

(様式第4号)

実施課題名※

ポリキャピラリー集光レンズを導入した含水試料用システムの性能評価と含水性高機能材料の状態分析とその応用

English

Evaluation of hydrated sample measurement system with polycapillary focusing lens and its characterization and application of highly functional hydrated materials

著者氏名

栗崎 敏、三木祐典、南 慧多、横山尚平、國分伸一郎、岩瀬元希、脇田久伸

English

Tsutomu Kurisaki, Yusuke Miki, Keita Minami, Syohei Yokoyama, Shinichiro Kokubu,
Motoki Iwase, Hisanobu Wakita

著者所属

福岡大学理学部化学科

English

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

我々はこれまで生体試料用溶液セルシステムの開発を行ってきた。そこで今回、このセルにポリキャピラリー集光レンズを導入し、塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム水溶液中の Na および Mg K XANES スペクトルの測定を行った。

(English)

We have designed and developed our original biomaterial measurement system for the ultra soft X-ray spectrometer. We introduced a polycapillary focusing lens into this system. We connected our measurement system to the beam line BL12 at Kyushu Synchrotron Light Research Center established Saga Prefecture. We measured Na-K and Mg K XANES spectra of a various standard samples in aqueous solution.

2. 背景と研究目的：

含水試料内の軽元素の電子構造を明らかにすることは含水試料の状態解明や含水材料の開発を行う上で非常に重要である。しかしながら、通常含水試料中の軽元素の XANES スペクトル測定を大気下で測定することは非常に困難であり、報告例はほとんどない。また、含水試料の物理的・化学的条件を容易に変化させるためには大気圧下で測定することが望まれる。これまで、我々は試料セル周りに 7 軸の稼働部位を有し、イメージング測定にも対応可能な新規溶液セルの開発を行い、この溶液セルを用いた実験を貴施設 BL-12 において行った。その結果 5M~1M の濃度の塩化ナトリウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液 Na-K および Mg-K XANES スペクトルについて測定に成功した(主要論文リスト 9)。この結果本装置の濃度下限は現状で約 1mol/dm³ であり、高機能性含水試料中の軽元素を測定するにはもう一桁以上の低い濃度の溶液測定が可能となる装置開発が必要である。本装置は BL-12 の XPS/XAFS チャンバーの後部に設置するため入射 X 線が発散しており、また本装置は内径 0.8mm のコリメータを使用しているため、測定試料には発散した入射 X 線の 1 部しか照射されていない。そこで本研究ではコリメータ部分にポリキャピラリー集光レンズを取り付け、入射 X 線を集光することで試料に照射される X 線を増やし測定濃度下限に及ぼすポリキャピラリー集光レンズの効果につ

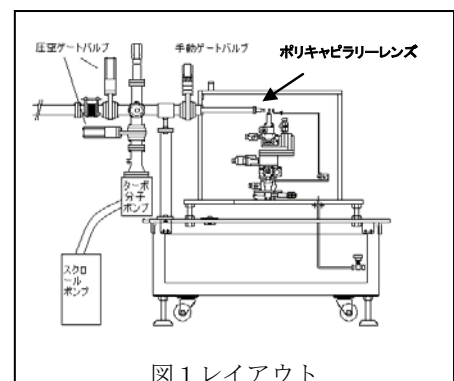
いて検証する。さらに、本装置を用いて含水機能性材料の評価を行い、先端産業の基盤技術高度化に資する。

本研究のねらいは、高輝度 SX 光を用いて含水試料中の軽元素の XANES スペクトルを高感度・高分解能で測定する試料測定システムを開発することである。本システムは常圧下での測定であるため、測定者は試料近くで in-situ 観測することが可能である。本システムは 7 軸の稼働部位を有し試料を垂直にも水平にも設置可能であるため、含水試料の測定を容易にするばかりでなく様々な条件下の実験を容易にする。またポリキャピラリー集光レンズを導入することでマイクロオーダーの入射 X 線を得ることが可能になり含水試料のイメージングにも応用が可能となる。

本研究の目的は、まず開発した溶液セルにポリキャピラリー集光レンズを導入してその性能評価を行うことである。その方法として、試料は濃度の違う数種類の Na や Mg の水溶液について XANES スペクトル測定を行う。その後、今回測定した結果と以前の測定で得られた集光前の結果とを比較し現在の性能評価を行い、溶液セルシステムへのポリキャピラリー集光レンズの導入効果について明らかにする。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

本実験では、固体や水溶液中の軽元素の XANES スペクトル測定を行う。測定試料はナトリウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムを含む化合物の粉末および水溶液ならびにいくつかの実試料を用いる。測定に使用する設備は SAGA-LS BL-12 のビームライン後方に設置した溶液セルシステムを用いる。以前の測定で我々が設計した溶液セルシステムを用いて塩化ナトリウムと塩化マグネシウム水溶液の XANES スペクトル測定を行い、現段階での測定濃度下限が約 1mol/dm 程度であることが明らかとなった。そこで今回は、「より低濃度試料の測定を可能にすること」を目標として、本装置のコリメータ付近に XPS/XAFS チャンバー以降における拡散した SX 光を再集光し、より多くの光 (より強い強度の光) ・より焦点の小さな光を利用するために XOS 社製のポリキャピラリーを購入し、本装置への組み込みを行う。



簡単な実験レイアウトを図に示す。概要としては、ビームラインと接続し数個の圧空ゲートバルブを伴ったステンレス管を経由しコリメータ先端に取り付ける SiN 薄膜によって真空と大気を隔てており、得られる X 線を用いて XAFS 測定を行う。

この溶液セルは差動排気装置を用いてビームラインと接続されており真空度が悪くなった場合インターロックにより圧空ゲートバルブが自動的に閉じるようになっている。含水試料の測定は、溶液セルを用いて He 雰囲気下で、飽和濃度から適宜薄めた濃度で行う。測定中は試料周りをヘリウムで置換し、検出器として Si フォトダイオードを用いる。また、比較のために粉末試料の測定も行う。粉末試料のサンプリングは、カーボンテープに塗りつけて行う。測定は蛍光 X 線収量法により Na K(1070eV)、Mg K(1303eV)吸収端について行う。

4. 実験結果と考察

これまで測定を行っていた溶液セルはビームラインの構成やコリメータの構造上入射 X 線の大部分をカットしている。そのため、使用する入射 X 線の強度が非常に弱くなっていると考えられる。

そこでコリメータ部にポリキャピラリー集光レンズ (XOS 社製) を導入し入射 X 線の強度を増加させることを試みた。その結果、窒化ケイ素窓から約 5mm の位置に Si フォトダイオードを置き 1000eV で電流値を測定したところ約 5 倍程度の増加が観測された。そこで、1.0, 2.5, 5.0M 塩化ナトリウム水溶液の Na-K XANES スペクトル測定を行った。図 2 に測定の結果得られた実測スペクトルを示す。2.5M と 5.0M の実測スペクトルはほぼ同様のスペクトル形状を示しており 1.0M の実測スペクトルはピークが 3 本観測され、ポリキャピラリー集光レンズを組み込む前の結果と同様の傾向を示している。次に、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルの存在比が 0.5:0.5 および 0.1:0.9 の混合スペクトルと実測スペクトルとの比較を行った。今回ポリキャピラリー集光レンズを使用し測定した 2.5M の実測スペクトルはポリキャピラリー集光レンズを使用しないで測定した実測スペクトルより理論スペクトルと良く一致している。この結果は、ポリキャピラリー集光レンズを組み込むことで X 線強度が上がり良好なスペクトルを得ることが可能になったとためであると考えられる。

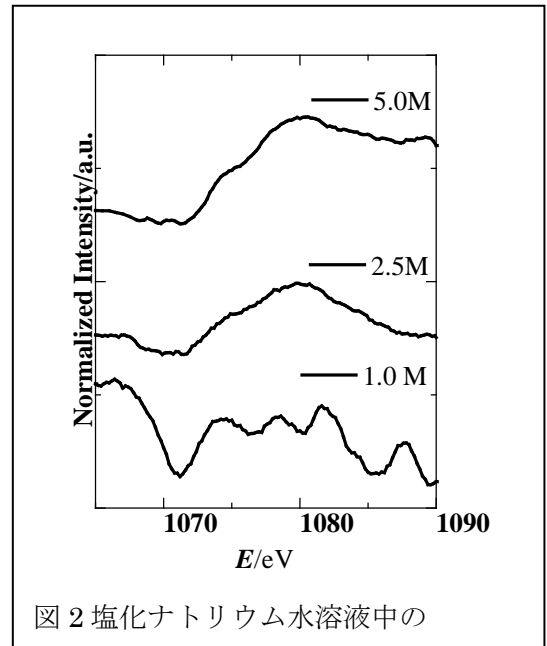


図 2 塩化ナトリウム水溶液中の

5. 今後の課題：

ポリキャピラリー集光レンズを生体試料用溶液セルシステムに導入することで入射 X 線の強度が 5 倍程度強くなり、5~1M の濃度で良好なスペクトルを得ることができた。しかし、当初予定していたほど入射 X 線の強度が強くならず 1M 以下の濃度では Na-K XANES スペクトル測定が測定できなかった。これは、光軸調整がまだ不十分なためと考えられる。そこで今後は、光軸調整を十分に行い 1M 以下の塩化ナトリウム水溶液の Na-K XANES スペクトル測定を行なう予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

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設計。開発・性能評価、栗崎 敏、迫川泰幸、松尾修司、脇田久伸、X 線分析の進歩、**41**、165-170 (2010)

7. 参考文献

- 1) 新しく開発した液体セルシステムによる軽金属塩水溶液の軟 X 線吸収分光測定、松尾修司、栗崎 敏、P. Nachimuthu、R.C.C. Perera、脇田久伸、X 線分析の進歩、**34**、115-123 (2003)

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

・ XANES スペクトル

X 線吸収スペクトルの吸収端と呼ばれる急激な立ち上がり前後の部分である。このスペクトルは内殻準位から空軌道などへの遷移に対応した空状態の密度変化を反映している。