

軟 X 線分光スペクトル測定装置用生体試料測定システムの 開発と結果(その 2)

(福岡大理) 栗崎 敏、三木祐典、國分伸一郎、岩瀬元希、脇田久伸

【序論】生体試料中に含まれる種々の軽金属の電子構造を明らかにすることは、試料の機能解明やその結果を応用した機能性材料開発を行う上で非常に重要である。しかしながら、溶液中の軽元素の XANES スペクトル測定は軟 X 線を用いるために非常に困難である。そこで本研究では、新たに開発した生体試料用の新規溶液セルシステムを用い塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム水溶液の Na-K および Mg-K XANES スペクトル測定を行う。得られた結果からナトリウムイオンおよびマグネシウムイオン周りの水和構造を DV-X α 分子軌道計算法を用いて明らかにする。

【実験】測定施設：SAGA-LS BL-12、測定装置：生体試料測定システム、測定試料：NaCl 粉末・水溶液(5.0~1.0 mol dm³, Na-K edge)および MgCl₂ 粉末・水溶液(5.0~1.0 mol dm³, Mg-K edge)

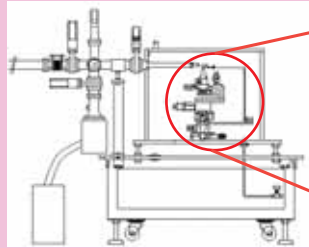
【結果と考察】NaCl および MgCl₂ 水溶液の XANES スペクトル測定を行った結果、ともに測定可能な濃度は 1.0 mol dm³ であることが示された。得られたスペクトルを DV-X α 分子軌道法を用いて解析を行った。その結果、ナトリウムイオンは溶液の濃度によって四配位と六配位の水和錯体が平衡状態で存在していることが初めて明らかにされた。一方、マグネシウムイオンは測定した濃度範囲で六配位の水和錯体で存在していることが示された。現在、測定に用いた生体試料測定システムにポリキャピラリー集光レンズを導入し、さらに薄い濃度で測定が行えるように改良を行っている。



軟X線分光スペクトル測定装置用生体試料測定システムの開発と結果(その2) (福岡大理) 栗崎 敏、三木祐典、國分伸一郎、岩瀬元希、脇田久伸

【序論】

生体試料に含まれる種々の軽金属の電子構造を明らかにすることは、試料の機能解明やその結果を応用した機能性材料開発を行う上で非常に重要である。ナトリウムイオンは生体内に多く含まれており神経伝達や筋力の収縮などの役割を果たしているだけではなくナトリウムバッテリーなど工業的にも重要である。また、マグネシウムイオンは植物のクロロフィル中に存在しており光合成における重要な役割を担っている。そのため、溶液中のナトリウムイオンやマグネシウムイオンの立体構造や電子構造は多くの興味を持たれている。水溶液中の金属イオンや金属錯体などの立体構造や電子構造を明らかにするために、X線吸収分光法がしばしば用いられている。しかしながら、一般に軽金属のXANESスペクトル測定は軟X線を用いるため測定試料を超高真空下(1x10⁻⁸ Torr以下)に置く必要がある。そのため、生体試料や水溶液中の軽金属のXANESスペクトル測定は非常に困難である。これまで、WilsonやAzizらにより溶液中の軽金属の軟X線XANESスペクトル測定が行われている。しかしながら、これらの方法では温度、圧力などの物理条件を変化させた測定や、生体試料などの真空下におけない試料の測定は困難である。このような測定を行うには試料周りが大気圧であることが望まれる。そこで我々は高気圧下でも測定可能な軟X線用生体試料測定システム(以下、溶液セルシステム)の開発を行った。作製した溶液セルシステムを用いて水溶液のAl-EDTA錯体のAl-K XANESスペクトル測定を行い、DX-X α 分子軌道法を用いてそのスペクトル解析を行った。その結果、水溶液中のAl-EDTA錯体は中心のアルミニウムイオンが五配位構造を取り、アルミニウムイオンはEDTAの二個の窒素原子と二個の酸素原子および二個の水分子と配位していることが明らかとなった。しかし、ここで使用した溶液セルシステムは試料周りの構造が非常に単純で、生体試料を用いたイメージング測定には対応していない。そこで本研究では、新たに開発した生体試料用の新規溶液セルシステムを用いた塩化ナトリウム水溶液および塩化マグネシウム水溶液のNaおよびMg-K XANESスペクトル測定を行う。得られた結果と他のシンクロトロン光施設で得られた結果を比較し今回作製した溶液セルシステムの性能評価を行う。



- 【各部名称】
A: コリメータ
B: 試料台
C: フォトダイオード
D: 自動回転ステージ
E: 自動Zステージ
F: 自動XYステージ
G: 自動XYステージ
H: 自動回転ステージ
I: 手動Xステージ
J: ラックピニオンステージ

溶液セルシステム機械部分



溶液セルシステム



コリメータと窒化ケイ素薄膜

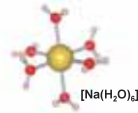
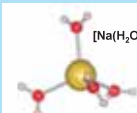
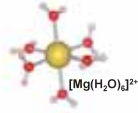
測定

測定施設: 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) BL-12
測定装置: 生体試料用溶液セルシステム
測定試料: NaCl粉末
NaCl水溶液(5M~1M)
MgCl₂粉末
MgCl₂水溶液(5M~1M)
測定対象: Na-K 吸収端 (1070.8eV)
Mg-K 吸収端 (1303.0eV)
測定条件: 1atm He雰囲気下
測定方法: 蛍光収量法
(試料蛍光X線をSiフォトリダイオードで検出)

計算モデルと条件

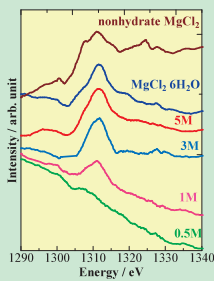
軌道条件
Mg: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 4d
O: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d
H: 1s, 2s, 2p
電荷: マーデルングポテンシャル不使用
Gauss曲線の半幅幅
Mg: +2.0000
O: 0.0000
H: 0.0000

軌道条件
Na: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d
O: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p
H: 1s, 2s, 2p
電荷: マーデルングポテンシャル不使用
Gauss曲線の半幅幅
Na: +1.0000
O: 0.0000
H: 0.0000



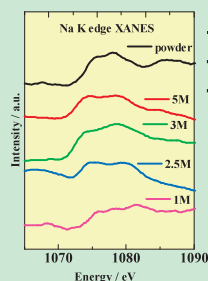
Mg および Na K-edge XANESスペクトル測定結果

Mg K-edge XANES スペクトル



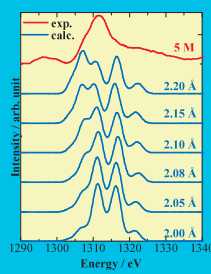
・1~5Mまではピーク形状や位置が類似している
・塩化マグネシウム6水和物の粉末と塩化マグネシウム水溶液のスペクトル形状が類似している

Na K-edge XANES



・粉末と水溶液のスペクトルは形状が異なっている
・2.5~5Mまではピーク形状や位置が類似している
・1Mのスペクトルはピーク形状が異なっている

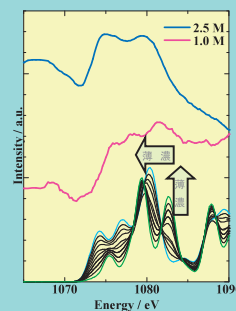
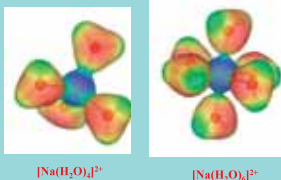
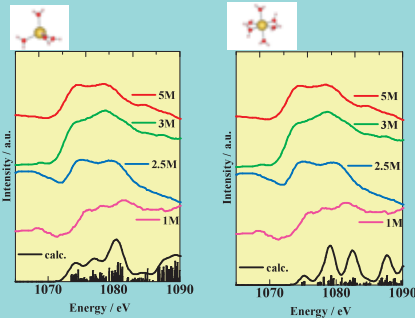
理論と実測のMg K-edge XANESスペクトルの比較



チャンネルのイオン半径
Mg²⁺: 0.72 Å
O²⁻: 1.36 Å
Mg-O: 2.08 Å



各モデルの理論と実測のMg K-edge XANESスペクトルの比較



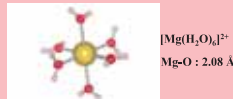
Na(H₂O)₄, Na(H₂O)₆ 両モデルの存在比率変化させた混合スペクトルを作成しスペクトル形状の変化を見た

Na(H₂O)₄, Na(H₂O)₆ の混合スペクトルは実測スペクトルを再現した

Na(H₂O)₄: Na(H₂O)₆
0.90 : 0.10
0.80 : 0.20
0.70 : 0.30
0.60 : 0.40
0.50 : 0.50
0.40 : 0.60
0.30 : 0.70
0.20 : 0.80
0.10 : 0.90

濃度が薄くなる

Mg²⁺イオンの溶存構造



Na⁺イオンの溶存構造

水溶液中で平衡状態で存在



まとめ

1~5Mの濃度範囲で塩化マグネシウム水溶液中のMg K-edge XANESスペクトル測定が可能である
この濃度範囲で水溶液中のマグネシウムイオンは水が六個配位した六配位構造を取っている

1~5Mの濃度範囲で塩化ナトリウム水溶液中のNa K-edge XANESスペクトル測定が可能である
この濃度範囲で水溶液中のナトリウムイオンは水が四個配位した錯体種と六個配位した錯体種が平衡状態で存在している
濃度が薄い場合、この平衡は六配位錯体種の方に傾いている