

# 先端的X線分析手法による革新的物質情報の抽出

東京理科大学グリーン光科学技術研究センター・理学部応用化学科 中井研究室

当研究室では、環境試料、機能性材料、文化財などの様々な試料を対象として、X線を用いる新しい先端的分析手法の開発と応用を行っている。以下に我々が得意とする代表的な4手法についてa)装置の写真、b)簡単な原理図と原理説明、c)何がわかるか、d)具体的な特徴のわかる応用例を示す。いずれもきわめて実用性の高い手法であり、従来法では得られなかった革新的情報を取得できることから、様々な新しい分野への応用が期待される。

## A) 放射光マイクロビームX線分析 ( $\mu$ -XRF, $\mu$ -XAFS, $\mu$ -XRD)

期待される応用分野：生体試料の細胞レベル分析 (医学、生物学)、超微細デバイスの評価、特性化、環境試料の非破壊分析、鑑識科学



測定システムの一例 (Spring-8, BL37XU)

### 特徴

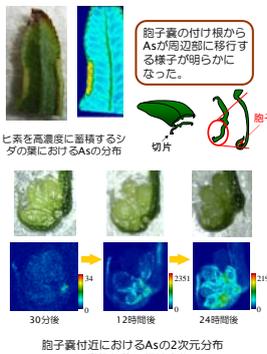
集光素子 (K-Bミラー、FZP) で成形された1ミクロン程度の放射光マイクロビームをX線分析 (蛍光X線分析、X線吸収微細構造 (XAFS) 解析、X線回折測定) に利用します。

1ミクロンの空間分解能で、物質の組成・元素の化学状態、結晶構造を調べることができます。

測定雰囲気も自由に変わるので、様々な系に対応ができます。

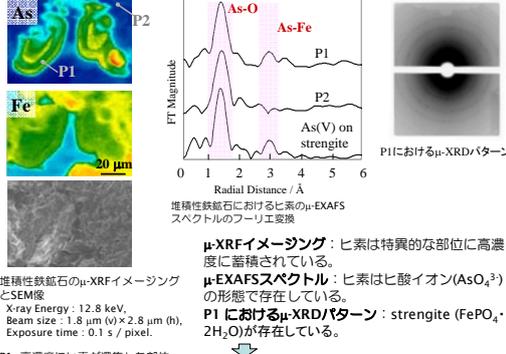
上記の手法を組み合わせることで、組織構造を保持したまま、直接的な物質のキャラクタリゼーションが可能になります。

### 研究例1 植物における重金属蓄積機構の解明



研究例1 植物における重金属蓄積機構の解明

### 研究例2 堆積性鉄鉱石におけるヒ素蓄積機構の解明

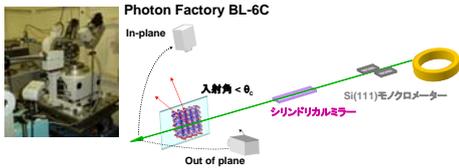


研究例2 堆積性鉄鉱石におけるヒ素蓄積機構の解明

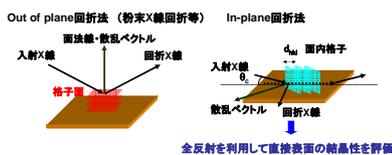
## B) 放射光 In plane-回折-全反射偏光蛍光XAFS

期待される応用分野：薄膜材料、機能性材料、表面加工試料

### 1. 放射光in-plane回折法



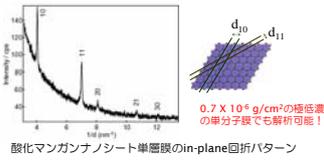
### 原理



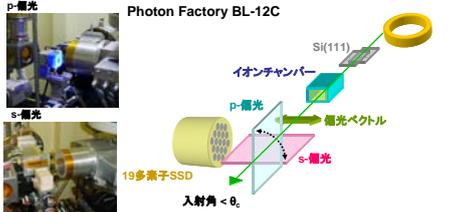
### 特徴

1. ナノレベルの薄膜の結晶相を解析できる
2. 全反射を利用して表面の構造の情報を選択的に得られる
3. 配向性が評価できる (エピタキシャルの解析など)
4. 表面反応のin-situ解析

### 応用展開 (表面物質ナノシートを例として)



### 2. 偏光依存全反射蛍光XAFS法



### EXAFSの公式

$$\chi(k) = \sum \chi_i(k)$$

$$\chi_i(k) = A_i(k) \cdot \sin(2kR_i + \delta_i(k))$$

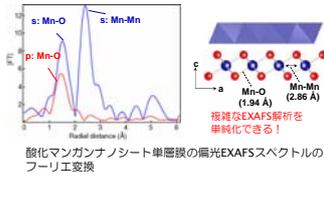
$$A_i(k) = N_i \cdot |F(k, r_{ij})| \exp(-2(\delta^2 k^2 + R_i/\lambda)) / kR_i^2$$

$$N_i = 3 \sum \cos^2 \theta_{ij}$$

N: Coordination number  
F: Backscattering amplitude function  
N: Wavenumber  
R: Interatomic distance

$\theta_{ij}$ : Mean free path  
 $\delta_i(k)$ : Phase shift  
N: Effective coordination number  
 $\theta$ : Angle between polarization vector and direction of scattering atom

1. 結晶・非晶問わずナノレベルの薄膜の化学状態・局所構造を解析できる (貴金属担持型触媒等の結合状態の解析など)
2. 偏光特性を利用して選択的に構造の情報を得ることができる
3. 表面反応のin-situ解析



## C) フィールド分析：ポータブルX線分析 (XRFとXRD)

期待される応用分野：美術考古学試料の分析、鉱産物取引、土壤汚染対策法関連分析、環境汚染物質評価、鑑識

### ポータブル蛍光X線分析装置

OURSTEX社と共同で開発。2006年度には、世界初の軽元素測定可能なポータブルXRFを開発した。

### 原理・特徴

蛍光X線のエネルギーと強度から、試料の組成を調べることが可能な装置です。非破壊で、軽元素まで高感度測定可能であり、遺跡発掘現場などでのin-situ分析に活躍しています。

### 応用例

エジプトのアブシール南丘遺跡では、最古級の透明ガラスビーズの分析を行いました。日本では、唐招提寺の国宝 (白瑞瑠璃舍利壺) をはじめ、美術館所蔵資料などの分析も行っています。

### ポータブルX線回折計

本装置のプロトタイプとなる装置は、大阪電気通信大学と共同研究で考古試料への応用を目指して開発しました。

### 原理・特徴

管球と検出器をスキャンすると、以下のBraggの式を満たす角度で強め合った、結晶物質に固有の回折パターンが得られます。

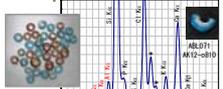
$$\text{Braggの式: } n\lambda = 2d \sin \theta$$

### 応用例

エジプトのアブシール南丘遺跡での土器顔料や、シナイ半島ララ遺跡での陶器の種別などを中心に分析を行っています。非破壊なので、壁画などの分析も可能です。



ポータブルXRFを用いてガラス製の骨壺を分析 (クロアチア)



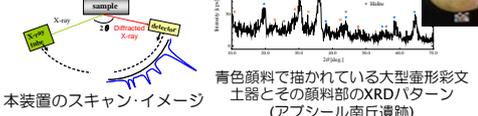
エジプト出土のガラスビーズのXRFスペクトル



唐招提寺における国宝の分析風景



ポータブルX線回折計



青色顔料で描かれている大型壁画彩文土器とその顔料部のXRDパターン (アブシール南丘遺跡)

## D) 革新的次世代X線検出器 (TES) を用いるSEM-EDS分析\*

期待される応用分野：ナノマテリアル、半導体材料、大気粉塵、生物試料、医学試料

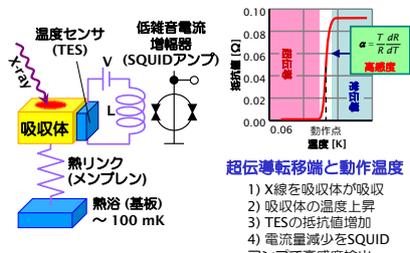
\* NEDOのプロジェクトとして理科大学, SII-NT(株), 物材機構, 名城大で共同開発中。

TESとはTransition Edge Sensor (超伝導転移端温度計) の略称で、X線入射に伴う極微小な温度変化を超伝導転移端内の大きな抵抗変化に変換し、電気ノイズとして取り出す高エネルギー分解能のX線検出器です。従来のSSDで得られるEDSスペクトルでは軽元素のK線と重元素のL線、M線が数keV以下の領域に重畳してあり、重元素の分析ができませぬ。

そこでエネルギー分解能が良いTES型マイクロコロリメーターX線検出器を用いれば、ピークを分離して検出することができます。さらにSEMによる高分解能像観察が可能なので低加速電圧下でもホウ素以上の全元素が分析でき、ナノマテリアルの分析など電子顕微鏡による組成分析の新しい世界を開くことができます。

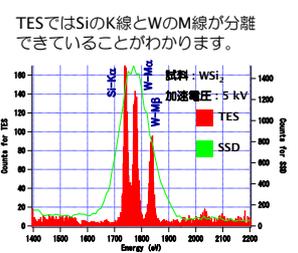


開発したSEM-TES-EDS装置とTES概略図

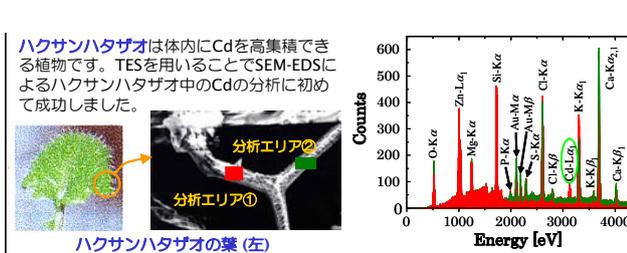


### 超伝導転移端と動作温度

- 1) X線を吸収体が吸収
- 2) 吸収体の温度上昇
- 3) TESの抵抗値増加
- 4) 電流量減少をSQUIDアンプで高感度検出



SSDとのスペクトル比較



ハクサンハタザオの葉 (左) トライコームのSEM像と分析点 (右)

2分析点 (赤線) のスペクトルの比較