

走査型透過軟 X 線顕微鏡を用いた地球惑星物質の微小領域有機化学

藪田ひかる
大阪大学理学研究科

Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM) は、サブミクロンの集光 X 線に対して、微小な試料を走査して、透過した X 線の強度を検出し軟 X 線吸収 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) スペクトルを測定することが可能な、化学状態分析に有力な手法である。STXM はローレンス・バークレー国立研究所の Advanced Light Source にある Polymer STXM ビームラインで利用することができる [1]。ポリマーの主成分である炭素、窒素、酸素などの K 吸収端をカバーする 250-800 eV の範囲に渡り、数十 nm サイズの軟 X 線を利用できる実験ステーションである。軟 X 線が十分に透過するように、試料はウルトラマイクロームで約 100 nm の厚みに調製される。測定で得られた炭素、窒素、酸素の K 吸収端 XANES スペクトルには、有機物の化学結合に由来する微細構造が現れ、その強度から、元素組成分析に加えて化学状態の定量を行うことができる。

STXM では、微小試料の x, y 軸方向への精密微動や、試料に対するゾーンプレート (Z 軸位置) を、干渉計で制御する。また、Order selection aperture (OSA) をゾーンプレートと試料との間に設置することで不要な 0 次回折光を遮光し、1 次回折光のみを通過させ、S/N 比を向上させている。試料を透過した X 線は光電子増倍管で検出され、次式により吸光度に変換される; OD (optical density) = $\ln(I_0/I)$ 。ここで、 I は試料透過後の X 線強度、 I_0 は試料のない部分を透過した後の X 線の強度である。STXM 本体は、脱気・ヘリウム置換を施し、光子の吸収を抑え、チャンバー内を熱的に安定化し、干渉計のドリフトや装置の加熱を防ぐ。

STXM はもともと、90 年代初めにポリマー材料の分野で発展した分析法であるが、今日では宇宙・地球化学の幅広い分野でその威力を発揮している。たとえば、NASA による世界初の彗星塵サンプルリターン計画 Stardust では、2006 年に 81P/Wild 2 彗星の塵が地球へ持ち帰られ、初期分析の一環として有機物分析が行われた際、彗星塵中のサブミクロン領域における炭素成分の識別と、それを構成する有機官能基の定性・相対定量に STXM が適用された [2, 3]。その他、地球化学分野では、海底熱水環境中の粒子性有機炭素における C と Fe の化学状態マッピング [4] や、38 億年以上前の縞状鉄鉱床に含まれる炭素物質の STXM 分析 [5] などの研究が行われている。最近では、STXM を、集束イオンビーム (FIB)、透過電子顕微鏡 (TEM)、同位体顕微鏡と組み合わせて用いることで、試料中で特に着目すべき微小領域の分子・同位体組成、形態の関係を明らかにすることができるようになった [6]。また、STXM による角度走査ナノモグラフィーを用いたポリマーの 3 次元元素マッピング法も開発されている [7]。このように、高い空間分解能を備え、試料の前処理を不要とする局所分析技術は、自然界に存在する有機物の化学的不均一性・多様性を見出す上で非常に優れている点で、地球化学における STXM の要求は今後ますます高くなるものと思われる。

参考文献

- [1] Kilcoyne et al. (2003) J. Synchrotron. Rad. **10**, 125. [2] Sandford et al. (2006) Science **314**, 1720. [3] Cody et al. (2008) Meteor. Planet. Sci. **43**, 353. [4] Toner et al. (2009) Nature geoscience **2**, 197. [5] Papineau et al. (2011) Nature geoscience **4**, 376. [6] Yabuta et al. (2012) The 43rd LPSC abstract #2239. [7] Hitchcock et al. (2008) Appl. Phys. A. **92**, 447.