

■第18回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

軟 X 線分光法による分子系の局所解析とその場観測手法の開発

長坂将成 (分子科学研究所・総合研究大学院大学)

1. はじめに

X 線分光法は元素選択的に分子の局所構造と分子間相互作用を明らかにできる有用な手法である。特に 1 keV 以下の軟 X 線領域では C, N, O などの化学的に重要な吸収端が存在する。我々は軟 X 線光電子分光法 (XPS), 軟 X 線吸収分光法 (XAS), 共鳴オージェ電子分光法の各スペクトルから、イオン化・二重イオン化による周辺原子の誘起分極相互作用や励起電子と最近接原子との交換相互作用を求める方法を確立した^{1,2)}。この方法に基づけば、内殻励起・イオン化原子周辺の局所構造、特に最近接の原子数や距離が変化するクラスター表面構造や疎水構造などを理解することが可能になり、これまで知ることが難しかった多成分系のクラスターや溶液の局所構造を知ることができるようになる期待される。

そこでまず、30個程度の小さな Kr-Xe 混合クラスターを異なる比率で生成して、その XPS 測定を行った。また、比較のために誘起分極を考慮した計算から様々なモデルの XPS スペクトルを求めた。この結果、Kr クラスターから Xe を置換して、Xe クラスターに変化していく際の混合クラスターの構造変化を明らかにした³⁾。また Ar-N₂ 混合クラスターの構造変化についても、XPS 測定と誘起分極を考慮した計算から明らかにした⁴⁾。

次に、混合クラスターの研究から混合溶液の研究に重点をシフトして、水溶液の透過法による XAS 測定に取り組んだ。透過法による XAS 測定では、溶媒の水による軟 X 線の吸収が大きいため、液体層を 1 μm 以下まで薄くする必要がある。これまで、透過法の代用として、蛍光収量⁵⁾、液体ジェットや液滴を用いた全電子収量⁶⁾、イオン収量^{6,7)}、オージェ電子収量⁸⁾など、軟 X 線吸収量に比例して起こる内殻励起の二次過程の収量法が用いられてきた。また硬 X 線の電子ラマン散乱過程を用いる例もある⁹⁾。これらのスペクトルでは蛍光の自己吸収や電子の非弾性散乱など、高次あるいは多段階の過程が含まれるため、バルクの液体の光吸収スペクトルには一致せず、議論の際に注意する必要がある。我々は液体層の厚さを 20 nm-2000 nm の範囲で調整可能な液体セルを開発して、透過法による液体の XAS 測定を可能にした¹⁰⁾。

本稿では特に透過法 XAS 測定のための液体セルの開発と、メタノール水溶液中の疎水性相互作用の局所構造を C-K 吸収端 XAS から調べた研究について紹介する。また、この液体セルに電極を備えた電気化学セルを開発して、硫酸鉄水溶液の電気化学反応における、溶液中の鉄イ

オンの価数変動を Fe-L 吸収端の XAS 測定により調べた結果を紹介する¹¹⁾。

2. 透過法 XAS のための液体セルの開発¹⁰⁾

Fig. 1 に開発した透過法 XAS のための液体セルの模式図を示す。実験は分子科学研究所 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータビームライン BL3U で行った。この液体セルは4つの領域 (I-V) から構成されていて、それぞれ厚さ 100 nm の Si₃N₄ メンブレンで分けられている。N-K 吸収端の測定の際には、SiC メンブレンを用いる。軟 X 線ビームラインに接続している領域 I は超高真空下にある。領域 II と IV は常圧のヘリウムで満たされている。軟 X 線は領域 I、領域 II、液体層 (領域 III) を経て、領域 IV のフォトダイオード検出器で検出される。XAS スペクトルは、液体試料がある状態の光強度 (I) と試料がない状態での光強度 (I_0) から、吸収係数 $\ln(I_0/I)$ の関係式から求めた。

液体層 (領域 III) は 2 枚の Si₃N₄ メンブレンを重ね合わせて作成した。メンブレンの支持板に 2 枚のテフロンをスペーサーとしておき、両側から支持板を押さえることにより、液体層を作成した。液体層は常圧のヘリウムで満た

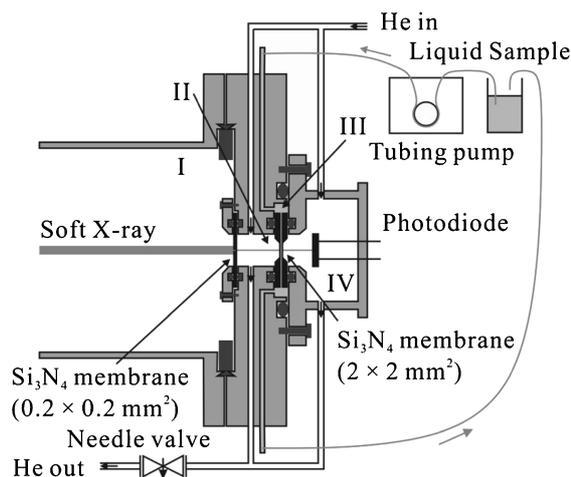


Fig. 1. Schematic of the liquid cell for XAS in transmission mode. Region I is connected to beamline under vacuum. Regions II and IV are at atmospheric pressure of helium gas. The thin liquid layer (region III) is sandwiched between two Si₃N₄ membranes. Soft X-rays, which pass through region II and the liquid layer (region III), are detected by a photodiode in region IV. The details of the liquid cell are described in the text.

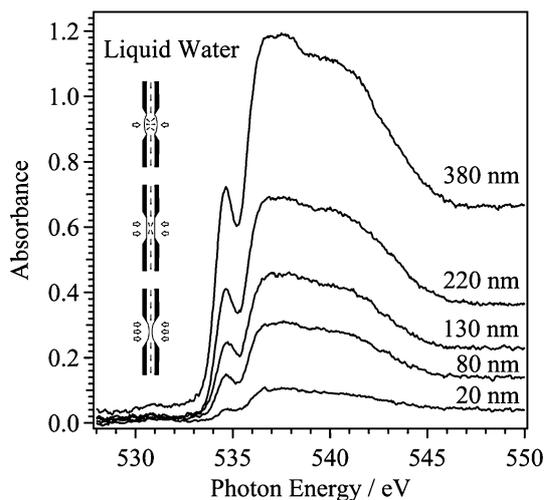


Fig. 2 O K-edge XAS spectra of liquid water at different thickness of the liquid layer, which is estimated from the edge-jump in the spectra. The inset shows the schematic of the thin liquid layer, in which the thickness of the liquid layer is controllable between 20 and 2000 nm by adjusting the helium pressure.

されているため、大気圧条件下である。また送液ポンプにより液体試料を随時、交換することが可能である。透過法では、試料に含まれる全ての元素の量を見積もって、軟X線の吸収量が最適になるように試料厚さを調整する必要がある。この液体セルでは、領域IIと領域IVを満たすヘリウムガスの出口にある流量調節バルブを用いて、ヘリウム圧が調整できる。**Fig. 2**の挿図に示すように、圧力を上げると液体試料を挟む2枚の窓が押される原理を利用することで、液体層の厚さを20 nm–2000 nmの範囲で調整可能である¹⁰⁾。液体層を構成するSi₃N₄メンブレンの大きさは2×2 mm²である。一方、真空領域Iとヘリウム領域IIの間の窓は0.2×0.2 mm²と小さい。これは圧力差で窓が破れないようにすること以外にも目的がある。領域IIIの試料厚さは一様ではないので、軟X線を透過する部分の試料厚みを一定にするために、ビームサイズを小さくするためである。また領域IIと領域IVを流れるヘリウムに他の気体を混合すれば、その気体のXASスペクトルを同時に測定できる。これによって、入射光のエネルギー校正だけでなく、同じ試料で気体と液体のスペクトルシフトを精密に決定することが可能である。

Fig. 2に液体層の厚さを変えた、液体水のO-K吸収端のXASスペクトルを示す。液体層の周りのヘリウム圧を調整することで、異なる厚さの水のXASスペクトルが測定されていることが分かる。XASスペクトルのエッジジャンプの高さと液体層の厚さは比例するので、エッジジャンプの高さと液体水の吸収係数から、液体層の厚さを求めている。また液体層が20 nmの厚さのXAS測定が可能であり、バルクの液体だけでなく、固液界面を強調したXAS測定が行えることも示している。

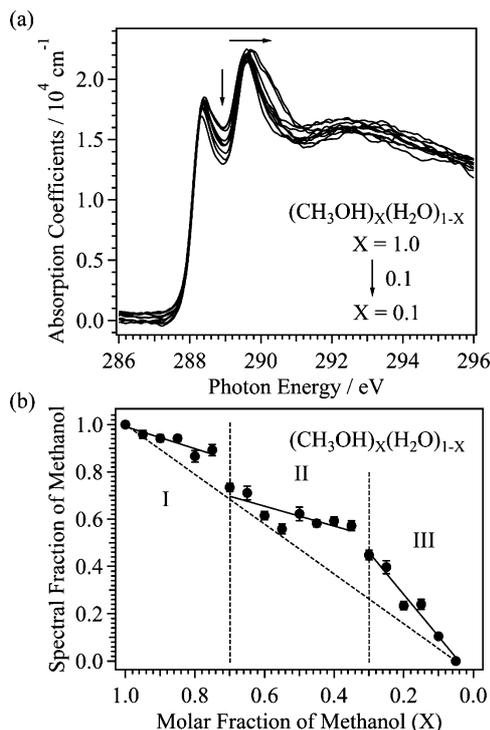


Fig. 3 (a) C K-edge XAS spectra of methanol-water binary solutions at different concentrations at 25°C. The mixing ratio of methanol in the solution decreases with molar fraction steps of 0.1 along indicated arrows. (b) Fraction of the pure liquid methanol contribution in the second peak in the C K-edge XAS spectra as a function of the methanol molar fraction (X) in the solution $(\text{CH}_3\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$, which is obtained by fitting from a superposition of pure liquid methanol ($X=1.0$) and the dilute methanol solution ($X=0.05$). Three characteristic regions are found with the borders of $X=0.7$ and $X=0.3$.

3. メタノール水溶液中の疎水性相互作用の局所構造

水分子は2個の水素ドナーサイトとその反対側に直交する2個の水素アクセプターサイトを有するため、水素結合ネットワークは3次元になる。一方、メタノールは1個の水素ドナーサイトしかなく、その代わり疎水性のメチル基がある。そのため液体では6–8個のメタノール分子からなる1次元の鎖状構造か2次元の環構造ができると考えられている¹²⁾。その結果、メタノール水溶液では水素結合ネットワークの次元性が複雑になると予想される。中性子回折から、3次元的な混合クラスターを形成することが示唆されている¹³⁾、その局所構造の詳細はまだよく分かっていない。そこで様々な混合比率のメタノール水溶液のC-K吸収端XAS測定を行い、メタノール水溶液中の疎水性相互作用の局所構造の変化を調べた。

Fig. 3 (a)に異なる濃度のメタノール水溶液 $(\text{CH}_3\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ のC-K吸収端XASスペクトルを示す。2つの吸収端前ピークが観測されているが、最初の288 eV付近のピークは、水酸基成分を含む分子全体に広がるメタノール分子の8a'*軌道からなる空準位への励起に帰属され

る。一方、2番目の290 eV付近のピークは、主にメチル基成分を含む $9a'$ 軌道からなる空準位への励起に帰属される。そのため、このピークはメチル基周りの疎水性相互作用に敏感であると考えられる。実際、最初のピークはあまり濃度依存性を示さないが、2番目のピークは水の割合が増えるほど高エネルギー側にシフトする。またこのピークは290 eV付近に等吸収点を持ち、メチル基周りがメタノールに囲まれた場合と、水に囲まれた場合に分けることができる。そこでこのピークを含む288.5–290.5 eVのエネルギー範囲で、メチル基とメタノールとの相互作用を反映する液体メタノール ($X=1.0$) と、メチル基と水との相互作用を反映する希薄な水溶液 ($X=0.05$) のXASスペクトルの重ね合わせから、フィッティングを行った。

Fig. 3(b)にメチル基周りの相互作用における、メタノール分子の寄与の濃度依存性を示す。強度変化には大きく3つの領域がある。まずメタノールが支配的な領域Ⅰ ($X > 0.7$) では、水の割合が増えても、スペクトルはほとんど変化せず、メチル基周りの疎水性相互作用は液体メタノールのものとはほぼ同じである。水を更に増やすと、メタノールと水のモル比が2:1あたりで相転移的挙動を示して、領域Ⅱ ($0.7 > X > 0.3$)に入る。そのあとはあまり変化しない。メタノールの1次元あるいは2次元構造の中に幾つかの水分子が組み込まれ、3次元性を帯びた新たな構造が中心になり、その構造での疎水相互作用も落ち着いていると考えられる。さらに水が増えてメタノールと水のモル比が1:2となる辺りで、領域Ⅲ ($0.3 > X$)になる。領域Ⅲでは水が増えるとともに、水の3次元ネットワークが支配的になっていき、メチル基の周りに水分子が近づく3次元構造が形成されてくる。このような局所構造変化は分子動力学シミュレーションによっても再現されている。なお、物性的には領域Ⅱと領域Ⅲの境界周辺のモル分率で粘度が最大になることが知られており、軟X線吸収分光から分かった3次元性を帯びた新たなメタノールと水のネットワーク構造との関連も示唆される。

現在、メタノール水溶液以外の様々な溶液についても、C-K, N-K, O-K吸収端XAS測定によって局所構造の研究を積み重ねているところである。さらに今後、光化学反応などへの応用も計画している。

4. 硫酸鉄水溶液の電気化学反応のXAS測定¹¹⁾

溶液中の電気化学反応を理解する上で、電気二重層を含む電解質溶液の局所構造を調べることが重要である。そこで我々は透過法XAS測定のための液体セルに電極を備えることにより、電気化学反応中の電解質溶液のXAS測定を可能にした。**Fig. 1**で示した液体セルに作用極、対極、参照極を設置した。**Fig. 4**に設置した電極の模式図を示す。液体層(Ⅲ)を構成する1枚の Si_3N_4 メンブレンを、金を蒸着した Si_3N_4 メンブレンにして作用極とした。対極には白金メッシュを用いた。参照極には飽和KCl溶液で

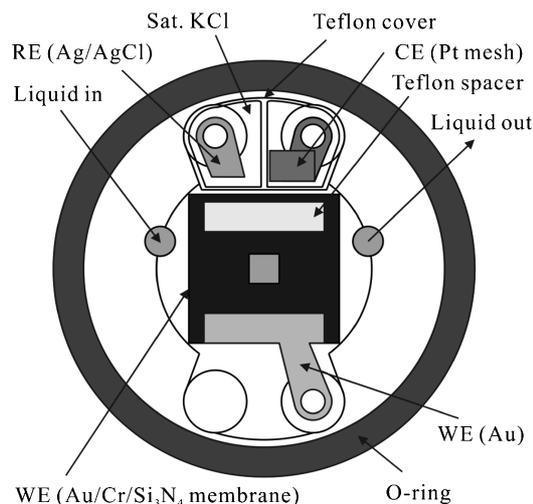


Fig. 4 Schematics of three electrodes included in the liquid layer (region III). The working electrode (WE) is Au-deposited on a Si_3N_4 membrane. The counter electrode (CE) is a Pt mesh. The reference electrode (RE) is Ag/AgCl immersed in a saturated KCl solution.

満たしたAg/AgCl電極を用いた。参照極をテフロンで覆うことにより、飽和KCl溶液を試料溶液と分離した。電極の電位変化はポテンショスタットを用いて行った。

完成した電気化学セルを用いて、硫酸鉄水溶液のFe-L吸収端XAS測定を行った¹¹⁾。**Fig. 5**に硫酸鉄水溶液(0.5 M, pH=2.2)の、異なる電位におけるFe-L吸収端XASスペクトルを示す。それぞれのスペクトルは一定電位で測定して、測定後に次の電位に移行して、スペクトル測定するのを繰り返した。スペクトル測定は0.05 Vごとに行い、一つの測定に10分程度要するため、電位の掃引速度は0.08 mV/sとなる。**Fig. 5(a)**に示すように、電極電位を上げると、Fe(II)からFe(III)への酸化が進行する。一方、**Fig. 5(b)**に示すように、電極電位を下げると、Fe(III)からFe(II)への還元が起こる。還元過程ではXASスペクトルが、電極電位に対して線形に変化するのに対して、酸化過程では非線形に変化することが分かった。そこで、それぞれのXASスペクトルをFe(II)とFe(III)の標準スペクトルでフィッティングすることにより、溶液中のFe(II)とFe(III)の存在比率を求めた。

Fig. 5(c)に異なる電極電位における、溶液中のFe(II)イオンの存在比率を示す。電位上昇によるFe(II)の酸化過程により、Fe(II)の割合が減少する。一方、電位降下によるFe(III)の還元過程により、Fe(II)の割合が増える。還元過程は1つの過程(0.29 V)であるのに対して、酸化過程には2つの過程(0.34 V, 0.72 V)があることが分かった。

以上の酸化還元過程を調べるために、異なる電位掃引速度(5 mV/s, 20 mV/s)でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。還元過程については、掃引速度を変えてもピーク値はほとんどXASの結果と変わらなかつ

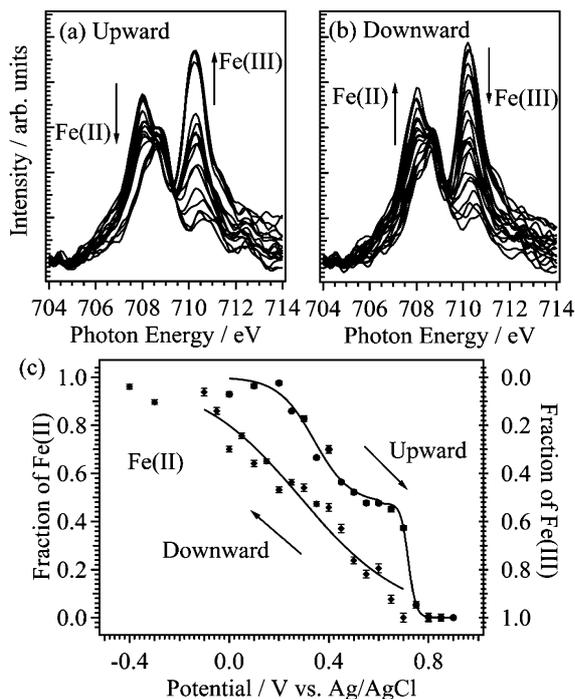


Fig. 5 Fe L-edge XAS spectra of Fe ions in a 0.5 M aqueous iron sulfate at different potentials: (a) increasing from 0.0 to 0.9 V and (b) decreasing from 0.9 to -0.4 V. The applied potential in the XAS spectra are changed in the direction of arrows. (c) Fraction of Fe(II) ions as a function of potential versus Ag/AgCl with saturated KCl solutions, which is obtained by fitting the XAS spectra at different potentials to a superposition of the reference spectra of Fe(II) and Fe(III) ions. The arrows indicate the scanning direction of applied potential.

た。この過程は単純な Fe(III) の還元過程であり、20 mV/s でも平衡に達している。一方、酸化過程を調べたところ、0.72 V の酸化過程は CV においてもピーク値がほとんど変わらず、単純な Fe(II) の酸化過程であることが分かる。しかし 0.08 mV/s (XAS) において、0.34 V にみられた酸化過程は、5 mV/s (CV) では 0.57 V のピーク値となり、20 mV/s (CV) では見られなかった。ピーク値が異なる電位掃引速度で変動したのは、この酸化過程が平衡に達していないためである。高濃度の硫酸鉄水溶液においては、硫酸イオンにより酸化反応や電極近傍の拡散過程が阻害されることが知られている¹⁴⁾。そのため硫酸イオンにより、この酸化過程の反応速度が非常に遅くなり、異なる電位掃引速度でピーク値が変動したと考えられる。以上のように、電気化学反応中の硫酸鉄水溶液の鉄イオンの価数変動を Fe-L 吸収端 XAS によりその場観測して、得られた結果が CV 測定の結果と矛盾しないことを明らかにした。

今後、本手法を発展させて、電気化学反応中の電気二重層の局所構造変化を明らかにしていく予定である。さらに、より一般的にはその場観測手法として、溶液と固液界面の局所構造変化の研究を展開していく予定である。

謝辞

本稿で述べた研究を支援して頂いた分子科学研究所の小杉信博教授に深く感謝致します。クラスター研究ではベルリン自由大学の Eckart Rühl 教授、電気化学研究ではマックマスター大学の Adam P. Hitchcock 教授との共同研究が重要でした。技術開発関係では、前小杉グループの初井宇記博士 (理化学研究所)、UVSOR 施設技術職員の堀米利夫氏の支援が欠かせませんでした。また、UVSOR 施設スタッフの支援で信頼性ある測定が可能になっています。最近の研究では小杉グループの湯沢勇人博士、院生の望月建爾氏に助けられています。この場をお借りして深く感謝致します。

参考文献

- 1) M. Nagasaka, T. Hatsui and N. Kosugi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **166-167**, 16 (2008).
- 2) M. Nagasaka, T. Hatsui, H. Setoyama, E. Rühl and N. Kosugi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **183**, 29 (2011).
- 3) M. Nagasaka, N. Kosugi and E. Rühl: *J. Chem. Phys.* **136**, 234312 (2012).
- 4) M. Nagasaka, E. Serdaroglu, R. Flesch, E. Rühl and N. Kosugi: *J. Chem. Phys.* **137**, 214305 (2012).
- 5) S. Myneni, Y. Luo, L.-Å. Näslund, M. Cavalleri, L. Ojamäe, H. Ogasawara, A. Pelmenschikov, P. Wernet, P. Väterlein, C. Heske, Z. Hussain, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L213 (2002).
- 6) K. R. Wilson, B. S. Rude, T. Catalano, R. D. Schaller, J. G. Tobin, D. T. Co and R. J. Saykally: *J. Phys. Chem. B* **105**, 3346 (2001).
- 7) K. R. Wilson, B. S. Rude, J. Smith, C. Cappa, D. T. Co, R. D. Schaller, M. Larsson, T. Catalano and R. J. Saykally: *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 725 (2004).
- 8) D. F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S. Fadley, Z. Hussain and M. Salmeron: *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3872 (2002).
- 9) D. T. Bowron, M. H. Krisch, A. C. Barnes, J. L. Finney, A. Kaprolat and M. Lorenzen: *Phys. Rev. B* **62**, R9223 (2000).
- 10) M. Nagasaka, T. Hatsui, T. Horigome, Y. Hamamura and N. Kosugi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177**, 130 (2010).
- 11) M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, A. P. Hitchcock and N. Kosugi: *J. Phys. Chem. C* **117**, 16343 (2013).
- 12) S. Sarkar and R. N. Joarder: *J. Chem. Phys.* **99**, 2032 (1993).
- 13) S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney and A. K. Soper: *Nature* **416**, 829 (2002).
- 14) M. Iwai, H. Majima and Y. Awakura: *Metall. Mater. Trans. B* **13**, 311 (1982).

● 著者紹介 ●



長坂将成

分子科学研究所 助教

E-mail: nagasaka@ims.ac.jp

専門：物理化学、軟 X 線分光

【略歴】

2007年3月、東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了、博士(理学)。
2007年4月より現職。