

# 軟 X 線領域における大気圧条件 XAFS システム

八木伸也 名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 〒464-8603 愛知県名古屋千種区不老町

**要旨** 固体表面における分子の吸着のふるまいに関する研究は触媒及び表面反応の分野で興味を持たれている。液体状態や油質な試料の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定にとって、軟 X 線エネルギー領域においては多くの測定上の困難な点がある。本稿では、筆者が広島大学の放射光科学研究センターの軟 X 線分光ライン (BL-3) に作製した、He パス及び Be 透過窓を用いた高スループットな XAFS 測定システムについて報告する。

## 1. はじめに

ここ数十年間における真空技術の進歩は目を見張るものがある。放射光の発生およびその利用に関する多くの技術も、この真空技術の上に成り立っているといても過言ではないだろう。これまで軟 X 線領域の X 線を利用した実験は「超高真空条件下 (約 $10^{-8}$  Pa)」で行うことが大前提のように考えられてきたが、適当な装置の導入や工夫をすることで試料および検出器周りの真空度を大気圧条件 (約 $10^5$  Pa) にして XAFS (X 線吸収微細構造) 測定を行うことが可能である。

ちょうど 9 年前に広島大学に設置が決まった小型放射光源 HiSOR に、電子蓄積リングの設置場所と放射光実験ホールの大きさの要請から、発光点からわずか 9 m の場所に軟 X 線領域の放射光が集光するように設計した「軟 X 線二結晶分光ライン (BL-3, BL-11)」の立上げ・調整がほぼ終了し、BL-3 の末端部分に設置された「表面 XAFS 測定装置」を使った遷移金属や半導体表面に吸着した有機分子の構造に関する研究が始まったのは、1999 年の夏であった。少々昔の写真であるが、Fig. 1 は 2001 年 12 月における HiSOR の実験ホール全景を撮影した写真である。本稿で紹介しているビームライン BL-3 は、写真の左奥側に矢印で示されている。ちょうど夜間での撮影のため、スケラとしての人物が写り込んでおらず、ビームライン末端装置部における実験スペースを想像するのが困難であるが、大まかには分子科学研究所の UVSOR 程度の空間が確保されているとお考え頂きたい。よって、新たな測定システムなどを導入する場合には、限られた空間での装置の配置や作業効率などを考えた上で設計条件を立てる必要が出てくる。これは場合によっては、ちょっとしたジグソーパズルに似た感覚になることがある。後で説明する本測定システムについては、既存の実験装置の後部に「タンデム配置」で接続するため、ありあわせの六方クロスやニップルなどの真空パーツでは設置が困難な場所が発生

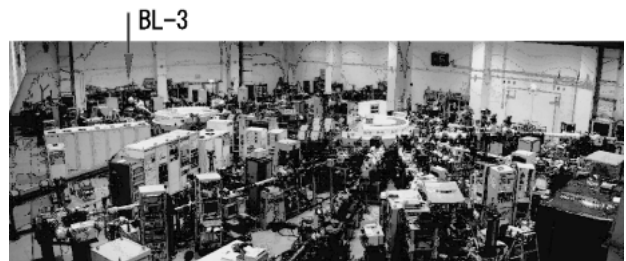


Fig. 1 Photographic view of the HiSOR storage ring, beamlines and measurement stations (Dec. 2001).

し、場所によっては 1 mm 単位での設計を強いられた。

BL-3 は Fig. 2 に示すように、前置鏡に Pt をコーティングした擬似トロイダルミラーを用い、入射角 1 度、出射角 2 度でおよそ 4 keV 以上の光をカットしている。そして、分光結晶には InSb(111) 結晶を使い硫黄原子の K 吸収端 (約 2470 eV) 付近で、電離ガスフロータイプの比例計数管を用いた単層以下 (submonolayer) の分子吸着系 XAFS 測定で、約 0.1 ML 程度の吸着分子からの特性 X 線を検出することが可能である。しかしながら、我々が行ってきたこれまでの分子吸着系における研究では、単結晶遷移金属表面を極限まで清浄化し、表面原子層の並びを秩序化したものを使用した、いわゆる「身の回りの自然には存在し難い表面」を対象としてきた。

ちょうど筆者が広島大学から名古屋大学へ移動する前年の 1999 年に、これまであまり研究されていない「固体表面-液体試料」の界面における分子吸着構造について、特に生体内環境下において、生体分子がインプラントなどの金属表面に吸着した場合の界面反応に興味を持つようになり、何とかして軟 X 線領域でこの興味対象を調べることができないかと考えつつも、適当な策が無く、生体分子が溶けている水溶液中で遷移金属表面をヤスリで引っかき、ヘリウムガス中で乾燥させた試料をベーキング無しで高真空状態まで排気可能なチャンバ内にセットした後に

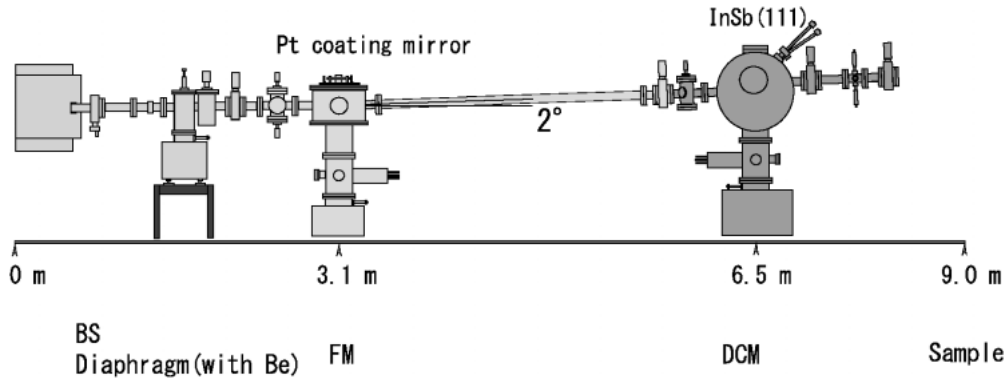


Fig. 2 Schematic layout of the soft X-ray double crystal monochromator beamline (BL-3).

XAFS 測定を行っていたころ、2001年の放射光学会で運命の瞬間が訪れたわけである。それは、筆者が学生時代にお世話になった KEK-PF の野村昌治教授である。筆者が当時着手し始めた「生体アミノ酸の遷移金属表面への吸着に関する研究」についてのポスター発表を行っている時に議論していただいたが、前述の事について試料準備や測定上の困難な点についてお話したところ、簡単に一言「He パスを組んだら少々濡れていても良いのでは？」とのご意見を頂いた。まさに電気が走った瞬間であった。

本稿の内容には、これまでに前述の野村昌治教授や KEK-PF の北島義典助手らによって解説されたものがあるが、小型放射光源と産業利用の連携または“ちょっと XAFS 測定を行ってみたい”という新規ユーザの開拓には十分なパフォーマンスを発揮すると考えているため、この場をお借りしてシステムの概要と測定例についてまとめさせていただく。

## 2. 大気圧条件 XAFS 測定システム

大そうな名前のように感じられるかもしれないが、システムは単に試料周りの雰囲気が大気圧 +  $\alpha$  (一定量のヘリウムガスをフローさせるため大気圧よりも若干高圧となっている) のヘリウムガスで満たし、その試料に軟 X 線を照射し、試料表面から放出される特性 X 線を電離ガスフロータイプの比例計数管を用いて検出するものである。Fig. 3 に本システムの概形図と Fig. 4 に実際の写真を示す。ビームライン末端の実験装置は超高真空条件下であり、本システムは大気圧条件下である。この約13桁もの真空度を分けるのは、わずか厚さ20  $\mu\text{m}$  のベリリウム薄膜である。このベリリウム薄膜を、O-ring と金属製の押さえ板で固定することにより、驚くべき真空度の差を作ることが可能である。

固体試料は、Fig. 5 に示すようなホルダを直線導入器の先端に取り付け、その“はしご状の試料ホルダ”の上に導電性テープを用いて固定する。Fig. 5 には、2つの触媒

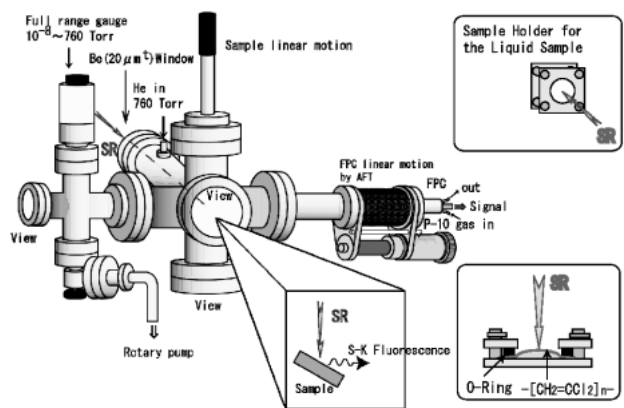


Fig. 3 Schematic view of the XAFS measurement system in atmospheric pressure condition and the sample holder design for liquid specimen.

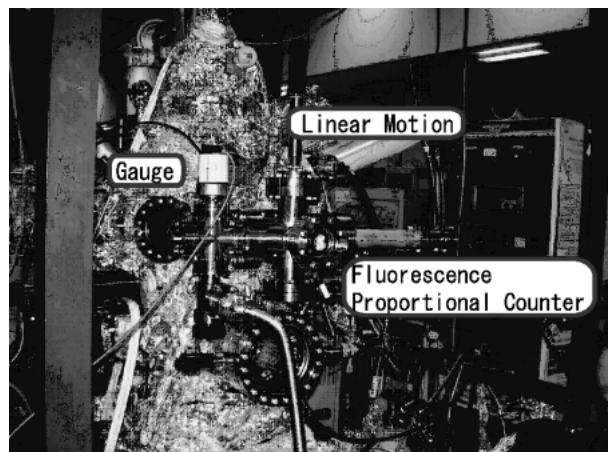


Fig. 4 Photographic view of the XAFS measurement system in atmospheric pressure condition at the end station of the BL-3.

粉末試料が取り付けられている様子が示されている。液体試料は、Fig. 3, Fig. 6 にあるような試料ホルダを用いる。その場合後で述べるが、X 線の透過率については同じ厚さの場合、カプトン膜 (Polyimide) の方がポリ塩化ビニ

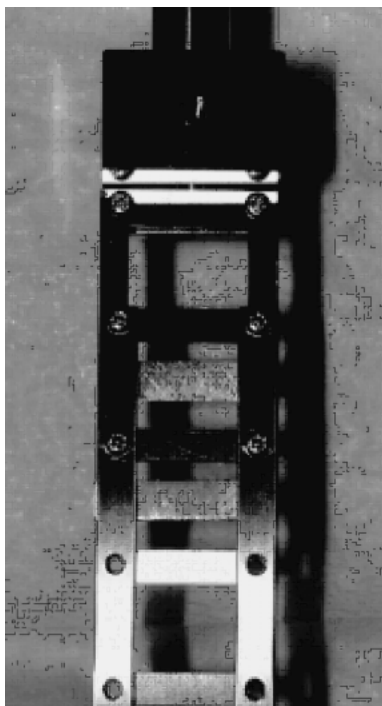


Fig. 5 Sample holder and catalytic powder samples.



Fig. 6 Sample holder for the liquid specimen with using PVDC membrane.

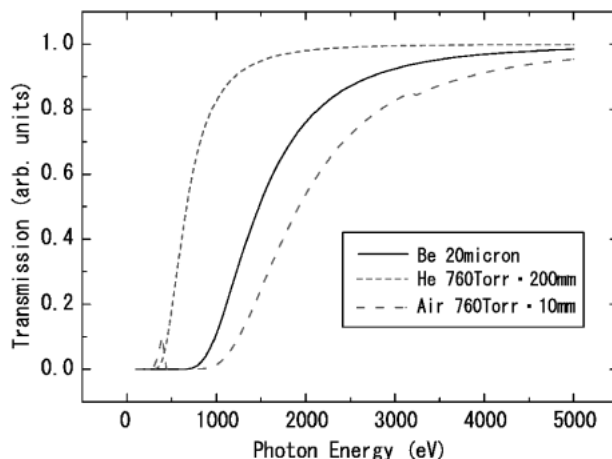


Fig. 7 Transmission curves for Be window (20 micron), He path (760 Torr, 200 mm length) and Air path (760 Torr, 10 mm length) in the photon energy range of 0–5000 eV.

リデン (PVDC) よりも多少良い値を持っているが、O-ring を用いて溶液をシールするにはカプトン膜を用いるよりも、ポリ塩化ビニリデンを用いる方が液体試料のシーリング状態も良かった。余談ではあるがポリ塩化ビニリデンは、各ご家庭で使用している「サララップ」である。しかしながら、最近では引き裂きなどに対する強度を増すために二重になっている商品が出回っているため実験に使用する際には注意が必要である。知らずに使用している場合、光路の往復でかなりの減弱が生じる。見分け方はいたって簡単、パッケージの説明書きに“二重”と書いて無ければ問題無しである。市販品の場合は、約11  $\mu\text{m}$  の厚さである。

### 3. X線の透過率について

物質中の X 線の透過率については、B. L. Henke らによる論文<sup>1)</sup>が参考になるだろうが、最近のインターネットを活用したホームページがあるので、そちらを紹介したい。URL は、「[http://www-cxro.lbl.gov/optical\\_constants/](http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/)」である。ここの「X-ray transmission」の固体もしくは気体を選択して透過率の計算結果を容易に入手することができる。

Fig. 7 は、厚さ20  $\mu\text{m}$  の Be 薄膜、1 気圧・200 mm 長の He ガスそして1 気圧・10 mm 長の大気ガスに対する X 線の透過率についてまとめたものである。200 mm 長の He パスは、1000 eV 以上では、ほとんど減弱することなく透過することがわかる。厚さ20  $\mu\text{m}$  の Be 薄膜は、硫黄元素の K 吸収 (2470 eV 付近) では85%以上の透過率がある。軟 X 線領域の光は大気中では一気に減弱してしまうと考えている方も多いと思うが、この図から3000 eV 付近の X 線は、大気中でも10 mm 程度では20%しか減弱しないことがわかる。よって乱暴なセッティングの場合、

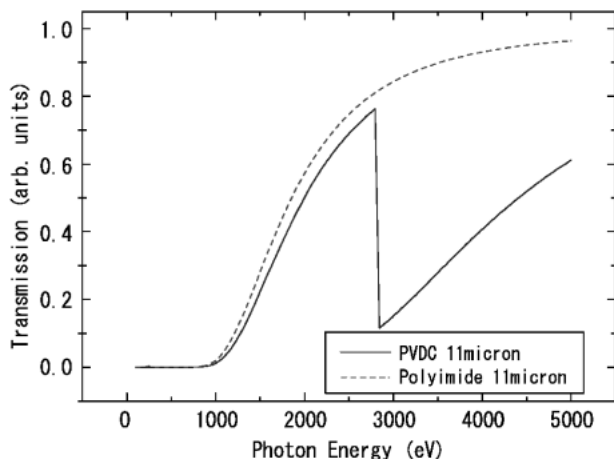


Fig. 8 Transmission curves for PVDC membrane (11 micron) and Polyimide membrane (11 micron) in the photon energy range of 0-5000 eV.

3000 eV 以上の X 線を用いた XAFS 測定や元素分析では、試料と検出器を大気中に配置したままでも実験が可能である。Fig. 7 に示されている大気のスpekトルに現れている 400 eV 近辺からの落ち込みは、大気主成分の窒素と酸素の吸収によるものであり、3200 eV 付近の落ち込みは、大気中にわずかに存在するアルゴンの吸収によるものである。このため、P-10電離ガス (Ar: 90%, CH<sub>4</sub>: 10%) を用いた比例計数管による計測を行う場合は、アルゴンの K 吸収端以上の測定が不可能である。

Fig. 8 は、ともに厚さ 11 μm の PVDC とカプトン膜に対する X 線の透過率についてまとめたものである。ともに硫黄の K 吸収端付近では、70% 近い透過率があることがわかるが、塩素の K 吸収端を測定する場合は、PVDC 自身に塩素元素が含まれているため使用できない。

#### 4. 実際の測定例

Fig. 9 は L-Cysteine の粉末、L-Cysteine 水溶液、L-Cysteine 水溶液中で表面を反応させたニッケル基板および銅基板に対して測定した硫黄 K 吸収端 NEXAFS をまとめたものである。Spekトルは全て edge-jump の値で規格化してある。L-Cysteine 粉末の 2472.8 eV にみられるピークは、硫黄の 1s から反結合性軌道 σ\*(S-C) への遷移に起因したものである。このピークが低いエネルギー側にシフトした場合、L-Cysteine 分子内の S-C 結合が定性的に伸びていることを意味していることから、L-Cysteine 水溶液の Spekトルにみられるピークのシフトは、分子内の S-C 結合が固体の状態から伸びていることが示唆できる。これは、水分子が L-Cysteine 分子まわりで何らかの化学結合をしていることを示しているためと考えられるが、残念なことにそれ以上の証拠となる結果は得られていない。ニッケルや銅基板表面に吸着した L-Cysteine 分子

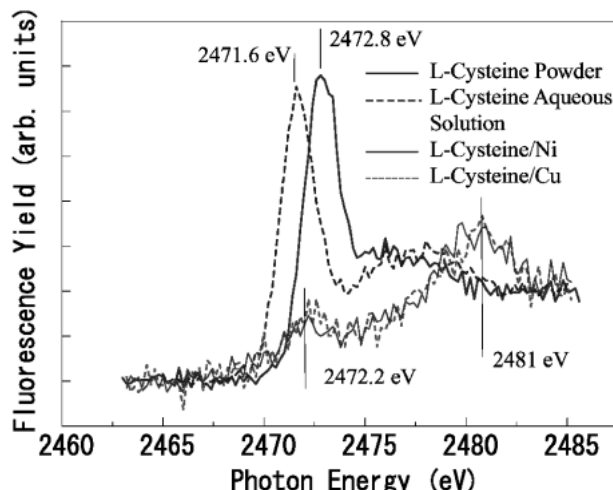


Fig. 9 Sulfur K-edge NEXAFS spectra for L-Cysteine powder, L-Cysteine aqueous solution, L-Cysteine/Ni and L-Cysteine/Cu samples.

の Spekトルは、ほとんど差が無く同様の結果が得られている。この Spekトルの 2472.2 eV にみられるピークは、これまでに得られている他のチオール分子が遷移金属表面に吸着した際の NEXAFS Spekトルと比較して、L-Cysteine 分子の S-H 結合が切れてチオレートの状態で基板表面に硫黄原子で吸着している状態を反映したものであると考えられる。さらに興味を引くピークが 2481 eV にみられる。ここでは示していないが、このピークは L-Cysteine 水溶液中で反応させた基板を He 雰囲気中で乾燥させた後に NEXAFS 測定を行った Spekトルでは完全に消失する。ピーク自体の位置を K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の粉末から得られた NEXAFS Spekトル (ピーク位置は 2481.7 eV) と比較すると、硫黄の酸化状態である SO<sub>4</sub> の化学状態に近いものと推測できる。しかしながら、乾燥後には消える現象を考慮すると水分子と硫黄原子間の化学反応というものは、それほど強くないことが考えられるが、定量性のある議論を行うにはまだ至っていない。

#### 5. 今後の展望

本稿で紹介した測定システムは、これといって目新しいものは無く、どこの放射光施設にもありそうなものである。しかしあえて紙面を割いて紹介したのは、その測定時の時手軽さ、試料の取扱いの簡単さ、試料交換の迅速さ、思い付き後の即効さ、そして初期ユーザに対する敷居の低さのためである。まだまだ多くのメリットが挙げられると思うが、先述した項目だけでも十分なパフォーマンスが見込めることがご想像できるであろう。少々私事になるが、現在 JST 成果活用プラザ広島 の “成果育成課題研究：谷口・マツダプロジェクト” で推進している研究課題について紹介させていただきたい。このプロジェクトは、放射光

を活用した新規自動車触媒の開発を見込んだ計測技術の開発も視野に入れており、本稿で紹介したシステムは簡単な変更で（試料ホルダの改良のみ）対応が可能となった。このシステムを活用することで、作製した試料やある条件下で処理した試料に対して取っかえ引っかえで XAFS 測定を実施することが可能であった。この事実は、ここ数年来の産官学連携研究課題推進事業に対しても明るいニュースといえよう。というのは、多くのユーザや新規のユーザ予備軍たる方たちが従来から抱えてきた“軟 X 線領域の XAFS には超高真空が必要”という既成概念が、もはやこの測定システムの活用によって取り払われると考えられるからである。さらに付け加えるならば、特定ガス雰囲気中や溶液中での反応実験における試料の化学状態変化をみることも、それほど大掛かりな仕掛けを必要とせず、非常に気軽に実験の計画から実施までをこなすことが可能であろう。

現時点で思うことは、放射光大国たる日本国の各放射光実験施設の中に、1 本以上の本測定システムの設置をお願いしたいところである。本測定システムのメリットについては既に述べているが、放射光施設を 3 つのカテゴリーに分けて本測定システムを活用した今後の展望について考えてみると、大型放射光施設では、基礎研究の学術利用から民間による応用研究さらには各団体間の連携研究事業をどんどん推進することが可能である。また大学所有の放射光施設では、学術的基礎研究から学部学生実験にまで十分対応でき、将来の我が国の放射光科学を引っ張っていく人材育成の一助になることができる。さらに、都道府県の管轄化にある放射光施設では、地域に密着した事業に柔軟に対応できる等の事例が挙げられるであろう。XAFS 測定を行う前に試料濃度や表面処理などの諸問題があるだろうが、“まずは測ってみる！”ということも重要な姿勢であるということを改めて考えさせてくれた本測定システムについてのお問合せは小職まで。

## 謝辞

本測定システムについてのアイディアをお教えいただいた野村昌治教授にこの場をお借りして感謝申し上げます。システムの設置にご協力いただいた広島大学放射光科学研究センターの方々、さらに設計及び設置・立上げに尽力してくれた名古屋大学大学院工学研究科・曾田研究室の学生諸君に感謝いたします。本測定システム開発には、文部科学省・科学研究費補助金（基盤研究 B15360358）と JST・成果活用プラザ広島（成果有成課題研究：谷口・マツダプロジェクト）の一部を援助していただきました。ここに感謝いたします。

## 参考文献

- 1) B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis: *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92*, Atomic Data and Nuclear Data Tables Vol. 54 (no. 2), 181-342 (July 1993).

## ● 著者紹介 ●



### 八木 伸也

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻・助教授

E-mail: s-yagi@nucl.nagoya-u.ac.jp

専門：放射光科学、表面物性、ナノ材料  
【略歴】

1995年に広島大学大学院理学研究科博士課程修了（理学博士）。分子科学研究所・IMS フェロー、広島大学理学部助手、同大学放射光科学研究センター助手を経て2000年より現職。これまで超高真空条件下での遷移金属単結晶清浄表面における含硫黄分子の吸着構造の研究を主とした研究テーマにしてきたが、1999年あたりからウェットな試料も対象にした研究にも触手を拡大中である。近年は生物・物理・化学の複合領域についても興味を持ち始めている。

# XAFS measurement system at atmospheric pressure in the soft X-ray region

**Shinya YAGI** Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603 Japan

**Abstract** The investigation about an adsorption behavior of a molecule on solid state surface has been interested in a catalytic and surface reaction fields. For X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) measurement of liquid or oily samples, there are many difficulties in the soft X-ray energy region. In this report I have constructed the high-throughput system for XAFS measurement with using He-path and Be window at soft X-ray beamline (BL-3) on Hiroshima Synchrotron Radiation Center (HSRC).