



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：100331AS(III)

(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(III)

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(5.0M~0.5M)および塩化マグネシウム(5.0M~0.1M)水溶液中のNaおよびMg K XANESスペクトルの測定を行った。また、生体試料として固体状態のクロロフィル中の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 and in solid and Mg-K XANES spectra of a powdered chlorophyll.

2. 背景と研究目的：

生体試料などの含水試料中の軽元素の電子構造を明らかにすることはその試料の状態や機能解明を行う上で非常に重要である。しかしながら、軽元素のXANESスペクトル測定は一般に高真空下で行うため、含水試料中の軽元素を大気圧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ている。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九州シンクロトロン研究センター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と塩化マグネシウム水溶液のNa-KおよびMg-K XANESスペクトルについて測定に成功した。しかし、この装置を用いた場合の濃度下限は現状で約1Mであり、生体試料などの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な溶液セルが必要である。本研究で用いた装置はBL-12のXPS/XAFSチャンバの最後部に設置するため入射X線が発散している。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ため、当初予定して

いた性能より低くなっていると考えられる。そこで今回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を現在より一桁以上下げを試みた。

本研究の目的は、既存の溶液セルにポリキャピラリー集光レンズを導入し、その性能評価を行うことである。その方法として、試料は種々の濃度の 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やマグネシウムなどの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 1M 程度であることが明らかとなっている。そこ

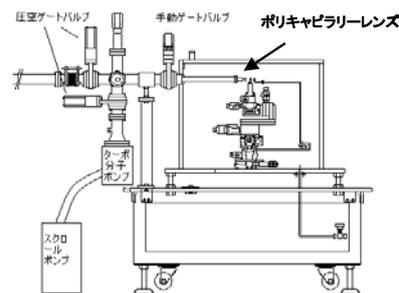


図1 レイアウト

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 チャンバー以降で拡散した入射 X 線を再集光し、より多くの光 (より強い強度の光) と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集光レンズを購入し、本装置への組み込みを行う。

簡単な実験レイアウトを図 1 に示す。概要としては、本装置をビームラインの最後部に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た SiN 薄膜によって真空と大気を隔てており、本装置で得られた X 線を用いて XANES 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

今回入射 X 線の強度を増加させるためにコリメータ部にポリキャピラリー集光レンズ(XOS 社製)を導入する改良を本装置に対して行った。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 X 線強度の増加が観測された。そこで、0.5M から 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。比較として以前ポリキャピラリー集光レンズを導入する前に測定した結果をあわせて示す。ポリキャピラリー集光レンズを導入する前(図 2(a))では 1.0M 以下の濃度ではほとんどピークが観測されなかった。一方、今回ポリキャピラリー集光レンズを導入した場合、1.0M 以下の濃度でも十分に S/N 比の良いスペクトルが得られた。今回の結果から、5.0M

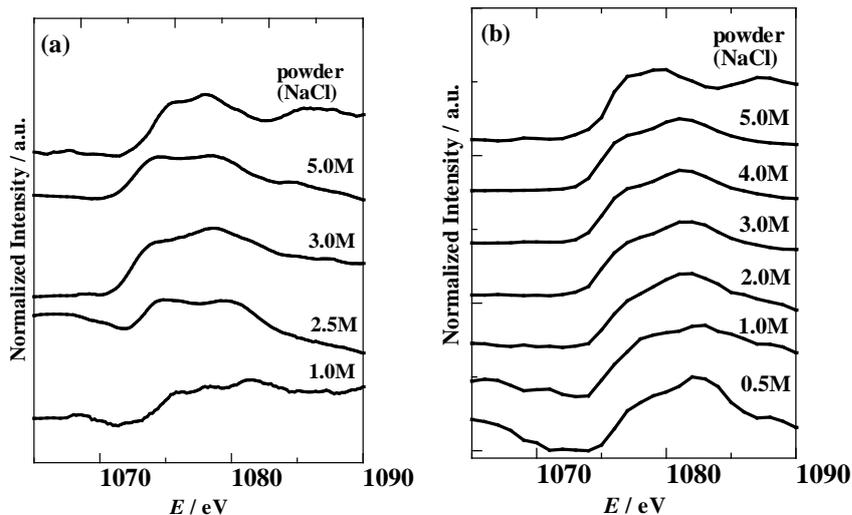


図2 塩化ナトリウム水溶液中の Na-K XANES スペクトル (a):ポリキャピラリー集光レンズ導入前,(b): ポリキャピラリー集光レンズ導入後

場合より一桁ほど低い濃度で良好な実測スペクトルを得ることが可能であることが示された。

同様に 0.1M から 5.0M 塩化マグネシウム水溶液の Mg-K XANES スペクトル測定を行った結果、0.1M の濃度まで良好な実測スペクトルが得られ、この濃度範囲ではスペクトルの形状に変化は観測されなかった。また生体試料としてクロロフィルを用い Mg-K XANES スペクトル測定を行った。比較として 5.0M 塩化マグネシウム水溶液の結果を図 3 に示す。クロロフィル中のマグネシウムのスペクトルは水溶液中のマグネシウムのスペクトルとピーク位置およびその形状が異なっている。この結果から、クロロフィル中のマグネシウムイオンは水溶液中のマグネシウムと異なった配位環境や電子状態で存在していることが示された。

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、5M~0.1M の濃度で良好なスペクトルを得ることができた。しかし、今回は測定中に検出器が故障し塩化ナトリウム水溶液で 0.5M 以下の濃度で測定が行えなかった。そこで今後は、検出器の修理および光学調整

をさらに厳密に行い入射 X 線の強度をさらに高くし、試料周りに導入するヘリウム量の最適化を行い 0.5M 以下の濃度の実測スペクトルの測定にトライする予定である。

から 2.0M 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、また、1.0M と 0.5M の実測スペクトルは 5.0M から 2.0M で測定された実測スペクトルとピーク形状が異なっていることが示された。今回ポリキャピラリー集光レンズを導入した結果、ポリキャピラリー集光レンズを使用しない

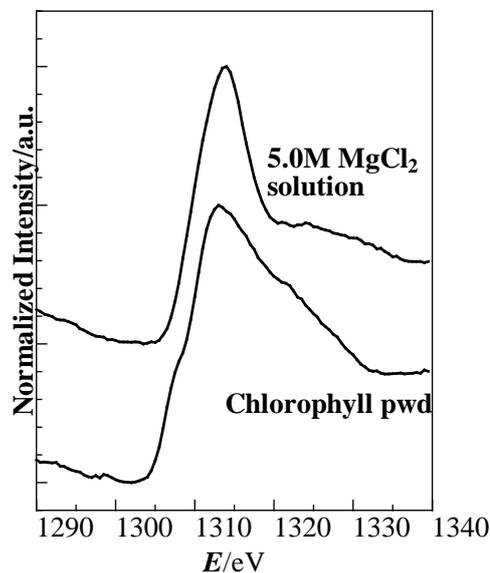


図3 クロロフィルおよび塩化マグネシウム水溶液中の Mg-K XANES スペクトル

6. 論文発表状況・特許状況

1)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)

2)軟X線吸収分光法による固体および溶液中の軽元素の状態分析

栗崎 敏、三木祐典、南 慧多、横山尚平、國分伸一郎、岩瀬元希、迫川泰幸、

松尾修司*、脇田久伸

X線分析の進歩、**42**、281-290 (2011)

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。