

# 気液界面の全反射 X 線吸収分光

谷田 肇 助高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町 1-1-1  
渡辺 巖 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻 〒590-0035 大阪府堺市大仙町 2-1

**要旨** 溶液表面を対象とする XAFS 測定法を新たに開発した。この新しい方法を、臭化アルキルアンモニウム、ステアリン酸亜鉛、亜鉛ポルフィリン、銅イミダゾールなどが溶液表面で作る単分子膜に適用した。その結果、例えば、臭化物イオンが溶液表面でアルキルアンモニウム単分子膜に脱水和して吸着していること、亜鉛イオンがステアリン酸の単分子膜に 4 配位構造を取って吸着した後、時間が経つにつれ、5 配位に変化していることなどが分かった。また、直線偏光のシンクロトロン放射光の偏光面を X 線移相子を用いて切り換えることにより、平面錯体である亜鉛ポルフィリン錯体の液面に対する配向や、イミダゾール単分子膜に吸着した銅イオンの配位の様子が明らかになった。

## 1. はじめに

全反射条件下で X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定すれば、表面構造解析を行うことができる。XAFS 法には、理想的な元素選択性があり、試料中の“注目する元素のみ”に関する局所的な構造情報、電子状態情報を得ることができる。また、試料形状を問わないという特長がある。したがって、わずかな量の注目する元素が他の元素からなる支持基盤上に存在する場合、in situ 解析するための非常に有力な方法となる。通常、薄膜試料等の“固い”表面についての研究が行われることが多いが、ここでは、水溶液表面という“柔らかい”表面に吸着しているイオン、錯体分子を対象とするために新しく開発した XAFS 法について紹介する。

溶液表面を対象とする XAFS 法については、外国においてもいくつかの報告例<sup>1-4)</sup>があるが、質の良いデータを報告しているとは言い難い。これは、“固い”表面を対象とする実験に比べて格段に実験が困難となり、種々の工夫が必要であることが原因である。我々のグループは、ここ 10 年に渡り、本法の開発を進めてきた。その結果、水溶液表面に吸着する特定の元素の濃度、溶媒和構造、あるいは平面錯体の吸着時の配向性など、これまで知る手段がなかったものの情報が容易に得られるようになった。これらの情報は洗剤などを応用例とするコロイド界面化学の基礎を固めるものであり、さらに機能性薄膜の作製に重用される Langmuir-Blodgett (LB) 膜の形成過程の理解に必須なものである。

この測定法は、気液界面の観測手段として、これまでにない特長を有している。

1. 気液界面に存在する化学種中の特定の元素のみを選択的に検出・定量できる。

2. その特定の元素の周囲構造、錯体ならば配位構造、単イオンであるなら溶媒和構造を解析できる。
3. 平面形状の金属錯体が気液界面に吸着しているならば、界面に対するその分子面の配向について容易に解析することができる。

1 の特長は振動分光や可視紫外分光測定法が分子、特に有機分子やその分子中の官能基を検出していることと比べて大きな違いであり、かつてなら放射性同位元素を使用しなければ入手不可能であった情報である。また上の特長はすべて、放射光から得られる極めて高輝度な X 線を使用することによって、初めて得られるようになったものである。

## 2. 溶液表面全反射 X 線吸収分光法

### 2.1 X 線領域での全反射法

XAFS で使用する X 線は、多くの場合、対象元素の K 殻吸収端のものである。エネルギーとして 10 keV 前後を使用することが多い。この硬エネルギー X 線は物質中での透過能が高いので、表面敏感な測定を行うには工夫が必要である。本方法では、水面にすれすれに入射させて X 線を全反射させることで表面敏感とする。水表面における X 線の全反射は、光が気相から液相へ向かう場合に起こり、その全反射臨界面角は、例えば 14 keV 付近では 2.5 mrad (=0.14°) 程度である。そのため、試料である溶液表面に照射する X 線ビームの縦幅を小さくする必要がある。また入射角度の広がり許されないので、平行性の高い光が必要である。

これらの理由から、使用する光は、(1)小さな断面形状のビームであり、(2)平行度が高く、(3)フォトン数の多いもの、すなわち、「高輝度」でなければならない。したがっ

て本実験には放射光が必須であり、それもベンディングマグネットを光源とするものよりもアンジュレータを光源とするものが望ましい。

可視紫外や赤外においても全反射法が表面敏感な方法として使用されるが、その観測厚さは分子層数で言うならかなりの層数がある。一方、極めて波長の短いX線領域で全反射条件下の実験を行うと、数nmの表面のみの観測となる。これはエバネッセント波の浸入深さが、用いる光の波長に比例するからである。

## 2.2 測定装置

Fig. 1はPF-BL7Cで行った全反射XAFS法実験の概略を説明するための模式図である<sup>5)</sup>。本実験で対象とする溶液の表面を傾けることは不可能である。従って、水面にX線を斜入射させるためには、水平に取り出されている放射光を傾げなければならない。そのためには、X線を二結晶分光器を通して単色化した後、ミラーで全反射させ、ほんの少し下方へ傾ける。この傾け角が水溶液表面に入射させるための角度となる。

本実験では、液面の高さの調節が非常に重要である。固体と違い、液体では蒸発や液温の変化によって液面高さが変化する。その変動を検出するため、Fig. 2のレーザーフォーカス変位計は液面の高さを0.2μmの精度で測定している。そして、その値が一定となるようにFig. 1のZステージを自動制御し、常に液面高さをX線ビームの位置に保持している。液面への入射角度はFig. 1の蛍光板をデジタルカメラで撮影して決定する。X線が液面で反射して蛍光板を光らせた位置と、液面を下げた時に直接蛍光板を光らせた位置の間隔から入射角度を計算する。

本実験は液面の揺れに非常に敏感であり、ノイズ信号は、もっぱらこの揺れによる。そのため、いかに除振を行うかが、本実験法の最大の課題である。Fig. 2の試料溶液が冷媒に浮かべた船の甲板に載っているのは、施設内で動く種々の機械の振動が原因と思われる床振動を遮断するためである。また、実験ステーションハッチ内の大型装置台そのものを空気バネ（バイクのタイヤ・チューブを利用した）に載せることも行っている。しかし、これらの工夫をもってしても、地震については、いかんともしい。TVモニターで蛍光板に映る水面からの反射光像を見ていると、水面での反射光が大きくゆらゆらと揺れる様が頻繁に観測される。これは、体感できないけれども遠方の地震によると考えられる。このような場合には、スペクトルデータはノイズだらけとなり、全く測定にならない。

水溶液表面で全反射するX線のエバネッセント波の液面下への浸入深さは、14 keV付近では10 nm以下である<sup>5)</sup>。この深さ範囲にX線を吸収する元素が存在すると、その元素はX線を吸収する。X線を吸収した原子は、蛍光X線を放出するか、オージェ電子を放出して緩和する。これらのどちらかを検出しながら照射X線のエネル

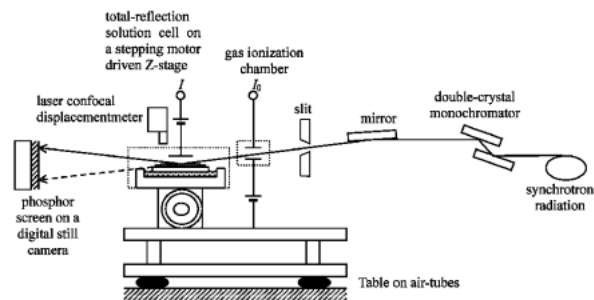


Fig. 1 Experimental setup at BL7C in KEK-PF.

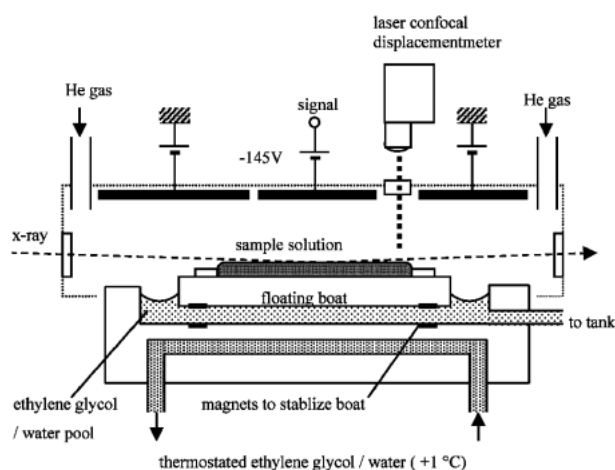
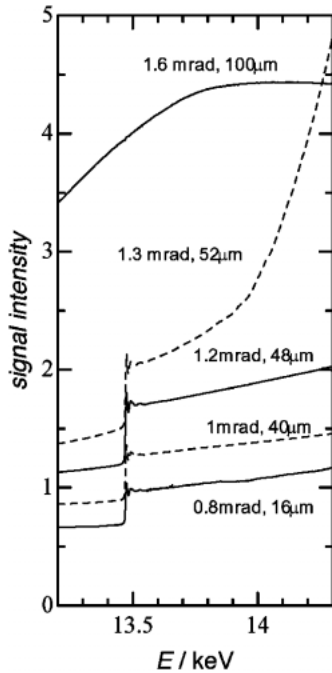


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental cell.

ギーを掃引することにより、表面に存在する元素のXAFSスペクトルを得る。低表面濃度試料の場合には、後に述べる多素子半導体検出器(SSD)を使用して蛍光X線を高感度に検出する。しかし、十分な表面濃度を持つ試料の場合には、全転換電子収量法を用いてオージェ電子を検出している。この方法は、極めて簡単なものである。

全反射全転換電子収量XAFS法はFig. 2に示すように、溶液表面の上、約1 cm程度のところに電極板を置き適当なバイアス電圧を掛けておくだけのものである。本実験で検出するオージェ電子は、数keV以上のエネルギーを持つ。この高エネルギーオージェ電子は、溶液表面から飛び出た後、上空の数多くの気体分子(ここではヘリウムを使用する)をイオン化する。そこで電極を正電位として電子を収集するか、負電位としてHe<sup>+</sup>イオンを収集すれば、容易に測定可能な電流となる。

Fig. 3に臭化ステアリルトリメチルアンモニウム(STAB) [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br] 0.25 mM水溶液を試料とした時のBr K端XAFSスペクトルを示す。縦軸は全転換He<sup>+</sup>イオン電流である。図の各スペクトルに添えられている数値は、X線入射角度、およびX線ビームの縦幅である。X線を水面へ照射するだけでバックグラウンド電流が流れ、その値は入射角度が大きくなるにつれて大

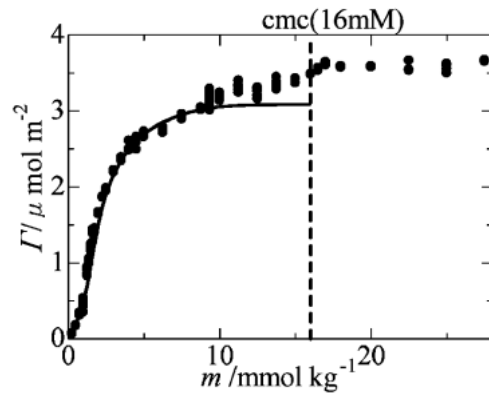


**Fig. 3** Total-reflection XAFS spectra for the solution surface of 0.25 mM stearyltrimethylammonium bromide aqueous solution. Signal intensity refers to the total conversion yield current from the surface. The figures attached to each line are grazing incidence angle and slit width used for the total-reflection experiments.

きくなっていることがわかる。さらに、13.5 keV 付近で電流が急に立ち上がっているが、これが溶液表面に吸着している Br 原子の K 吸収端の位置を示す。入射角度を大きくするとビームサイズも大きくでき、信号強度が増加する。しかし、入射角度が1.3 mrad ともなると、高エネルギー領域で全反射条件からはずれ始め、エバネッセント波の浸入深さが増大し、バックグラウンド電流が極めて大きくなる。その結果、いわゆる EXAFS 解析が困難となる。入射角度が1.6 mrad となると全く吸収端が観測されなくなる。逆に、水面への入射角度が小さいと、液面に照射できる X 線ビームの縦幅を狭くせざるを得ないので、信号強度を犠牲にすることとなる。我々は、多くの場合、入射角度 1 mrad、ビーム縦幅 50  $\mu\text{m}$  としている。この時、X 線ビームが照射している水面上の長さが 5 cm となる。横幅は、X 線ビームの横幅によって決まり、5 mm 程度としている。元素ごとに X 線の吸収エネルギー（横軸）は全く異なるので、元素ごとの表面濃度、構造情報を得ることができる。

### 3. イオンの表面濃度

**Fig. 3** の 13.5 keV における X 線吸収の急な増加量（ジャンプ値）は界面に存在する Br 原子の数に比例しているので、これから  $\text{Br}^-$  イオンの表面濃度を決定できる。この



**Fig. 4** Surface excess concentration of DTAB at the air-water interface from XAFS (●) and  $\Gamma$  vs  $m$  curve from surface tension measurements (solid line).

試料の場合、 $\text{STA}^+$  陽イオン部  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$  の表面活性が高く、低濃度溶液であっても  $\text{STA}^+$  が水溶液表面に高密度で吸着する。この高密度の正荷電面に静電的に  $\text{Br}^-$  イオンが吸着し、これが本法で検出されることとなる。XAFS スペクトルの形状は、吸収端より低エネルギー側のベースラインから高エネルギー側に向かって急激な信号強度の階段状ジャンプとなっている。そこで、このジャンプ変化量を読めば、 $\text{Br}^-$  イオン表面濃度を知ることができる。**Fig. 4** は臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAB)  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$  水溶液表面の表面過剰濃度（表面張力実験から求めたもの）と本法から求めたものを、特に低濃度領域で両者がよく重なるように適当な比例係数を掛けて重ねて表示したものである<sup>6,7)</sup>。本法は表面濃度の絶対値を与えないので、表面濃度が分かっている試料を用いて、規格化しなければならない。

水溶液表面に吸着しているイオン、錯体分子の濃度を直接的に知る方法はあまり存在しない。例えば、表面濃度を表面張力から決定する方法があるが、この方法は間接的な方法であるため、多くの研究者がより直接的な方法による表面濃度の決定に力を注いでいる。本法はその意味でこれまでにない新しい直接的な表面吸着量の決定法である。特に、自在に元素を選択できるものは他にほとんど知られていない。本実験では、Br 原子の K 吸収端のみを観測しているから、完全に元素選択的である。

**Fig. 4** の結果では、低濃度領域における吸着形式が、単純に空の吸着サイトのみを考慮した Langmuir 型ではなく、吸着分子間の相互作用を考慮した Frumkin 型で、低濃度領域で吸着分子間に引力が働き、吸着がしやすくなっている様子を見事に示している。また、臨界ミセル濃度 (cmc) 付近で、両者の方法による表面濃度の違いが現れている<sup>6)</sup>。この解釈については、現在検討中である。さらに対イオンとして  $\text{Cl}^-$  イオンを共存させ、 $\text{Br}^-$  イオンと競合的表面吸着をさせた場合に、理論による予測通りの結果となることも確かめている<sup>7)</sup>。

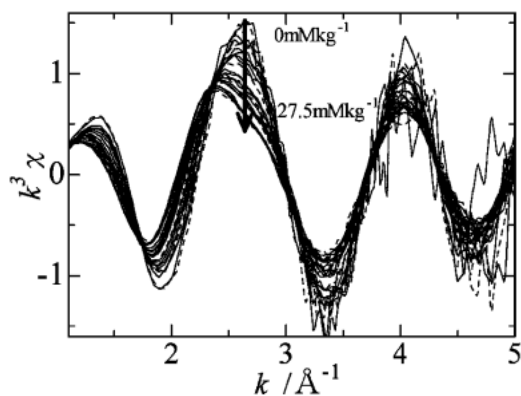


Fig. 5 EXAFS spectra of Br<sup>-</sup> on DTAB aqueous solution surface at various concentrations and 0.1 mol dm<sup>-3</sup> KBr (0 mMkg<sup>-1</sup>).

## 4. 表面吸着イオンの水和構造

### 4.1 アルキルアンモニウムイオンと共に表面に析出する臭化物イオンの水和構造

さて、Br K 端の溶液表面の全反射 XAFS スペクトルを丁寧に観察したところ、濃度に依存してジャンプ値が変化するだけではなく、Fig. 5 に示すように Br<sup>-</sup> イオンの EXAFS  $\chi$  スペクトルが等吸収点を持って変化していることに気づいた。これらのスペクトルを因子分析にかけたところ、表面濃度に依存して、2つの成分スペクトルの比率が Fig. 6(a) に示すように変化することが分かった。それぞれの成分スペクトルを解析することにより隣接原子までの結合距離、配位数などの幾何学的情報を得ることができる。その結果、溶媒和構造の異なる Br<sup>-</sup> イオン種が複数、同時に界面に存在すること、それらの存在率が表面濃度に依存していることなど、これまで全く知られていなかった事実が明らかになりつつある。

例えば、バルク水溶液中での Br<sup>-</sup> イオンの水和数が約 6 であるのに対して<sup>8)</sup>、STA<sup>+</sup> に吸着した Br<sup>-</sup> イオンの水和数が約 4 程度であることがわかった<sup>9,10)</sup>。アルキルアンモニウム陽イオンと陰イオンが会合する場合、イオン半径の大きいものがより選択的に結合することが昔からよく知られている。静電的な相互作用を考えれば、これは奇妙である。この事実は、イオン半径の大きなイオンは水和が弱く、いわゆる水和半径がかえって小さくなるからであると解釈されてきた。水和半径が小さくなっているなら陽イオンとの会合を行う際に、イオンの水和数が少なくなっていなければならない。このことは本実験法により初めて検証された<sup>11,12)</sup>。気液界面にアルキルアンモニウム陽イオンとハロゲン化物イオンが吸着する様子を Fig. 6(b) に想像図として示した。

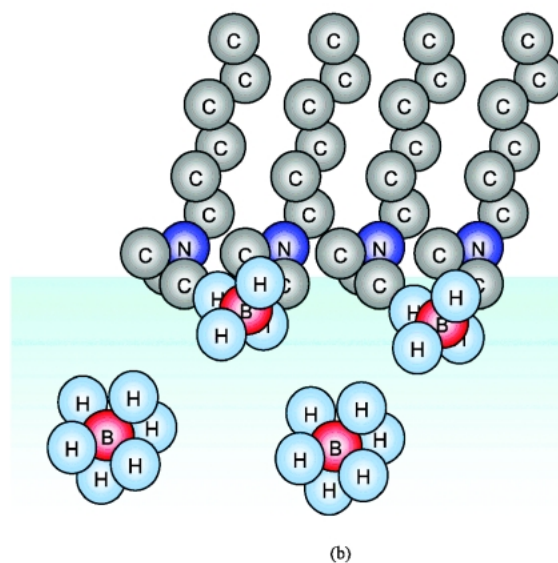
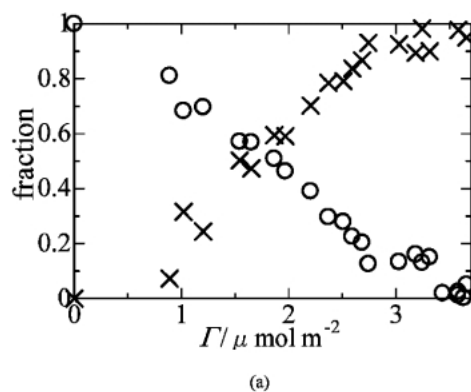


Fig. 6 (a) Fractions of fully hydrated Br<sup>-</sup> (○) as in the bulk and dehydrated Br<sup>-</sup> (×) bound to DTA<sup>+</sup> at the DTAB solution surface. (b) models for the hydration structures of Br<sup>-</sup>.

### 4.2 長鎖脂肪酸単分子膜に吸着した亜鉛イオンの配位構造

我々が使用しているセッケンは、長鎖アルキルカルボン酸の塩であり、二価の陽イオンと容易に結合して洗浄能力を失うことは、軟水、硬水の区別とともに日常の経験からよく知っていることである。Fig. 7 は、Zn<sup>2+</sup> イオンを溶解した水溶液の表面に、まさに「セッケン分子」であるステアリン酸 [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH] を単分子層展開して得た Zn K 端吸収スペクトルである<sup>13)</sup>。このスペクトルと比較するために Zn<sup>2+</sup> イオン水溶液のスペクトル([Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>; 透過法による吸収スペクトル) をも示した。このイオンは水溶液中では八面体 6 配位構造を取ることが知られているが、そのスペクトルとは明らかに異なっていて、ステアリン酸単分子層に吸着したイオンのスペクトルは四面体 4 配位の特徴を持っている。実際にはスペクトルを見ると、時間経過とともにイオンの配位構造が変化し、4 配位から 5 配位構造へ変化していることが分かる。

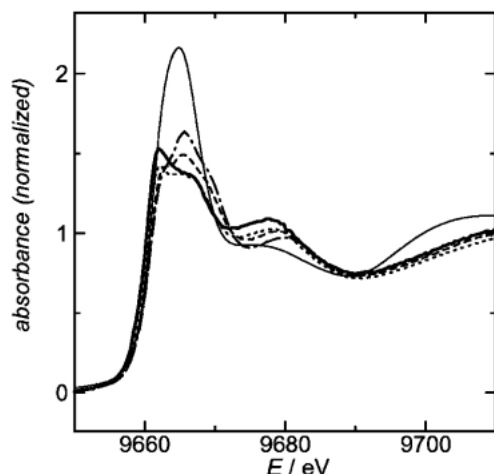


Fig. 7 XANES spectra for Zn stearate Langmuir monolayer by Total Reflection XAFS method, at different standing times after the spread of stearic acid on the surface; Zn(II) concentration,  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ; 44 min. (bold line), 155 min. (dotted line), 247 min. (dashed line), 745 min. (dot-dash line). The spectrum for Zn(II) hexahydrate by the transmission method is included (thin solid line); concentration,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## 5. 偏光を利用した平面錯体の配向解析

### 5.1 偏光 XAFS 法

金属錯イオンを含む LB 膜を機能性薄膜として作製する際に、この錯イオンの配位軸を特定の方向に制御しなければならないことがある。水面に存在する際の単分子膜の配向が累積膜形成時にそのまま保持されるかどうかはよくわからないが、直線偏光を用いると、水面における平面型錯体の分子面の選択的配向を知ることが可能となる。

Fig. 8 は SPring-8, BL39XU, あるいは BL37XU のアンジュレータ・ビームラインで行っている偏光 XAFS 法の配置を示すものである<sup>14,15</sup>。通常使用するシンクロトロン放射光は、水平面内で電場が振動する直線偏光である。従って、この直線偏光を用いて平面型金属錯体の吸収スペクトルを測定すれば、錯体面と偏光面の間の角度に依存して吸収スペクトルは異なったものとなる。単結晶試料の場合には、試料を回転させればよい。しかし、本実験の対象とする試料は溶液表面であって、その面を傾けることは不可能である。この場合、X 線の偏光面を回転させなければならない。

水平直線偏光を垂直のものに変えるため、X 線移相子 (phase retarder)<sup>16</sup> を用いた。ここでは、14 keV 付近の X 線を使用するので、厚さ 2.7 mm のダイヤモンド単結晶 (大きき 10 mm 角程度) を 1 枚用いた。これの結晶軸を 45 度傾けて、X 線をラウエ配置で回折させる。この時、結晶の角度をごくわずかにずらす (オフセット) ことにより、ダイヤモンドを透過する X 線の偏光面を 90 度回転させることができる。ごく僅かのオフセット角度が移相量を決め

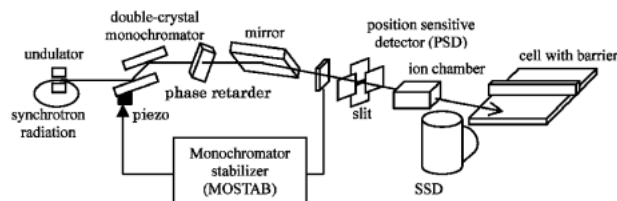


Fig. 8 Experimental setup at BL39XU and BL37XU in SPring-8.

るので光ビームは出来る限り平行な光でなければならない。このため、アンジュレータ光は本実験に最適である。また、より高い偏光度と、より大きなフォトン数を得るために、2.7 mm の移相子を 1 枚用いる代わりに、0.73 mm の移相子を 2 枚用いるシステムも試みている。

本実験では波長スキャンにともない、(1)アンジュレータのギャップ、(2)分光器の送り角度、(3)ダイヤモンド移相子の回転角度、これらの 3 つについて、それぞれを常に最適値となるように調整しながら測定を行うこととなる。また、X 線ビームの位置を測定中、一定に保つために、分光器安定化システム (MOSTAB)<sup>17,18</sup> を用いた。ビームポジションモニター (PSD) には、光軸上においた Ti フォイルからの蛍光を 2 台のフォトダイオードで検出する方法を用いた<sup>19</sup>。

### 5.2 亜鉛ポルフィリン錯体の配向

偏光 XAFS の結果の一例を紹介する。ポルフィリン錯体は、酵素の活性部位に存在することが知られているため、センサーや光エネルギー変換素子などを目的として盛んに研究が行われている錯体分子である。このポルフィリン錯体の中で、亜鉛イオンを結合している 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxylphenyl)-porphyrinato zinc (II) (ZnTPPC) を水面に展開したものについて Zn K 吸収端のスペクトルを測定した。この分子は、Fig. 9(a) にあるように Zn の周囲にポルフィリン環が存在する平面型錯体である。この分子はさらに 4 個のカルボキシル基を周囲に持ち、結晶中では、これらの分子間に強い水素結合が形成され、Fig. 9(b) に示すような平面層状構造を取ることが予想されている。一方、ポルフィリン環同士が並んで重なり合う構造もよく知られているので、水面での展開構造が分子面を水面に平行にして広がっているか、あるいは分子面を立てて密にパッキングしているかを知ることは興味深いことであり、そのポルフィリン錯体の機能の解明にもつながる。

この錯体は大きな平面分子であり、これが水面に展開している場合に、水面上単位面積当たりの Zn イオン濃度はかなり低く、前述の転換電子収量法ではスペクトルが得られなかった。そこで、この実験では、Fig. 8 にあるように 19 素子 Ge 半導体検出器 (SSD) を用いた蛍光検出法で測定を行った。水溶液表面に上記錯体を単分子量展開したもののスペクトルを Fig. 10 に示す<sup>15</sup>。ここで単分子量とは、



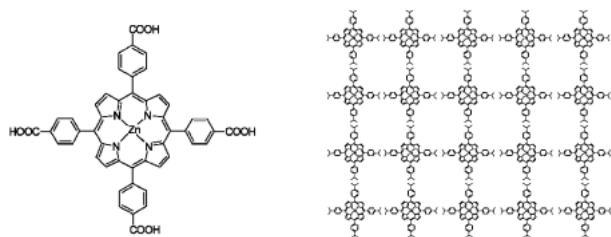


Fig. 9 (a) Molecular structure and (b) a model for monolayer structure composed of ZnTPPC.

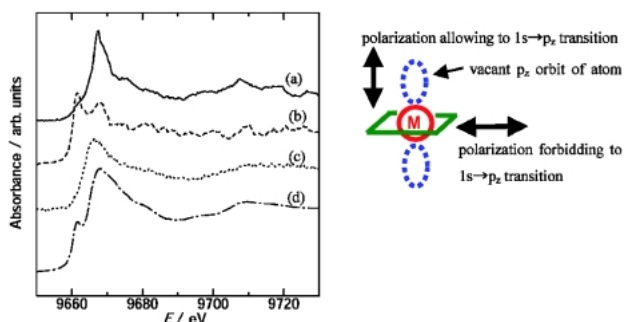


Fig. 10 XANES spectra at the Zn K-edge for ZnTPPC, spread as a monolayer on aqueous solution. Taken with (a) horizontal, and (b) vertical polarization by PTRF-XAFS method, (c) in ethyl acetate solution by the fluorescence method, and (d) solid powder by transmission method.

Fig. 9(b)のモデル構造から予測して計算したものである。図に、(a)水面に平行な(s)偏光、(b)水面に垂直な(p)偏光スペクトル結果を示す。これらは、明確に異なっている。9663 eV 付近のピークは垂直偏光を使用した時のみ現れている。(c)はこの錯体を酢酸エチルに溶解したバルク溶液のスペクトルであるが、9663 eV 付近のピークは観察されない。この錯体の乾燥粉末の透過法によるスペクトル(d)には、このピークが観測される。

Zn 平面錯体の K 端付近のスペクトルには、 $1s \rightarrow 4p_z$  遷移に帰属されるピークが吸収端より低エネルギーに出現するが、このピークの出現は、z 軸に配位原子がないことを意味する。したがって、溶媒に溶かしたものが 9663 eV のピークを見せないことは、平面錯体の上下の配位座に溶媒分子が結合していることを示唆する。

水面に展開したものの垂直偏光スペクトル(b)が極めて強くこのピークを示すのは、この偏光の振動電場ベクトルが  $4p_z$  軌道と平行であり、しかもこの軸配座に配位原子を持たないからである。一方、水平偏光によるスペクトル(a)は、このピークを持たない。これは、錯体中の Zn-ポルフィリン環面内の結合方向に振動電場ベクトルが向いているためである。

以上の結果からわかるように、 $s \rightarrow p_z$  遷移を観察すれば極めて容易に平面錯体の配向を知ることができる。LB 膜の機能を最大限に発揮させる構造を探る目的に、本研究法

は強力な武器となる。

また、Fig. 8 にあるように溶液セル表面にテフロンバリヤを設置し、それを動かすことにより、表面積(および表面圧)を変えて測定を行い<sup>20,21)</sup>、表面積の変化に依存した分子の配向の違いを見積もることも行っている。例えば、プロトポルフィリン IX の亜鉛錯体 (ZnPPIX) 系では、垂直および水平偏光ともに  $1s \rightarrow 4p_z$  遷移のピークが観測されるが、ピーク強度比の表面濃度依存性を解析した結果、溶液表面を圧縮すると、ピーク強度が大きくなることが観測された。このことにより、ZnPPIX は、溶液表面に形成される分子層の密度が大きくなると、互いに結合して、ポルフィリン環面が水面に垂直な配向を示すようになり、亜鉛に対する水分子の軸配位が阻害され、より疎水的な状態になることが予想される<sup>20)</sup>。

### 5.3 銅イミダゾール錯体

微量の Cu イオンを含む下層液表面に金属配位能のある界面活性分子を展開しても、同様な偏光依存性のあるスペクトルが得られる。本法は水面で生成する二次元単分子層錯体の構造解析に有力な手段である。

イミダゾールは種々の金属に対する配位能が非常に高いため、金属の表面に保護被膜を形成する酸化防止剤としての応用が見込まれている。また、生体内では多くの金属蛋白質でその配位子として存在しており、酵素反応や蛋白質の構造安定化に関与している。ここでは、硝酸銅水溶液表面にイミダゾールの長鎖誘導体である 2-heptadecylimidazole (Im17) を展開し、分子間の相互作用により自己組織化して得られた Im17-銅錯体単分子膜について、本法を適用した。Fig. 11 にその構造式を示す。

下層液を pH 6.5 に保ち、分子占有面積を  $0.3 \text{ nm}^2/\text{molec}$  に保ったときの測定結果を Fig. 12 に示す。これらのスペクトルは、偏光面を水面に対し、(a)垂直、(b)平行にした場合のそれぞれにおける Cu K 端付近のスペクトルおよび、(c)下層液そのものの測定として、0.004 M 硝酸銅水溶液の多素子 SSD を用いた蛍光法スペクトルである。まず、(a)、(b)ともに(c)とは異なる構造を示し、pH 6.5 において銅イオンが Im17 に配位していることが確認された。水面に対し、垂直方向の偏光 X 線を用いて測定した(a)のスペクトルには 8986 eV 付近に平面 4 配位錯体に特有の  $1s \rightarrow 4p_z$  の遷移に対応するピークが現れ、8980 eV 付近に配位子と金属の間の電荷移動に伴うシェイクダウン過程に対応するピークが強く現れた。一方、水面に対し、水平方向の偏光 X 線を用いて測定した(b)のスペクトルにはこのようなピークが現れなかった。このことにより、Im17 に配位した銅イオンは気-液表面で、水面に対し垂直な軸方向に配位子を持たないことが分かった。また、これら 2 本のピークの高さは下層液の pH の大きさに依存し、酸性溶液では、これらのピークの高さも、スペクトル全体の強度も小さくなった。このことはイミダゾール環の 3

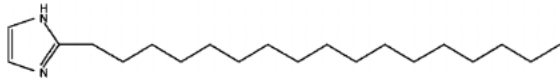


Fig. 11 Molecular structure of 2-heptadecylimidazole (Im17).

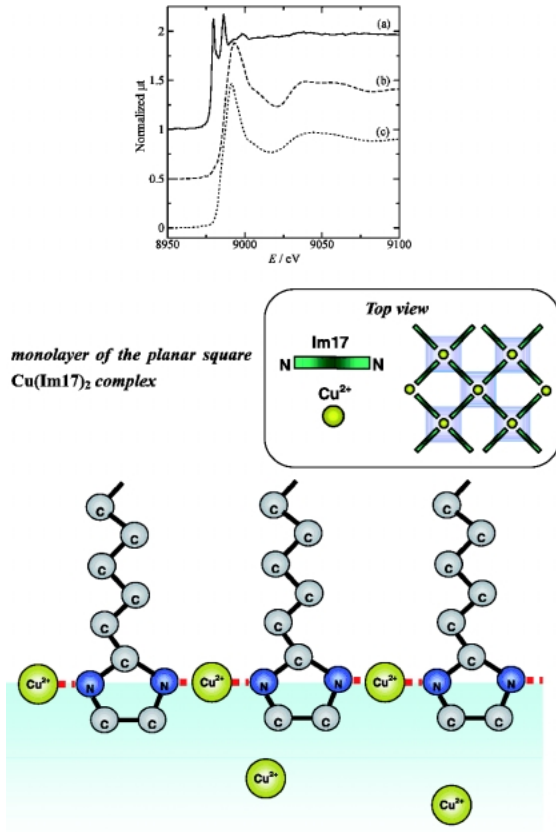


Fig. 12 Cu K-edge XAFS spectra of Im17-Cu complex monolayer on  $5 \times 10^{-5}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution (pH 6.5) with (a) vertically and (b) horizontally polarized x-ray, and (c) 0.004 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bulk solution, and a model for monolayer structure.

位のプロトンが解離して、窒素原子に銅イオンが配位していることを示唆している。Fig. 12 に予想される気-液界面での二次元結晶構造の想像図を示す。Im17の1分子中の2個の窒素原子がそれぞれ別の銅イオンと配位している。

## おわりに

本実験法は、液体表面に存在するイオン、錯体の構造解析に対してこれまでにない新しい情報を与えます。この測定法によって、興味深い研究が展開できるとお考えの方には、ぜひ本システムをご利用頂きたいと思ひます。

本測定法の装置開発、測定にあたっては、シンクロトロ

ン放射光施設担当者の多大の支援を受けました。さらに共同研究課題の提案など多くの方々の協力を受けました。ここにお名前をあげて感謝します。野村昌治 (Photon Factory), 鈴木基寛, 河村直己, 宇留賀朋哉 (SPRING-8/JASRI), 川内滋博 (豊田中研), 高橋昌男 (阪大産研), 柳瀬悦也 (川崎重工), 原田 誠 (東工大), 阪根英人 (山梨大), 藤原一彦 (秋田大), 永谷広久 (長崎大), 瀧上隆智, 荒殿誠 (九大), 飯村兼一, 加藤貞二 (宇都宮大), Garry Foran (Photon Factory), Ian Gentle (Univ. Queensland)。

## 参考文献

- 1) M. I. Boyanov, J. Kmetko, T. Shibata, A. Datta, P. Dutta and B. A. Bunker: *J. Phys. Chem. B* **107**, 9780-9788 (2003).
- 2) J. M. Bloch, W. B. Yun, X. Yang, M. Ramanathan, P. A. Montano and C. Capasso: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2941-2944 (1988).
- 3) J. M. Bloch and P. Eisenberger: *Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. B* **31**, 468-474 (1988).
- 4) W. B. Yun and J. M. Bloch: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 214-218 (1989).
- 5) I. Watanabe, H. Tanida, S. Kawauchi, M. Harada and M. Nomura: *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3307-3311 (1997).
- 6) T. Takiue, Y. Kawagoe, S. Muroi, R. Murakami, N. Ikeda, M. Aratono, H. Tanida, H. Sakane, M. Harada and I. Watanabe: *Langmuir* **19**, 10803-10807 (2003).
- 7) M. Aratono, K. Kashimoto, T. Matsuda, S. Muroi, Y. Takata, N. Ikeda, T. Takiue, H. Tanida and I. Watanabe: *Langmuir* **21**, 7398-7404 (2005).
- 8) H. Tanida, H. Sakane and I. Watanabe: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **15**, 2321-2326 (1994).
- 9) I. Watanabe and H. Tanida: *Anal. Sci.* **11**, 525-528 (1995).
- 10) I. Watanabe: *J. Molecular Liquids*, **65/66**, 245-252 (1995).
- 11) M. Harada and T. Okada: *Langmuir* **20**, 30-32 (2004).
- 12) M. Harada, T. Okada and I. Watanabe: *J. Phys. Chem. B* **107**, 2275-2280 (2003).
- 13) I. Watanabe, H. Tanida and S. Kawauchi: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12018-12019 (1997).
- 14) I. Watanabe: *SPRING-8 Research Frontiers*, 55-58 (1999/2000).
- 15) H. Tanida, H. Nagatani and I. Watanabe: *J. Chem. Phys.* **118**, 10369-10371 (2003).
- 16) M. Suzuki, N. Kawamura and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 357-359 (2001).
- 17) Y. Nishino, T. Kudo, M. Suzuki and T. Ishikawa: *Proc. SPIE* **5195**, 94 (2003).
- 18) 工藤統吾, 西野吉則, 鈴木基寛, 谷田 肇, 古川行人, 広野等子, 石川哲也: *放射光* **16**, 173 (2003).
- 19) 工藤統吾, 西野吉則, 井上 忍, 石川哲也: *放射光* **18**, 373 (2005).
- 20) Hirohisa Nagatani, Hajime Tanida, Toru Ozeki and Iwao Watanabe: *Langmuir* **22**, 209-212 (2006).
- 21) J. L. Ruggles, G. J. Foran, H. Tanida, H. Nagatani, Y. Jimura, I. Watanabe and I. R. Gentle: *Langmuir* **22**, 681-686 (2006).

● 著者紹介 ●



**谷田 肇**

財団法人高輝度光科学研究センター副主  
幹研究員

E-mail: tanida@spring8.or.jp

専門: XAFS

**【略歴】**

1995年3月, 大阪大学大学院理学研究  
科無機及び物理化学専攻博士課程修了。  
1997年7月より理化学研究所播磨研究  
所協力研究員を経て, 1998年10月より  
財団法人高輝度光科学研究センター。  
XAFS ビームラインの担当, 高度化,  
ユーザー支援などを行っている。



**渡辺 巖**

大阪府立大学大学院理学系研究科分子科  
学専攻教授

E-mail: iwaowata@center.osaka-wu.ac.jp

専門: XAFS, 溶液化学, 分析化学

**【略歴】**

1971年大阪大学大学院理学研究科修士  
課程修了。理学博士。大阪大学理学部助  
手, 助教授を経て大阪女子大学理学部教  
授。2005年より現職。電気化学, 溶液  
化学, 光電子分光などの研究経験をもと  
に, 光電子放射分光, XAFSを用い  
て, 溶液内化学種, 溶液界面化学種の構  
造・反応性を研究することに興味を持っ  
ている。

## Total reflection x-ray absorption fine structure (XAFS) study on the air/solution interface

**Hajime TANIDA**

Japan Synchrotron Radiatio Research Institute  
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198 Japan

**Iwao WATANABE**

Osaka Prefecture University 2-1 Daisen, Sakai, Osaka 590-0035

**Abstract** Solution surface can be studied by using X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) method. To obtain surface sensitivity, the X-rays are introduced onto the solution surface at a very small grazing incidence angle to meet the total-reflection condition. This new spectroscopic method was successfully applied to the surfaces of aqueous solutions covered with monolayers of alkylammonium bromide, zinc stearate, zinc porphyrine complex, and also copper imidazole complex. The spectra from these surfaces indicated quite interesting but not yet known facts such as, dehydration of anions adsorbed onto the alkylammonium monolayer and coordination change of zinc ions from the octahedral to tetrahedral when the metal ions come to the stearate monolayer from the bulk solution. The XAFS experiments were also performed with linearly polarized X-rays to elucidate the selective orientation of a self-assembled monolayer of planar Zn porphyrine and Cu imidazole complexes on the solution surface.