

波長分散型 X 線 CTR 散乱法による界面現象のその場追跡

白澤徹郎

産業技術総合研究所 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

Wolfgang Voegeli

東京学芸大学 〒184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

荒川悦雄

東京学芸大学 〒184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

高橋敏男

東京学芸大学 〒184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

増田卓也

物質材料研究機構 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

魚崎浩平

物質材料研究機構 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

要旨

X 線 CTR (crystal truncation rod) 散乱は表面・界面の原子配列を非破壊解析できる強力な方法として用いられてきたが、構造解析に必要なデータセットの取得に時間がかかるため、その利用の多くは静的な構造の解析に留まっていた。我々は、界面構造の原子スケール非破壊その場追跡への展開を目指して、多波長同時分散光学系を用いた X 線 CTR 散乱プロファイルの迅速測定法を開発してきた。本稿では、その特徴を示すとともに、固-気、固-液、固-固界面のその場追跡の結果を紹介する。

1. はじめに

電池や触媒などにおいて実動条件下での材料分析が求められるなか、埋もれた界面の分析において放射光を用いた分析が重要な役割を果たしていることは論を俟たない¹⁻⁵⁾。中でも、X 線 CTR (crystal truncation rod) 散乱法は、界面の原子配列を $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Å の精度で非破壊解析できる方法であり⁶⁻⁸⁾、最も信頼性の高い構造解析法として用いられてきた。しかし、原子配列の定量解析に必要なデータセットの取得に長時間を要するため、その利用のほとんどは静的な構造の解析に留まっていた。CTR 散乱は、その名前のおとおり、結晶の電子密度が表面で打ち切られることで生じる、表面に垂直な方向に伸びるロッド状の X 線散乱である (Fig. 1(a))。従来の測定法では、単色平行化した放射光 X 線を試料に入射して、試料や検出器を回転させながら CTR に沿った散乱強度分布を 1 点ずつ測定するため、1 本の CTR を測定するのに数時間以上を要していた。2 次元検出器を用いることで、CTR の 1 点における積分強度を一度に取得できる (ポイント検出器を用いた測定ではロッキングカーブ測定が必要) ため測定を迅速化できるが⁹⁾、それでも 1 本の CTR の測定に約 10 分以

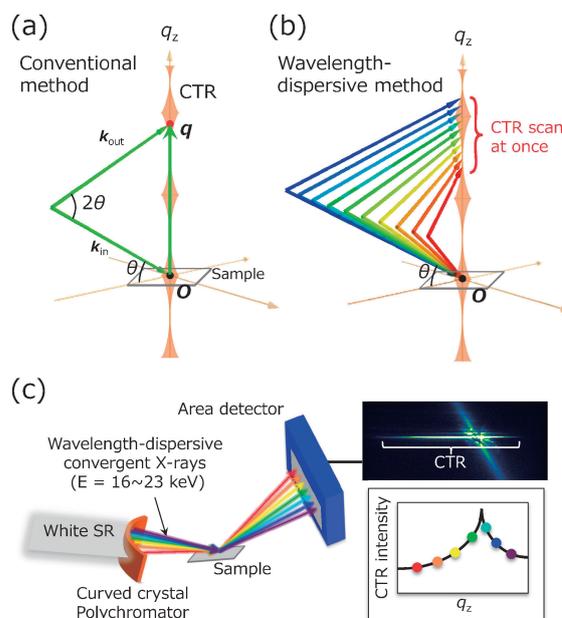


Fig. 1 (Color online) Diffraction condition for the specular CTR scattering with (a) monochromatic X-rays and (b) wavelength-dispersive convergent X-rays. (c) A schematic illustration of the wavelength-dispersive CTR measurement.

上を要していた。

我々は、波長分散型 CTR 散乱法の開発により、CTR 散乱プロファイルを 1 秒以下で測定することに成功した¹⁰⁾。この方法は、Fig. 1(c) に示すように、湾曲結晶ポリクロメーターを用いて、白色放射光源から波長毎に進行方向が異なる波長分散集束 X 線を作り出し、CTR プロファイルを 2 次元検出器で同時測定する方法である。Fig. 1(b) に示すように、視射角が同じでも波長毎に散乱ベクトルが異なるため、CTR プロファイルを広範囲に同時測定できる。方法論の詳細については、本誌の過去の記事を参照していただきたい¹¹⁾。このような湾曲結晶を用いた波長分散 X 線は当初は X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定¹²⁾ に用いられ、その後、X 線反射率の迅速測定にも利用されている¹³⁾。

実験装置を Fig. 2 に示す。実験は KEK PF-AR の NW2A で行い、Tapered undulator による高強度で滑らかなスペクトルの白色放射光源を利用した¹⁴⁾。ビームラインに備えられた 2 枚の Rh コート平板ミラーで高調波をカットし、1 枚の Rh コート湾曲平板ミラーで鉛直方向に集光した。湾曲結晶には厚さ 0.1 mm の Si(110) ウェハを透過配置で使い、波長分散 X 線のエネルギー範囲は約 16–23 keV であった。試料位置でのビームサイズは縦横ともに半値全幅約 0.15 mm であった。ゴニオメーターは回転テーブル上に置かれており、波長分散 X 線の進行方向に対して位置調整できる。測定した CTR 強度プロファイルを入射光スペクトルで規格化することで、解析用データを取得できる。

迅速測定法の開発は海外でも進められている。Gustafson らは高エネルギー単色 X 線 (約 80 keV) と受光面積の大きなフラットパネル検出器を用いて、微小視射角配置により複数の CTR の断面を同時測定した¹⁵⁾。Magnussen らは、高橋らが開発した透過型 CTR 散乱測定法^{16,17)} を応用して、高エネルギー単色 X 線 (約 40–70 keV) と 2 次

元検出器を用いて固液界面からの複数の CTR の断面の 2 次元分布を同時測定した¹⁸⁾。これらの方法では、約 1 秒で表面に平行な面内の構造情報を得ることができ、前者の方法は、ガス触媒反応における触媒表面の酸化層の形成¹⁵⁾ やナノ粒子触媒の形体変化の観察¹⁹⁾ に用いられており、後者の方法は、電気化学反応における表面超構造の生成/消滅の観察に用いられている¹⁸⁾。これらの方法に対する我々の方法の特徴は、深さ方向の原子位置を約 1 秒の時間分解能で定量解析できることである。本稿では、この特徴を利用した 3 つの解析例を紹介する。

2. TiO₂ 表面の光誘起超親水化現象

1997年に報告されたこの現象²⁰⁾は、紫外光照射により疎水性の TiO₂ 表面が超親水性に変化する現象であり (Fig. 3(a)), 防曇, 冷却, セルフクリーニング機能など, 酸化チタンコーティングの応用範囲を大きく広げた重要な発見である^{21–23)}。実用化が広がる一方で、超親水化のメカニズムについては未だに議論されており、大別すると 2 つのモデルが提案されている。1 つは、疎水性の表面吸着物が光触媒反応により分解され、親水性の表面が現れるという考えである^{24–29)}。他方、発見者の橋本らは、光分解のモデルでは説明できない実験結果を踏まえて、TiO₂ 表面構造そのものが変化して超親水化するモデルを提案している^{22,30–35)}。メカニズム解明のためには、湿潤環境下での表面プロセスを原子スケールで明らかにする必要がある。このため、超高真空下での表面分析による検証は困難である。さらに、超親水性表面は準安定状態であり真空中では直ちに元の疎水性表面に戻る事が知られている³⁶⁾。我々は、X 線 CTR 散乱法により、湿潤環境における紫外光照射中のルチル型 TiO₂ (110) 表面の構造変化を調べた³⁷⁾。ルチル型 TiO₂ (110) 表面は TiO₂ 結晶多系の中で最

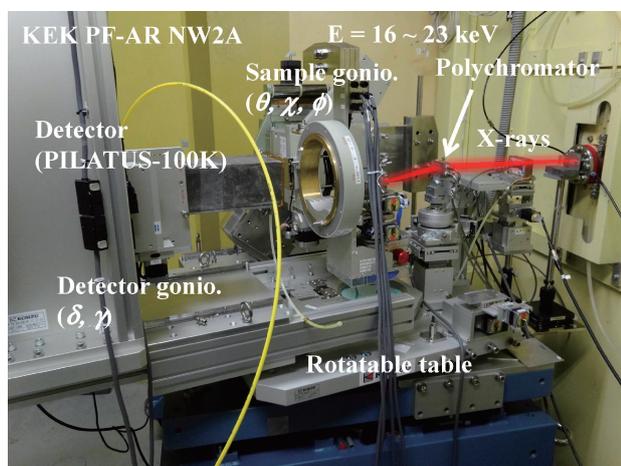


Fig. 2 (Color online) A photograph of the wavelength-dispersive CTR diffractometer.

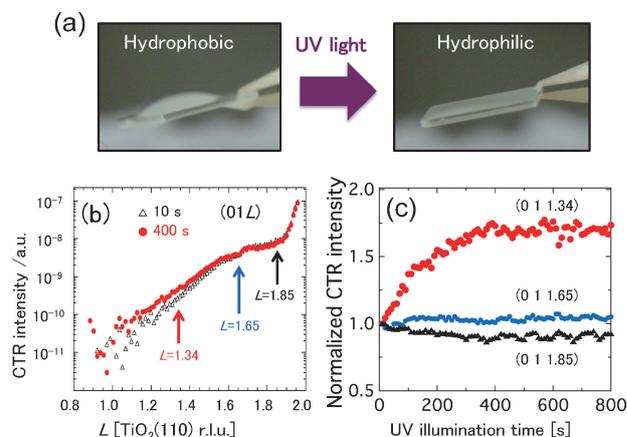


Fig. 3 (Color online) (a) The hydrophobic and photoinduced superhydrophilic state of the rutile-TiO₂(110) surface. (b) (01L) CTR profiles during the UV illumination (365 nm, 87 mW/cm²). (c) Time evolutions of the CTR intensity during the UV illumination³⁷⁾.

も低い表面エネルギーを持つ重要な表面である³⁸⁾。

Fig. 3(b)に、波長分散法により同時測定したCTR 散乱プロファイル ((01L) ロッド) を示す。表面感度向上のために、X線視射角 0.5° の微小視射角配置で測定した。なお、(01L) ロッドは“oxygen rod”と呼ばれ、結晶内部のTi原子からの寄与を含まないため³⁹⁾、表面構造の変化に敏感である。紫外光 (波長365 nm, 87 mW/cm²) 照射によりCTRプロファイルが変化し、**Fig. 3(c)**に示すように、 $L=1.34$ においては強度が増加する一方で $L=1.85$ では強度が減少し、 $L=1.65$ においてはほとんど変化しなかった。このようなCTRの非一様な変化は、原子レベルの表面構造変化を示している。また、鏡面反射ロッドにおいては、表面TiO₂層の構造不均一化を示す、anti-Bragg点(2つのBragg peakの中間点)付近における強度減少が見られた³⁷⁾。観察された構造変化の時間スケール~100秒は水の接触角変化の時間スケールと同等である³⁰⁾。構造変化が観察された試料においては、水の接触角測定によって超親水性(接触角~0°)が確認された。また、超親水化の紫外光パワー閾値である20 mW/cm²以下³⁰⁾では構造変化は観察されなかった。これらの事実は、超親水性と表面構造変化との密接な関係を示している。

詳細な表面構造変化は、紫外光照射前後において測定した複数のCTRプロファイルの解析により明らかになった³⁷⁾。**Fig. 4(a)**に示すように、疎水性の表面は、Ti原子の直上位置にある酸素原子(O_T)と橋かけ位置にある酸素原子(O_B)により終端されており、Ti-O結合長より、O_Tは水分子中の酸素原子であり(Ti-O距離2.09 Å)、O_Bは水素化していない酸素原子(Ti-O距離1.84 Å)であることが示唆された。また、その上には酸素原子(AW)がO_TとO_Bの橋かけ位置に存在しており、O-O結合距離(2.9 Å)からAWは水分子であることが示唆された。AWのサイト占有率は0.3程度であり、まばらな存在を示している。他方、超親水性表面においてはO_TとO_Bおよ

び最表面TiO層において大きな原子位置のゆらぎ(参考文献37のFig. 4(b)を参照)が観察され、その上にあった秩序配列した吸着水分子AWは観察されなかった。すなわち、構造乱れの大きなO_TおよびO_Bの上では、吸着水分子はもはや秩序配列していないことを示している。また、Ti-O_T結合長は紫外光照射により約0.1 Å減少しており、H₂OからOHへの変化を示している。

この構造変化をもとに、以下の超親水化メカニズムを提案した³⁷⁾。まず、光生成した正孔が表面に到達し⁴⁰⁾、O_TサイトのH₂Oと反応してOHになり、同時に水素原子が放出される(**Fig. 4(b)**)。この水素原子はO_Bサイトの酸素原子と反応してOHを形成し、最終的にO_TサイトとO_Bサイトの両方にOHが形成する。このようなO_TサイトからO_Bサイトへの水素移動は、走査型トンネル顕微鏡の観察により報告されている⁴¹⁾。結果として、準大気圧下での光電子分光実験により観察されたように⁴²⁾、表面OH基の密度が増加して水分子吸着の活性サイトとなり、超親水性が生じると考えられる。O_TサイトとO_Bサイトに形成したOHは、格子位置から変位して隣り合うOHと水素結合することが知られている⁴³⁾。構造解析で示された大きな構造揺らぎは、この水素結合により生じたと考えられる。超親水性表面はドメイン構造を持つことが知られており²⁰⁾、これは水素結合による格子歪みの緩和と関連していると考えられる。

3. メタノール電気分解におけるPt(111)電極表面構造の変化

電気化学反応は、反応分子の表面吸着、表面拡散、中間体の生成/分解、反応生成物の脱離など、様々な素過程を含む複雑な現象であるため、これら素過程を分子・原子スケールで観察することが反応の本質の理解に役立つ。このような観点から、面方位と表面構造が定義された単結晶電極を用いた電気化学界面のその場観察が行われており、反応過程に関する重要な知見が得られてきた^{3,4,44)}。中でも、表面X線回折法は界面構造の決定に中心的な役割を果たしており⁴⁵⁻⁴⁷⁾、静的な構造の解析だけではなく、電極表面における表面超構造の生成/消滅^{18,48,49)}、表面酸化過程⁵⁰⁾やエッチング過程⁵¹⁾などのその場追跡が行われてきた。これら従来の時分割測定では、CTRや表面超構造ロッドにおける特定の1点の変化が観察されていたが、原子配列変化を定量的に解析するには、広範囲なロッドプロファイルの時分割測定が必要である。

我々は、波長分散法を用いてメタノール電気分解におけるPt(111)単結晶電極表面の構造変化を定量解析した⁵²⁾。メタノール電気分解は直接メタノール燃料電池に利用される重要な反応である。全体の反応式は $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ であるが、実際には複数の反応中間体を含む複雑な反応であることが知られている⁵³⁾。中でも最も重要な反応中間体はCO被毒層である。メタノール分子

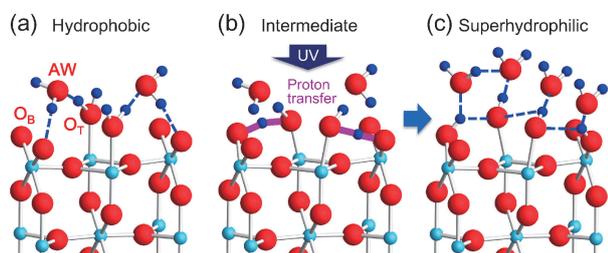


Fig. 4 (Color online) A possible mechanism of the photoinduced wettability transition of the rutile-TiO₂(110) surface³⁷⁾. (a) The hydrophobic surface is covered with O atom (O_T) located atop the five-coordinate Ti atom, bridging O atom (O_B), and ordered adsorbed water molecule (AW). (b) UV-light induces a proton transfer from the O_T site to the O_B site. (c) The resulting OH groups at the O_T and O_B sites can be active sites for the water adsorption due to an increased number of hydrogen bonds (dashed lines).

は Pt 表面に吸着すると直ちに吸着 CO 分子に分解することが知られている： $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ，ここで，下付の“ads”は表面吸着を示す。 CO_{ads} は Pt 表面の大部分を覆うためメタノール分解活性が著しく低下する。 CO_{ads} は表面に吸着した OH などの酸素種と反応して CO_2 になって表面から脱離し ($\text{CO}_{\text{ads}} + \text{OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$)，これと同時にメタノール分解の活性が増加するとされている。我々は， CO_{ads} 被毒層の生成/脱離の kinetics に注目して反応中その場追跡実験を行った。

Fig. 5 に Pt(111) 電極表面の構造変化と酸化電流の関係を示す。**Fig. 5(a)** および **5(c)** は Pt(111) 最表面原子層のバルク位置からの変位 (Δz) を示しており，Pt(111) 電極の電位を掃引しながら 00L CTR プロファイルを 1 秒間隔で測定し，各データを定量解析して得られたものである。**Fig. 5(b)** および **5(d)** は同時に測定した Cyclic voltammogram (CV) である。CO, H, OH などの表面吸着種からの X 線散乱強度は Pt に比べて極めて小さいため，先行報告の静的な CTR 散乱実験⁵⁴⁾と同様に，その位置を特定できなかったが，以下に示すように Δz の値は吸着種とその密度により変化するため，同時測定した CV との突き合わせにより反応過程を理解できる。**Fig. 5(b)** において，0.0–0.4 V (vs. reversible hydrogen electrode, RHE) においては，Pt 表面は CO_{ads} に被毒されており酸化電流はほとんど流れない⁵⁵⁾。このとき Δz の値は約 0.11 Å であり，Pt 表面層は CO_{ads} との強い相互作用⁵⁶⁾により浮き上がった状態にある。この値は， CO_{ads} が周期配列した Pt(111)-(2×2)-3CO 構造における値と同等である⁵⁴⁾。電位が約 0.6 V 以上

になると CO_{ads} が酸素種との酸化反応により脱離するため， Δz の値が急激に小さくなるとともに酸化電流が急増する。負方向の電位走査においては， CO_{ads} の再吸着により Δz の値は再び大きくなる。この時分割測定によって得られた重要な結果は，0.5–0.7 V の領域において Δz の変化にヒステリシスが見られ，酸化電流のヒステリシスと同期している点である。電位掃引速度を 50 mV/s に上げると，**Fig. 5(c)** および **(d)** に示すように，ヒステリシスは大きくなる。この結果は CO_{ads} の脱離が律速過程であることを明瞭に示している。静的な測定では定常状態を観察するためこのようなヒステリシスは観測されない。

CO_{ads} の脱離過程を電位ステップの実験により調べた結果を **Fig. 6** に示す。**Fig. 6(a)** および **(b)** は，電位を 0.0 V (CO_{ads} 被毒状態) から 0.8 V (CO_{ads} 脱離状態) にステップ状に増加させた後の Δz および電流の変化である。電位ステップ後は CO_{ads} の脱離により Δz が徐々に小さくなっているが，興味深いことに，最初の約 5 秒間においては Δz は減少せず，むしろわずかに増大している。このような Δz の変化は，**Fig. 5** に示す電位走査の実験でも観察されている。すなわち，**Fig. 5(a)** において正方向の電位走査で酸化電流が流れ始める電位領域 0.4–0.6 V において Δz がわずかに増加している。この変化は， CO_{ads} 脱離とともに CO_{ads} 被毒面積が単調に減少するという単純なモデルでは説明できない。なぜなら， Δz は表面の平均情報であるため， CO_{ads} 被毒層の面積とともに減少するはずだからである。第一原理計算によると，CO–CO 分子間には斥力相互作用が働き， CO_{ads} の密度が小さくなると CO_{ads} –Pt 相互作用は大きくなる⁵⁷⁾。すなわち， Δz の増加は CO_{ads} 密

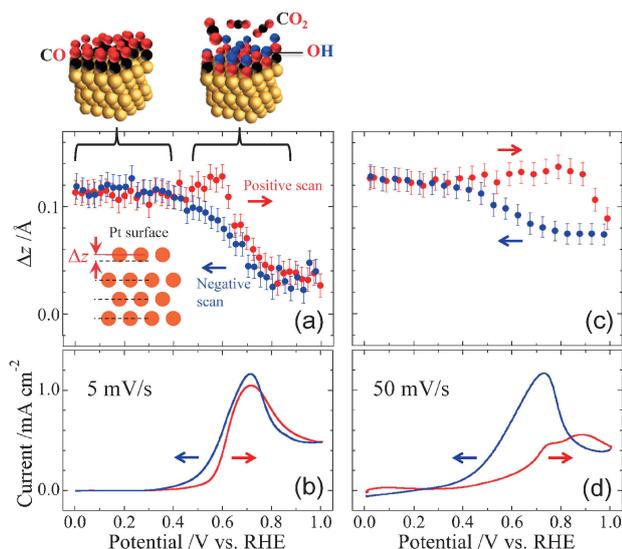


Fig. 5 (Color online) Vertical displacement of the surface atomic layer of the Pt(111) electrode during the potential scan in the methanol solution (0.5 M $\text{CH}_3\text{OH}/0.1$ M HClO_4) and the simultaneously measured CV⁵²⁾. (a) and (b) The potential scan rate was 5 mV/s. (c) and (d) The potential scan rate was 50 mV/s.

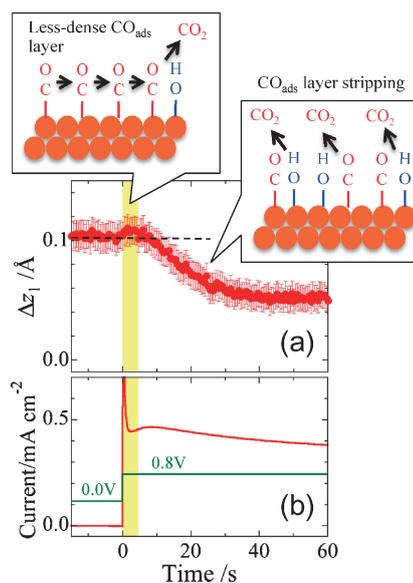


Fig. 6 (Color online) Time evolutions of the vertical displacement of the surface atomic layer of the Pt(111) electrode (upper panel) and anodic current (lower panel) after a potential step from 0.0 V to 0.8 V in the methanol solution⁵²⁾.

度の小さな被毒層の形成を示唆している。先行報告によると、表面ステップ端などの OH 吸着の活性サイトにおいて、 CO_{ads} の酸化反応が優先的に起こる⁵⁸⁾。また、 CO_{ads} は室温でも Pt 表面上を拡散することが報告されている⁵⁹⁾。これらを勘案すると、Fig. 6(a) の挿入図に示すように、 CO_{ads} 酸化脱離が表面ステップ端などの反応活性サイトで始まり、これにより生じた CO_{ads} 被毒層の密度勾配を無くすように表面テラスの CO_{ads} が拡散することで、 CO_{ads} 密度が小さく、かつ Pt 表面に強く吸着した被毒層が平均場的に形成する、というモデルが考えられる。同様のモデルは電気化学測定⁶⁰⁾や赤外分光測定⁶¹⁾により示唆されていたが、本研究により、強く吸着した CO_{ads} 被毒層の形成が明確に示された。

4. トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3 薄膜の成長過程

固相界面の例として薄膜成長過程のその場追跡について紹介する。代表的なトポロジカル絶縁体である Bi_2Te_3 を Si(111) 基板上に成長させながら、波長分散法によって 00L CTR 散乱プロファイルを 1 秒間隔で時分割測定した。この実験では、同時測定可能な q_z 範囲を広げるために、試料のあおり角を水平面から約 45° に傾けることで波長分散 X 線の角度分散 (集束角 $\sim 4^\circ$) をも利用した⁶²⁾。これにより、同時測定可能な q_z 範囲が $2.0\text{--}2.9 \text{ \AA}^{-1}$ から $2.0\text{--}4.0 \text{ \AA}^{-1}$ に拡大した。Fig. 7(a) に薄膜成長中に観察された検出器画像を示す。成長開始後すぐに界面の濡れ層 (Wetting layer)^{63,64)} が形成し、その後、 Bi_2Te_3 層の QL (quintuple layer) を単位 (Fig. 7(b) 挿入図を参照) とした

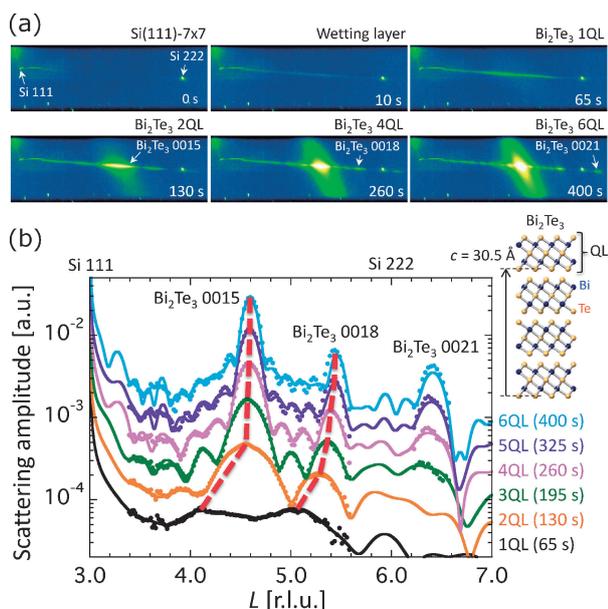


Fig. 7 (Color online) Specular CTR profiles during the growth of Bi_2Te_3 film on Si(111). (a) Detector images. (b) The experimental (symbols) and calculated (solid lines) CTR profiles. Inset shows the atomic structure of Bi_2Te_3 .

layer-by-layer 成長を示す膜厚フリンジの変化が観察された。Fig. 7(b) に CTR 散乱強度プロファイルを示す。 Bi_2Te_3 の Bragg peak の位置は破線で示すように膜厚 1-3QL の間で急激に変化し、その後は膜厚増加とともにバルク位置に漸近した。この構造変化はトポロジカル物性の変化と相関していると考えられる。 Bi_2Te_3 を極薄化すると、2-3QL でトポロジカル表面状態が消え始め、厚さ 1QL では完全に消失することが報告されている⁶⁵⁾。その原因として、真空側と界面側の表面状態の相互作用による 3 次元トポロジカル絶縁体から 2 次元トポロジカル相へのクロスオーバーや、従来絶縁体への量子相転移が示唆されている^{66,67)}。時分割測定したデータをフィッティング (Fig. 7(b) の実線) して、薄膜の内部構造 (原子層間隔) を解析すると、膜厚 1-3QL までは表面側と裏面側とで非対称な構造になっており、4QL 以上では膜厚増加とともに非対称性が緩和することが分かった。従来の電子状態計算では表面と裏面とで対称な構造モデルが用いられてきたが、今回得られた構造モデルを用いることで、極薄化による電子状態変化についての新たな知見が期待される。

5. おわりに

波長分散型 CTR 散乱法を用いた界面現象のその場追跡例を紹介した。本方法論の特徴である、広範囲な CTR プロファイルの同時測定により、界面の不可逆的な原子位置変化を 1 秒程度で追跡可能であることを示した。今後、全固体電池界面や触媒表面における動的現象の観察などへの適用を予定している。他方、CTR 散乱法には、原子スケールで平滑な結晶性試料しか解析できないという原理的な制約がある。このため、本稿で紹介したようなモデル試料を用いた構造と物性・機能相関の研究には有効であるが、実材料を対象とした観察は一般に難しい。今後の産業利用への展開を狙って、同様の光学系を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 法の開発を検討している。この方法では、従来は個別に行われている SAXS と XAFS の同時・迅速測定が可能であり、SAXS で得られるナノ構造体のサイズや形体情報と、XAFS で得られる X 線吸収元素の化学状態および原子スケール局所構造情報を同時取得できるため、反応中の触媒粒子の形状および活性原子の化学状態および構造変化の同時観察など、実動条件下でのマルチスケール時分割解析が可能になることが期待される。

謝辞

波長分散型 CTR 散乱法の開発は、故・松下正先生を中心に行われました。心より感謝の意と尊敬の念を表します。専用回折計の開発は、JST さきがけ研究 (JPMJPR13C5) の支援のもとで行われました。放射光利用実験は、KEK 放射光共同利用実験課題 2013S2-001, 2014G152, 2015S2-009 のもとで行われました。

参考文献

- 1) Operando Research in Heterogeneous Catalysis, Eds. J. Frenken and I. Groot, (Springer Nature, Switzerland, 2016).
- 2) Current Trends of Surface Science and Catalysis, Ed. J. Y. Park, (Springer, New York, 2014).
- 3) Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications, Ed. A. Wieckowski, (Marcel Dekker, New York, 1999).
- 4) T. Masuda and K. Uosaki, Novel In Situ Techniques, in Electrochemical Science for a Sustainable Society: A Tribute to John O'M Bockris, vol. 6, Ed. K. Uosaki (Springer: Cham, Switzerland, 2017).
- 5) F. Lin, Y. Liu, X. Yu, L. Cheng, A. Singer, O. G. Shpyrko, H. L. Xin, N. Tamura, C. Tian, T.-C. Weng, X.-Q. Yang, Y. S. Meng, D. Nordlund, W. Yang and M. M. Doeff: Chem. Rev. **117**, 13123 (2017).
- 6) R. Feidenhans'l: Surf. Sci. Rep. **10**, 105 (1989).
- 7) I. K. Robinson, in Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 6, Chap. 7, Eds. G. Brown and D. Moncton, (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- 8) T. Shirasawa and T. Takahashi, Surface X-ray Diffraction, in Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11053-4>, (Elsevier 2014).
- 9) C. M. Schlepütz, R. Herger, P. R. Willmott, B. D. Patterson, O. Bunk, Ch. Brönnimann, B. Henrich, G. Hülsen and E. F. Eikenberry: Acta Cryst. **A61**, 418 (2005).
- 10) T. Matsushita, T. Takahashi, T. Shirasawa, E. Arakawa, H. Toyokawa and H. Tajiri: J. Appl. Phys. **110**, 102209 (2011).
- 11) 白澤徹郎, 荒川悦雄, Wolfgang Voegeli, 高橋敏男, 松下正: 放射光 **25**, 229 (2012).
- 12) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 2223 (1981).
- 13) T. Matsushita, Y. Niwa, Y. Inada and M. Nomura: Appl. Phys. Lett. **92**, 024103 (2008).
- 14) S. Yamamoto, K. Tsuchiya and T. Shioya: AIP Conf. Proc. **705**, 235 (2004).
- 15) J. Gustafson, Shipilin, C. Zhang, A. Stierle, U. Hejral, U. Ruett, O. Gutowski, P.-A. Carlsson, M. Skoglundh and E. Lundgren: Science **343**, 758 (2014).
- 16) T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa and S. Kikuta: Surf. Sci. **242**, 54 (1991).
- 17) H. Tajiri, O. Sakata and T. Takahashi: Appl. Surf. Sci. **234**, 403 (2004).
- 18) F. Reikowski, T. Wiegmann, J. Stettner, J. Drnec, V. Honkimäki, F. Maroun, P. Allongue and O. M. Magnussen: J. Phys. Chem. Lett. **8**, 1067 (2017).
- 19) U. Hejral, P. Müller, O. Balmes, D. Pontoni and A. Stierle: Nat. Commun. **7**, 10964 (2016).
- 20) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: Nature **388**, 431 (1997).
- 21) H. Irie, K. Sunada and K. Hashimoto: Electrochemistry **72**, 807 (2004).
- 22) K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 8269 (2005).
- 23) A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk: Surf. Sci. Rep. **63**, 515 (2008).
- 24) J. M. White, J. Szanyi and M. A. Henderson: J. Phys. Chem. B **107**, 9029 (2003).
- 25) J. Yates: Surf. Sci. **603**, 1605 (2009).
- 26) T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thompson, D. Panayotov, O. Diwald and J. T. Yates: J. Phys. Chem. B **109**, 15454 (2005).
- 27) T. L. Thompson and J. T. Yates: Chem. Rev. **106**, 4428 (2006).
- 28) N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi and K. Wagatsuma: Langmuir **25**, 11586 (2009).
- 29) N. Ishida and D. Fujita: J. Vac. Sci. Tech. A **30**, 051402 (2012).
- 30) R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B **103**, 2188 (1999).
- 31) M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: Chem. Mater. **12**, 3 (2000).
- 32) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B **105**, 3023 (2001).
- 33) A. Nakajima, S. Koizumi, T. Watanabe and K. Hashimoto: J. Photochem. Photobiol. A **146**, 129 (2001).
- 34) R. D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B **105**, 1984 (2001).
- 35) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B **107**, 1029 (2003).
- 36) H. Irie and K. Hashimoto: Photocatalytic Active Surfaces and Photo-Induced High Hydrophilicity/High Hydrophobicity, in Environmental Photochemistry Part II, Eds. P. Boule, D. W. Bahnemann, and P. K. Robertson, (Springer Berlin Heidelberg, 2005).
- 37) T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Takahashi and T. Matsushita: J. Phys. Chem. C **120**, 29107 (2016).
- 38) M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt and R. D. King-Smith: Phys. Rev. B **49**, 16721 (1994).
- 39) Y. S. Chu, T. E. Lister, W. G. Cullen, H. You and Z. Nagy: Phys. Rev. Lett. **86**, 3364 (2001).
- 40) N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov and E. Pelizzetti: J. Phys. Chem. **99**, 16655 (1995).
- 41) S. Tan, H. Feng, Y. Ji, Y. Wang, J. Zhao, A. Zhao, B. Wang, Y. Luo, J. Yang and J. G. Hou: J. Am. Chem. Soc. **134**, 9978 (2012).
- 42) M. Lampimäki, S. Schreiber, V. Zelenay, A. Křepelová, M. Birrer, S. Axnanda, B. Mao, Z. Liu, H. Bluhm and M. Ammann: J. Phys. Chem. C **119**, 7076 (2015).
- 43) A. V. Bandura, D. G. Sykes, V. Shapovalov, T. N. Truong, J. D. Kubicki and R. A. Evarestov: J. Phys. Chem. B **108**, 7844 (2004).
- 44) C. Korzeniewski, V. Climent and J. M. Feliu: J. M., Electrochemistry at Platinum Single Crystal Electrodes, in Electrochemistry A Series of Advances, vol. 24, Eds. A. J. Bard and C. Zoski, (CRC Press: Boca Raton, Florida, 2012).
- 45) Z. Nagy and H. You: Electrochim. Acta **47**, 3037 (2002).
- 46) N. M. Marković and R. N. Ross: Surf. Sci. Rep. **45**, 117 (2002).
- 47) K. Uosaki: Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 030102 (2015).
- 48) I. M. Tidswell, N. M. Marković and P. N. Ross: J. Electroanal. Chem. **376**, 119 (1994).
- 49) K. Tamura, J. X. Wang, R. R. Adžić and B. M. Ocko: J. Phys. Chem. B **108**, 1992 (2004).
- 50) H. You, D. J. Zurawski, Z. Nagy and R. M. Yonco: J. Chem. Phys. **100**, 4699 (1994).
- 51) F. Golks, K. Krug, Y. Gründer, J. Zegenhagen, J. Stettner and O. M. Magnussen: J. Am. Chem. Soc. **133**, 3772 (2011).
- 52) T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, T. Takahashi, K. Uosaki and T. Matsushita: J. Phys. Chem. C **121**, 24726 (2017).
- 53) T. Iwasita, Methanol and CO Electrooxidation, in Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, vol. 2, Eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm, (John Wiley & Sons, New York, 2003).
- 54) C. A. Lucas, N. M. Marković and P. N. Ross: Surf. Sci. **425**, L381 (1999).

- 55) T. Iwashita: *Electrochim. Acta* **47**, 3663 (2002).
- 56) D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart and F. Illas: *J. Phys. Chem. B* **103**, 5246 (1999).
- 57) J. A. Steckel, A. Eichler and J. Hafner: *Phys. Rev. B* **68**, 085416 (2003).
- 58) J. Inukai, D. A. Tryk, T. Abe, M. Wakisaka, H. Uchida and M. Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1476 (2013).
- 59) H. Hanawa, K. Kunimatsu, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochim. Acta* **54**, 6276 (2009).
- 60) N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu and R. A. van Santen: *J. Phys. Chem. B* **106**, 12938 (2002).
- 61) G. Samjeske, K.-i. Komatsu and M. Osawa: *J. Phys. Chem. C* **113**, 10222 (2009).
- 62) W. Voegeli, T. Matsushita, E. Arakawa, T. Shirasawa, T. Takahashi and F. Y. Yano: *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 092003 (2013).
- 63) T. Shirasawa, J. Tsunoda, T. Hirahara and T. Takahashi: *Phys. Rev. B* **87**, 075449 (2013).
- 64) Y. Liu, H.-H. Wang, G. Bian, Z. Zhang, S. S. Lee, P. A. Fenter, J. Z. Tischler, H. Hong and T.-C. Chiang: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 226103 (2013).
- 65) Y.-Y. Li *et al.*: *Adv. Mater.* **22**, 4002 (2010).
- 66) Y. Sakamoto, T. Hirahara, H. Miyazaki, S. Kimura and S. Hasegawa: *Phys. Rev. B* **81**, 165432 (2010).
- 67) Y. Zhang *et al.*: *Nat. Phys.* **6**, 584 (2010).

著者紹介



白澤徹郎

産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 主任研究員

E-mail: t.shirasawa@aist.go.jp

専門：表面科学，表面回折

【略歴】

2006年3月九州大学大学院総合理工学研究大学院博士後期課程修了。博士(理学)。2006年4月日本学術振興会特別研究員。2007年2月東京大学物性研究所 助教。2016年4月より現職。



高橋敏男

東京学芸大学 研究員

E-mail: ttaka15@u-gakugei.ac.jp

専門：回折物理，表面物理

【略歴】

1976年3月東京大学工学系研究科物理工学専攻博士課程中退。1976年4月東京大学助手。工学博士(東京大学)。1986年4月東京大学物性研究所助教，2004年3月同教授，2015年3月同定年退職(東京大学名誉教授)。2015年4月東京学芸大学・研究員(現職)。



Wolfgang Voegeli

東京学芸大学 教育学部 准教授

E-mail: wvoegeli@u-gakugei.ac.jp

専門：表面科学，X線光学

【略歴】

2007年3月名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。2007年4月日本学術振興会外国人特別研究員(東京大学物性研究所)。2009年4月東京大学物性研究所特任研究員。2011年4月高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所特任助手。2013年4月東京学芸大学教育学部 助教。2019年4月より現職



増田卓也

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 極限計測分野 表面化学分析グループ グループリーダー

E-mail: MASUDA.Takuya@nims.go.jp

専門：電気化学，表面科学

【略歴】

2006年3月北海道大学大学院理学研究科博士課程修了。博士(理学)。アリゾナ州立大学博士研究員，北海道大学特任助教などを経て，2010年4月物質・材料研究機構に赴任。2018年4月より現職。



荒川悦雄

東京学芸大学 教育学部 准教授

E-mail: arakawae@u-gakugei.ac.jp

専門：放射光科学，放射線教育

【略歴】

1994年4月日本原子力研究所 東海研究所大型放射光施設開発室 利用系開発グループ 特別研究生。1995年3月総合研究大学院大学数物科学研究科博士後期課程修了，博士(学術)。1995年4月東京学芸大学教育学部 助手(2007年4月から助教)。2007年10月より現職。



魚崎浩平

物質・材料研究機構 フェロー，理事長特別参与；北海道大学名誉教授

E-mail: UOSAKI.Kohei@nims.go.jp

専門：電気化学，表面科学

【略歴】

1971年大阪大学大学院工学研究科修士課程(応用化学)修了，三菱油化株式会社入社。1974~76年豪フリンダース大学留学(Ph. D.)。1978年三菱油化退社，オックスフォード大学研究員。1980年北海道大学理学部講師，1981年助教を経て，1990年教授。2010年独立行政法人物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス拠点主任研究者。2013年2月よりフェロー，ナノ材料科学環境拠点長(~2019年3月)。2017年4月より理事長特別参与。

Live observation of interface phenomena by wavelength-dispersive X-ray CTR scattering

Tetsuroh SHIRASAWA National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565, JAPAN

Wolfgang VOEGELI Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501 Japan

Etsuo ARAKAWA Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501 Japan

Toshio TAKAHASHI Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501 Japan

Takuya MASUDA National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan

Kohei UOSAKI National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan

Abstract X-ray crystal truncation rod (CTR) scattering is a powerful tool for studying the atomic structure of buried interfaces nondestructively. The analysis was often limited to the static structures, since the acquisition of CTR profile dataset is lengthy. We have developed a high-speed method which uses a wavelength-dispersive convergent X-rays, aiming for the in operando study of interface phenomena. We demonstrate the capability of the method by showing three examples of live observation of irreversible interface phenomena: photo-induced wettability transition of TiO_2 surface, electrochemical reaction on a Pt(111) electrode surface, and growth process of Bi_2Te_3 topological insulator thin film.