

## BL37XU 分光分析

### 1. 概要

2008年度のBL37XUはほぼ順調にユーザー実験を遂行することができた。本BLの主力は走査型X線顕微鏡であり、全反射ミラーを用いて1 $\mu\text{m}$ 程度の空間分解能を活かした蛍光X線分析が行われている。今年度の顕微鏡利用の割合は60%近くに達しており、この内、30keV以上の高エネルギーX線領域でのマイクロビーム利用が半数近くを占めた。残りの時間において、深さ分解XAFS法や溶液界面構造計測法の開発などが行われ、ユーザー利用への供用が開始された段階にある。

### 2. 新たに開発された装置の概要

#### 2-1 深さ分解XAFS法

深さ分解XAFS法は、試料表面からの蛍光X線強度の出射角依存性を測定することにより、深さ方向の局所構造や化学状態の分布を非破壊で得る手法である。図1に概念図を示す。小さな出射角度では表面近傍からの蛍光X線のみが検出され、大きな出射角度では試料の深い位置からの蛍光X線も検出される。得られた各出射角度におけるXAFSスペクトルを解析することにより、各深さ位置に対するXAFSスペクトルを抽出することが可能となる。本計測法の主な特徴としては、(1) 実用材料のその場測定（ガス雰囲気や、作動状態にあるデバイス測定など）に適用可能である点、(2) プローブ深さが数百nmと深く、埋もれた界面層の情報が得られる点などが挙げられる。表面近傍に対する深さ分解能は、数nm程度である。

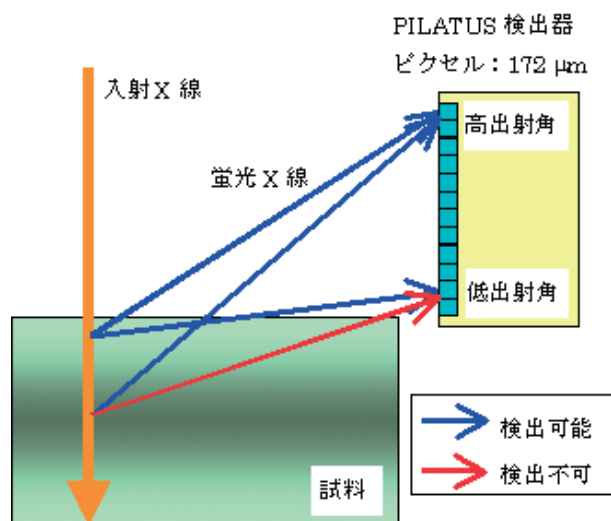


図1 深さ分解XAFS法の概念図

BL37XUでは、蛍光強度分布測定に二次元ピクセル検出器PILATUSを導入することにより、測定効率を向上し、in-situ条件下での実時間計測を実現することを目的として開発を行った。装置配置を図2に示す。本計測法は、電池電極の電圧負荷下でのin-situ測定などのユーザー利用実験に順調に供せられている。

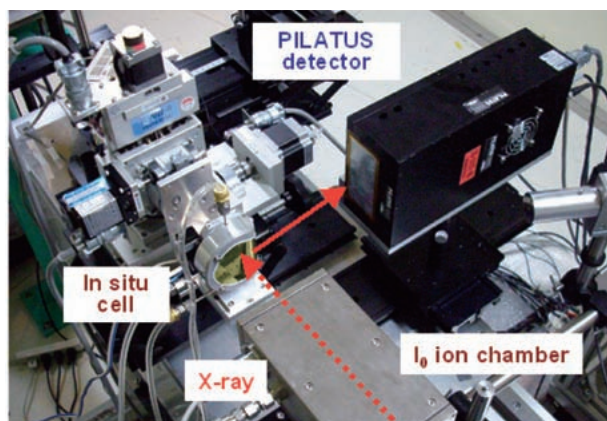


図2 深さ分解XAFS計測の装置配置

#### 2-2 溶液界面構造計測法

分子組織体（ソフトマター）や溶液の界面（気液界面、液液界面）の構造を研究するために、全反射XAFS法、斜入射回折法（GIXD）、反射率測定法（XR）などの手法が展開できる多目的溶液界面回折計の開発を進めてきた。特に、従来困難であった溶液界面で起こる相転移・分子会合などの反応過程を「その場観察」するための時間分解測定の実現を目的とした。今回、PILATUS検出器および多軸制御パルスモーターコントローラーの導入により、回折計全軸の同時制御計測が可能となった。これにより、分オーダーの時間分解能をもつXR計測およびGIXD計測が実現された。これらの計測手法は、ユーザー利用に順調に供せられており、気液界面での蛋白質のフォールディング過程やイオン液体の表面構造の研究等に成果を挙げている。

### 3. 走査型X線顕微鏡の利用研究事例

堆積岩によるヒ素の除去作用解明に関する研究事例を以下に紹介する<sup>[1]</sup>。鉱山あるいは鉱脈に隣接するような場所からの酸性湧水中に鉱物由来の重金属元素が溶け込み、河川に流入して汚染を引き起こすケースが見られる。最近、人為的な処理を行わない自然環境下で、Asやその他の汚染物質の水中濃度が低減している事例が発見された。この

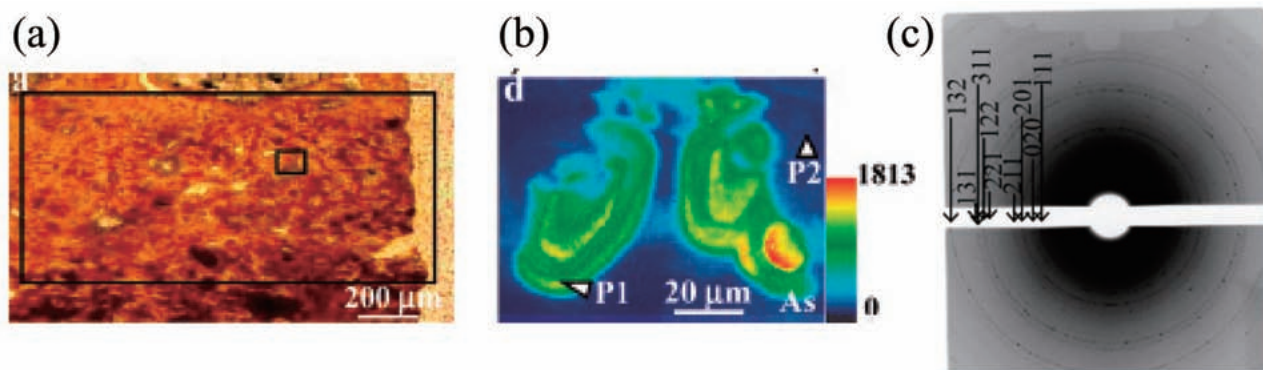


図3 (a) 試料の顕微鏡像, (b) Asの分布 (ピクセルサイズ:  $1\mu\text{m}^2$ ), (c) P1におけるXRDパターン (露光時間: 25分, カメラ長: 229.2mm).

ような自然発生的な機構による重金属除去作用は、低負荷の環境浄化技術として期待されている。汚染物質除去作用の機構解明を目的として、走査型X線顕微鏡によりヒ素含有堆積性鉄鉱石中のヒ素の存在状態について分析を行った。堆積岩試料は樹脂包埋し、厚さ $10\mu\text{m}$ に切り出して薄片を作成した (図3 (a))。X線エネルギーは $12.8\text{keV}$ とし、 $1.5\mu\text{m}^2$ のビームを試料に照射した。ピクセルサイズ $1\mu\text{m}^2$ 、計測時間: 0.1秒/ピクセルの条件で2次元スキャンしたところ、図3 (b) のように楕円状の曲面を有し縞状の濃淡を持つ、非常に特徴的な集積状態を示していることが明らかとなった。図3 (b) 中のP1で示したヒ素の高集積部においてXRDパターンを測定した (図3 (c))。回折ピークはストレング石 ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) に帰属することができた。以上の結果から、鉄堆積岩中においてヒ素はリン酸塩鉱物中に取り込まれることにより固定され、水中への溶出が抑止されていることがわかった。

#### 参考文献

- [1] S. Endo, Y. Terada, Y. Kato and I. Nakai : Environ. Sci. Technol., **42** (2008) 7152.

利用研究促進部門  
分光物性Iグループ  
寺田 靖子