

走査型透過軟 X 線顕微鏡を用いた地球惑星試料の微小領域有機化学 Organic chemistry within submicron regions of Earth and planetary materials using Scanning Transmission X-ray Microscopy

藪田 ひかる^{1*}

YABUTA, Hikaru^{1*}

¹ 大阪大学理学研究科

¹Department of Earth and Space Science, Osaka University

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 (Kilcoyne et al. 2003)。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トームで約 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の 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、彗星塵の初期分析の一環として種々の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 (Sandford et al. 2006; Cody et al. 2008)。その他、生物地球化学分野では、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 (Toner et al. 2009) や、38 億年以上前の縞状鉄鉱床に含まれる結晶性に乏しい炭素物質の STXM 分析 (Papineau et al. 2011) などの研究が行われている。さらに最近では、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ることで、試料中で特に着目すべき微小領域の分子組成、同位体比、形態の関係を明らかにすることができるようになった (Yabuta et al. 2012, JPGU abstract)。また、STXM による角度走査ナノト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 (Hitchcock et al. 2008)。このように、高い空間分解能を備え、試料の抽出・分離など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・多様性を明らかにする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

- Cody, G. D. (2008) Meteor. Planet. Sci. 43, 353-365.
Hitchcock et al. (2008) Appl. Phys. A. 92, 447-452.
Kilcoyne, A. L. D. et al. (2003) J. Synchrotron. Rad. 10, 125-136.
Sandford, S. A. (2006) Science 314, 1720-1724.
Toner et al. (2009) Nature Geoscience 2, 197-201.
Papineau et al. (2011) Nature Geoscience 4, 376-379.
Yabuta et al. (2012) JPGU2012, abstract.

キーワード: 走査型透過 X 線顕微鏡, X 線吸収端近傍構造, 軟 X 線, 有機物, 局所分析, 空間分解能

Keywords: Scanning Transmission X-ray Microscopy, X-ray Absorption Near Edge Structure, soft X-ray, organic matter, Advanced Light Source, high spatial resolution