

アラユルニウムX線顕微鏡への期待

高橋 嘉夫

広島大学 大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻

[はじめに]

価数などを反映する X 線吸収端構造 (XANES) と局所構造の情報を与える広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) からなる X 線吸収微細構造法 (XAFS 法) は、地球化学や環境化学の研究に必須の手段となっている。得られる情報の多さや微量元素まで適用できる点は、他に比類のない長所であり、今後も XAFS 法を用いた地球化学・環境化学の研究が広く行われるであろう。

こうした XAFS などの X 線分光法は、「さらに多くの元素に」と「さらに微小な領域へ」の2つのベクトルで高度化が図られてきた。ここでは、その過程を我々の研究を紹介すると共に、その究極の姿であるあらゆる元素が測れる X 線顕微鏡 (=アラユルニウム X 線顕微鏡) への夢を語りたい。

[研究例 1 : ヨウ素の μ -XRF-XAFS 分析]

Sb、Sn、Te、I などの元素は、それぞれに異なる背景の下、環境化学的あるいは地球化学的に研究されている元素である。これらの元素について、L 吸収端の XAFS を蛍光法により測定しようとした場合、天然試料に普遍的に多量に存在する K 及び Ca も励起され、強い蛍光 X 線を発する。そのため、天然試料中の微量な Sb、Sn、Te、I などの元素の L 吸収端の XAFS 分析は困難であり、これらの元素の XAFS を用いた地球・環境化学の研究は、他の元素よりも立ち遅れていた。一方、SPring-8 のような臨界エネルギーの高い放射光を用いることで、これらの元素の XAFS を妨害なく測定できる。特に BL37XU では、高エネルギー領域でのマイクロビーム X 線を用いた蛍光 X 線分析 (μ -XRF 法) によるマッピングと局所 XAFS 分析という、世界的にあまり例のない分析が可能である。

我々もその特徴を活かし、SPring-8 においてこれらの元素の XAFS 分析を進めており、環境試料中の有機態ヨウ素の同定と局所分布などを行っている。XAFS 法による化学種同定に加えて、 μ -XRF 法による空間分布における有機物との相関がこの研究では重要であった。同様の研究は、SPring-8 の利用により Sb、Sn、Te などについても大きく発展した。

[研究例 2 : 硫黄およびカルシウムの分析]

研究例 1 とは反対に、2.5-4 keV 付近の XRF-XAFS 分析も、ヘリウム置換環境の利用により硬 X 線と同様の実験が可能になっている。ここでは、黄砂中の硫黄およびカルシウムの XAFS 分析の例を示す。これらの分析から、エアロゾル中の硫酸イオンおよびシュウ酸イオンの化学種解析が可能であることが分かってきた。これらの化学種は吸湿性であるため大気を冷却するとして注目されているエアロゾル中の化学成分であるが、実際にどのような硫酸塩やシュウ酸塩がエアロゾル中に存在するかは十分には分かっていない。しかし、硫黄およびカルシウムの K 端 XAFS などの測定から、(1) 硫酸エアロゾルの主要な化学種が石膏と硫酸アンモニウムであること、(2) 亜硫酸イオンがエアロゾル中で酸化して硫酸塩を生成する過

程があること、(3) シュウ酸イオンは主に吸湿性の低いシュウ酸-金属錯体として存在すること、などを明らかにしてきた。これらの成果も、これまであまり利用されてこなかったエネルギー領域を活用することで生まれてきた。

[より軽元素へ]

研究例1で示した通り、第3世代放射光源の登場により、空气中で実験が行える硬X線領域に吸収端がある元素(主にTi以降)は、現在殆ど全てXAFSの測定対象となった。一方で、研究例2から分かることは、より軽い元素、つまりより普遍的な元素ほど、XAFSから得られる情報がより大きな意味を持つ可能性があることである。特にもし炭素や窒素などの軽元素のXAFS分析が容易に行えた場合、その利用可能性は爆発的に広がると予想される。これまで炭素や窒素のXAFS分析は主に真空中で行われてきたが、環境試料の場合真空中に導入することで試料の変質が起きる可能性もあり、できれば大気圧下で実験をしたい。

もうひとつ、上記の研究例から分かることは、空間分解能のある実験の重要性である。空間分解能は、硬X線を用いた μ -XRFでも1 μ mを切る例が出てきており、今後さらに空間分解能が向上すると見込まれている。しかし、硬X線の μ -XRFでは、蛍光配置で透過力のあるX線を測定するため、実際の空間分解能は試料の厚みなどによりぼやけるので、試料調整によっては空間分解能はビームサイズほどよくはならない。また空間分解能をよくするために薄い試料を作成した場合、エネルギーが高い領域では吸収係数が低く、十分な信号が得られなくなる可能性がある。

以上から、日本では利用が遅れている2.5 keV以下の軟X線領域でのX線顕微鏡の必要性が理解される。特に軟X線領域には、炭素、窒素、ホウ素、マグネシウムなどが含まれており、これらの分布や化学種を知ることは地球化学・環境化学においても重要である。特にこの分野では、化学種の解明が重要なので、現在のところ走査型で吸収スペクトルが可能な手法、すなわちScanning Transmission X-ray Microscopy (STXM)が最も有用であると思われる。

[おわりに]

Web of Scienceでの検索によると、近年例えば地球化学のリーディング雑誌であるGeochim. Cosmochim. Acta誌に掲載されている論文のうち10%以上がXAFSを用いた研究になっている。改めて述べるまでもないが、地球・環境化学で扱う天然試料には濃度の差こそあれ、全ての元素が含まれる。X線吸収スペクトルは、原理的にほぼ全ての元素について測定できる点が他の化学種分析法(例:NMR法、ESR法、メスバウアー法)に比べて有効な点である。X線分析の世界では、実験的手法の差異から硬X線領域と軟X線領域とを分ける考え方があるが、これは地球・環境試料分析を進める上では意味のない区別である。軟X線分析の利用により、我々はほぼ全ての元素を研究対象にできることを意味する。今後、硬X線と軟X線を使い分け、あらゆる元素に顕微分析を適用できる実験環境を構築することで、新しい地球・環境化学を切り拓くことができる。