザー平板結晶を挿入し、反射した透過スペクトルをフォトダイオードアレイなどの別の検出器で測定するなどの対応が必要になるだろう。3つめは上述したように、ED-SAXSデータを I vs. q プロットできないことである。

このような課題があるが、ED-XAS/SAXS法は従来のエネルギー掃引法よりも短時間で化学状態、局所原子スケール構造、ナノスケール構造などの情報を同時に得ることができるため、例えば燃料ナノ粒子の粗大化による反応効率の劣化などのマルチスケール現象の研究に魅力的なツールであると思われる。ED-XAS測定が可能なビームラインであれば、比較的簡単(ED-XAS検出器を2次元検出器に置き換え、SAXSのフライトチューブを設置する)に、この方法を導入できると思われる。また、WAXS検出器の追加によりXAS/SAXS/WAXSへの拡張が可能であり、長距離秩序構造の分析も可能になるだろう。さらに、この方法は1回の露光で全てのデータセットを測定できるためポンプ-プローブ実験との相性が良く、超高速ダイナミクスの観察も期待できる。

5. おわりに

この方法を着想したのはだいぶ前だったが、実験も解析も難しいだろうと思い手が止まっていた。しかし実際にやってみると、実験については波長分散光学系の扱いにそれなりに慣れていたこともあって大きな苦労は無く、解析も想定どおりにうまくいった。まだ上記のように改善や発展の余地があるので、今後、より使える技術に拡張していきたい。一つ心残りは、ED-XASの生みの親である故・松下正先生(元物構研副所長)にこの方法についてお話しできなかったことだ。「いいね」とにっこり笑って、色々なアイデアをくださったに違いない。

謝辞

本研究はJSPS科研費(JP20K21137)の助成を受けて行った。放射光実験はPF共同利用実験(課題番号2020G505及び2022G630)のもとで行った。

引用文献

- [1] F. Lin, Y. Liu, X. Yu, L. Cheng, A. Singer, O. G. Shpyrko, H. L. Xin, N. Tamura, C. Tian, T.-C. Weng, X.-Q. Yang, Y. S. Meng, D. Nordlund, W. Yang, and M. M. Doeff, *Chem. Rev.* **117**, 13123 (2017).
- [2] A. P. Black, A. Sorrentino, F. Fauth, I. Yousef, L. Simonelli, C. Frontera, A. Ponrouch, D. Tonti and M. R. Palacin, *Chem. Sci.* **14**, 1641 (2023).
- [3] C. R. A. Catlow, P. Wells, and D. Gianolio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 18745 (2020).
- [4] D. Cao, W. Xu, S. Chen, C. Liu, B. Sheng, P. Song, O. A. Moses, L. Song, and S. Wei, *Adv. Mater.* **35**, 2205346 (2023).
- [5] T. Li, A. J. Senesi, and B. Lee, *Chem. Rev.* **116**, 11128 (2016).
- [6] M. Siegbahn, in *Fifty Years of X-ray Diffraction* (ed. P. P. Ewald), International Union of Crystallography, 265, (1962).
- [7] J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, and G. N. Greaves, *Nature*, **354**, 465 (1991).
- [8] G. Sankar and J. M. Thomas, *Top. Catal.* **8**, 1 (1999).
- [9] A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. D. M. Jacques, O. Leynaud, M. G. O'Brien, F. Meneau, S. Nikitenko, W. Bras, and B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12386 (2006).
- [10] S. Nikitenko, A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. D. M. Jacques, O. Leynaud, M. G. O'Brien, D. Detollenaere, R. Kaptein, B. M. Weckhuysen and W. Bras, *J. Synchrotron Radiat.* **15**, 632 (2008).
- [11] M. Povia, J. Herranz, T. Binninger, M. Nachtegaal, A. Diaz, J. Kohlbrecher, D. F. Abbott, B.-J. Kim, and T. J. Schmidt, *ACS Catal.* **8**, 7000 (2018).
- [12] Z. Wu, Y. Liu, X. Xing, L. Yao, Z. Chen, G. Mo, L. Zheng, Q. Cai, H. Wang, J. Zhong, Y. Lai, and L. Qian, *Nano Res.* **16**, 1123 (2023).
- [13] T. Shirasawa, W. Voegeli, and E. Arakawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 18493 (2024).
- [14] T. Matsushita and R. P. Phizackerley, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- [15] S. Yamamoto, K. Tsuchiya, and T. Shioya, *AIP Conf. Proc.* **705**, 235 (2004).
- [16] M. Katayama and Y. Inada, *Hyomen Kagaku*, **35**, 141 (2014).

(原稿受付日：2024年12月4日)

著者紹介

白澤徹郎 Tetsuroh SHIRASAWA



産業技術総合研究所 物質計測標準研究
部門 上級主任研究員

〒 305-8565

茨城県つくば市東 1-1-1 中央事業所五群

e-mail: t.shirasawa@aist.go.jp

略歴：2006年九州大学大学院物質理工
学研究科博士課程修了，2007年東京大学物性研究所助教，
2016年産業技術総合研究所主任研究員。2021年より現職。
博士（理学）。

最近の研究：X線散乱による表面/界面やナノ材料のオペ
ランド観察。

趣味：料理，ジム通い

Wolfgang VOEGELI



東京学芸大学 教育学部 准教授

〒 184-8501

東京都小金井市貫井北町 4-1-1

e-mail: wvoegli@u-gakugei.ac.jp

略歴：2007年名古屋大学大学院工学研
究科博士後期課程修了，2007年本学術
振興会外国人特別研究員（東京大学物性研究所），2009年
東京大学物性研究所特任研究員，2011年高エネルギー加
速器研究機構物質構造科学研究所特任助手，2013年東京
学芸大学教育学部助教。2019年より現職。博士（工学）。

最近の研究：X線を用いた時分割測定法の開発と応用。

趣味：散歩，旅行，園芸

荒川悦雄 Etsuo ARAKAWA



東京学芸大学 教育学部 教授

〒 184-8501

東京都小金井市貫井北町 4-1-1

e-mail: arakawae@u-gakugei.ac.jp

略歴：1995年総合研究大学院大学数物
科学研究科博士後期課程放射光科学専
攻修了，1994年日本原子力研究所東海研究所特別研究生，
1995年東京学芸大学教育学部助手。助教を経て，准教授
からは東京学芸大学大学院教育学研究科も担当。2020年
より現職。2021年から東京学芸大学大学院 連合学校教育
学研究科主指導教員を兼任。博士（学術）。

最近の研究：X線多波回折によるポリクロメーターの研究。

趣味：車の運転，園芸