日本化学会 第99春季年会(2019) 特別企画講演
「化学者のための放射光ことはじめ
—XAFS構造解析の基礎と先端応用」

軟X線XAFSの使いどころ：何が観えて何が解るのか

長坂将成

分子科学研究所, 総合研究大学院大学

nagasaka@ims.ac.jp

1

講演の概要

軟X線XAFSの特長
- 軟X線の特徴：硬X線との違いについて
- 軟X線XAFSの測定方法

XAFSスペクトルのピークシフトの解釈
- 希ガスクラスターのXAFSを例にして

放射光の特長を用いたXAFS測定
- 偏光依存性、磁気円二色性、時間分解測定

液体試料の軟X線XAFS測定
- 水溶液の局所構造解析
- 触媒反応、電気化学反応などのオペランド観測

2

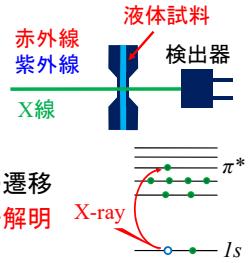
X線吸収分光法(XAS)の原理

分子分光学
- 光の透過吸収から、物質の状態を明らかにする

赤外分光法(IR)
- 振動準位

紫外可視分光法(UV-Vis)
- 電子遷移 ($\pi \rightarrow \pi^*$遷移)

X線吸収分光法(XAS)
- 内殻から非占有軌道への遷移
- 元素選択的に電子状態を解明
- 硬X線: 遷移金属のK殻
- 軟X線 (< 1 keV): C, N, O-K

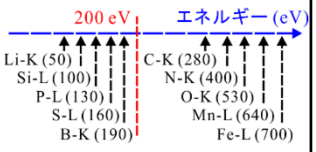


$1s \rightarrow 1s^{-1}\ \pi^*$

3

様々なエネルギー領域でのXAS測定

硬X線
- 遷移金属などのK殻
- 大気中で測定可能

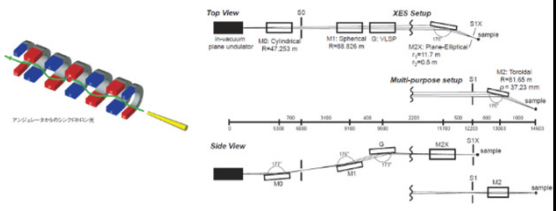


軟X線 (<1 keV)
- Li, B, C, N, OなどのK殻 ← この領域でしか不可能
- P, S, Mn, FeなどのL殻 ← K殻より情報が豊富
- 液体や大気による軟X線の吸収が大きい
  - 真空状態や1 μm以下の厚さの液体層が必要

軟X線領域(< 1 keV)の測定は技術的に困難

4

放射光施設における軟X線ビームライン



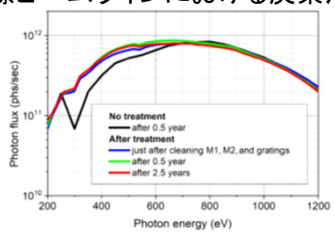
アンジュレータ または 偏光電磁石による放射光発生

不等間隔回折格子、ミラー
- 超高真空下に設置
- 全反射条件で軟X線を分光、集光する

T. Hatsui *et al.*, AIP Conf. Proc. **705,** 921 (2004).

5

軟X線ビームラインにおける炭素汚染



光学素子の炭素汚染で、C-K (280 eV)の測定は難しい

近年は光学素子の汚染対策ができるようになってきた
- 光学素子をSiでシールド

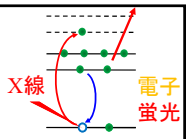
H. Ohashi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **90,** 021704 (2019).

- 酸素下での放射光照射による光学素子の洗浄

A. Toyoshima *et al.*, J. Synchrotron Rad. **22,** 1359 (2015).

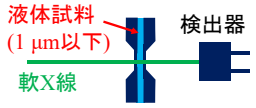
6

軟X線XAFSの測定方法



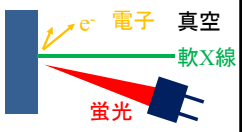
問題点: 軟X線の大きな吸収係数
→ 吸収後の二次過程を利用

透過法



液体試料
1 μm以下の液体層が必要
気体試料
ヘリウムに微量混合する
弱い軟X線で測定可能
試料ダメージを低減

蛍光収量+電子収量



高強度の軟X線が必要
試料ダメージの検討
電子収量 : 表面敏感な測定
蛍光収量 : バルクの情報

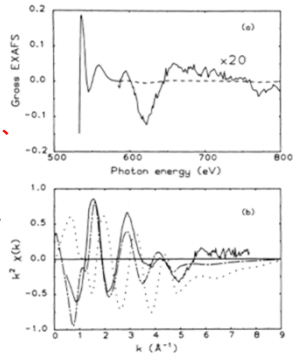
7

軟X線領域でのEXAFS測定について

軟X線領域に多くの吸収端
Li, B, C, N, O-K殻
P, S, Mn, Fe-L殻
吸収端の間隔が狭いため、EXAFS測定は困難

水のO-K EXAFSは可能
元素の種類が一種類(Hを除く)であれば測定可能

軟X線XAFS測定は基本的にはXANES領域で行う

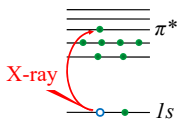


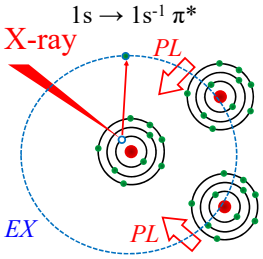
B. X. Yang and J. Kirz, Phys. Rev. B **36,** 1361 (1987).

8

XAFSのピークシフトの起源

内殻からπ*軌道への遷移
1s → 1s⁻¹ π*





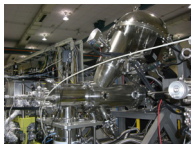
一価イオン + π*電子
一価イオンの誘起分極(*PL*)による赤方シフト
π*電子の交換相互作用(*EX*)による青方シフト

ピークシフトが励起原子周りの局所構造を反映
XASによる液体の局所構造の元素選択的解明

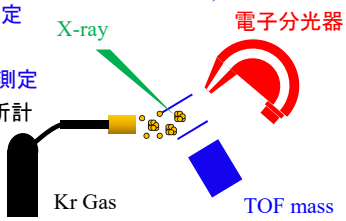
9

Krクラスターの XAFS測定

希ガスのVan der Waals結合
Krクラスターの作成
高圧ガスを真空中に放出
(平均サイズ<*N*> = 15)
Krクラスターの XPS測定
半球型電子分光器
Krクラスターの XAFS測定
飛行時間型質量分析計
Wiley McLaren型
イオン収量



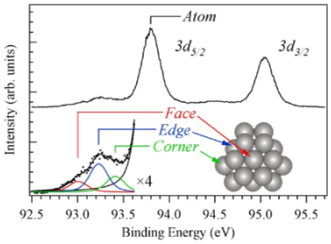
BL3U, UVSOR III

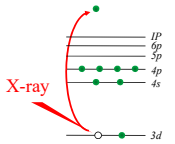


M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **183,** 29 (2011).

10

Krクラスターの XPS測定





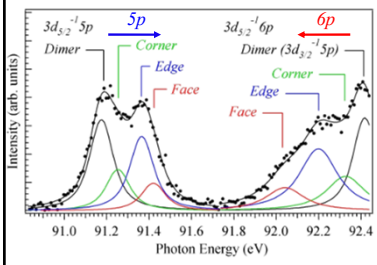
State	ΔE (PL)		CN
Corner	-0.39	4.4	3
Edge	-0.57	6.4	5
Face	-0.79	8.9	8
Bulk[1)]	-1.07	12	12

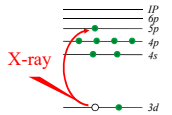
誘起分極(*PL*)により表面サイトごとに赤方シフト　*CN:* 最近接原子数
最近接原子数に完全に比例しない ⇦ 長距離相互作用であるため

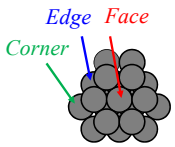
[1] M. Tchaplyguine *et al.*, J. Chem. Phys. 127, 124314 (2007).

11

Krクラスターの XAFS測定







5p準位 : 青方シフト
6p準位 : 赤方シフト

表面サイトごとにエネルギーシフト(*ΔE*)
青方シフト(*EX*) vs. 赤方シフト(*PL*)
EX(+1) = *ΔE* (XAS) – *PL* (XPS)

12

Rydberg軌道による交換相互作用

交換相互作用の特徴

最近接原子数にほぼ比例

⇨最近接原子との重なりが重要

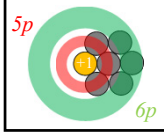
5p電子の方が6p電子より大きい

Rydberg軌道の平均距離<r>

$$< r >= \frac{a_0}{2Z}[3n*^2 - l(l+1)]$$

State		EX		CN
5p	Corner	0.44	3.6	3
	Edge	0.74	4.0	5
	Face	1.01	4.2	8
	Bulk[1)]	1.47	12	12
6p	Corner	0.17	4.9	3
	Edge	0.22	5.3	5
	Face	0.28	6.0	8
	Bulk[1)]	0.42	12	12

原子間距離: 4.03 Å



5p軌道： 原子間距離に近い (3.64 Å)

6p軌道： 広がっている(8.13 Å)

一価イオンでの交換相互作用

Rydberg電子と最近接原子の重なりを反映

13

XAFSのピークシフトのまとめ

Rydberg電子の交換相互作用(*EX*)

XAFSの高エネルギーシフトの要因

軌道の重なりが必要な短距離相互作用

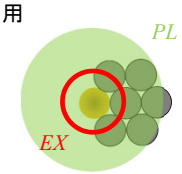
最近接原子数にほぼ比例する

誘起分極(*PL*)

XAFSの低エネルギーシフトの要因

r^{-4}で減衰する長距離相互作用

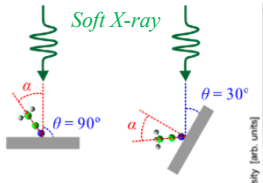
最近接原子数に完全に比例しない

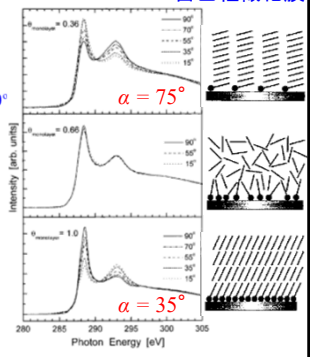


XAFSのピークシフトは励起原子の周りの局所構造を反映して、高エネルギーまたは低エネルギーシフトする

14

偏光依存性による分子配向の導出 自己組織化膜





放射光の直線偏光を利用

$$I(\theta) \propto 1 + \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)(3\cos^2\alpha - 1)$$

試料角(θ)を変えて測定

θ=55° は依存性はない

($3\cos^2\theta = 1$のため)

分子配向(α)が分かる

H. Kondoh *et al.*, Langmuir **17**, 8178 (2001).

15

円偏光を用いた磁性研究

円偏光

電子軌道平面よりずらした光

円偏光が出せるアンジュレータ

磁気線二色性(MCD)

3d遷移金属の3d軌道

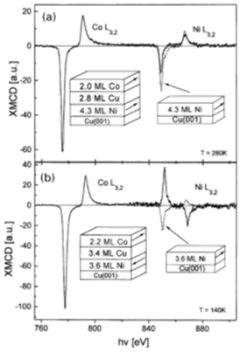
L吸収端での測定が必要

軟X線領域で主に測定

軟X線XMCD

異なる元素ごとに磁性が分かる

電子収量で深さ分解も可能



K. Amemiya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 936 (2004).

F. Wilhelm *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **198-199**, 458 (1999).

16

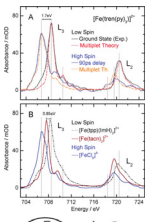
光化学反応の軟X線XAFS

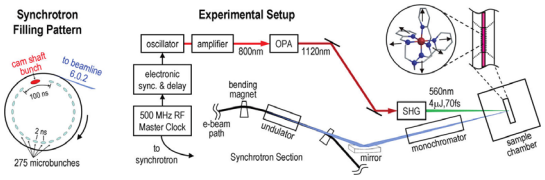
光化学反応のFe-L XAS時間分解測定

$[Fe(tren(py)_3)]^{2+}$溶液, 560 nm励起

Fe-L (700 eV), 時間分解能: 20 ps

C-K, N-K, O-K吸収端のXAS測定は、実現していない

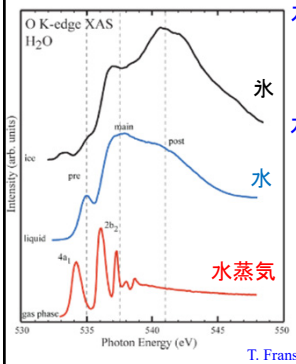




N. Huse *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 6809 (2010).

17

水(気体、液体、固体)の軟X線吸収分光



水、氷のスペクトル

水素結合によるピーク変化

$2b_2$ + Rydberg ← バンド的

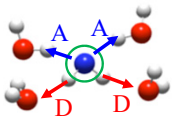
$4a_1$ ← ブルーシフト、励起子

水分子の水素結合

2個のドナーサイト(D)

2個のアクセプターサイト(A)

3次元ネットワーク構造

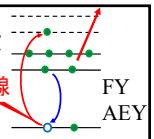


T. Fransson *et al.*, Chem. Rev. **116**, 7551 (2016).

18

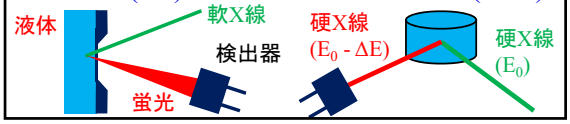
軟X線吸収分光の測定方法

問題点: 軟X線の大きな吸収係数
→ 吸収後の二次過程を利用



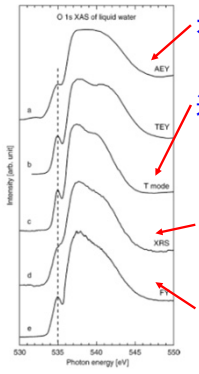
透過法(T mode)　オージェ電子収量(AEY)

蛍光収量(FY)　硬X線ラマン散乱(XRS)



19

様々な測定法による水の軟X線吸収分光



オージェ電子収量(AEY)
液体の表面の寄与が大きい
J. D. Smith *et al.*, Science **306**, 851 (2004).

透過法 (T mode)
液体の真のスペクトルが得られる
低強度の軟X線で測定可能
試料ダメージを低減(錯体、生体試料)

硬X線ラマン散乱(XRS)
エネルギー分解能が悪い
U. Bergmann *et al.*, Microchem. J. **71**, 221 (2002).

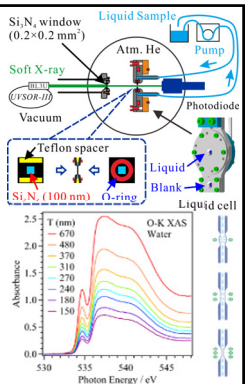
蛍光収量(FY)
蛍光の自己吸収の補正が必要
L.-Å. Näslund *et al.*, J. Phys. Chem. A **109**, 5995 (2005).

20

液体試料のXAS測定

1 μm以下の厚さの液体層
Si_3N_4膜(100 nm厚)
常圧He下の液体試料
液体試料のその場交換
温度制御(−5℃ ~ 80℃)

透過法によるXAS測定
$\ln(I_0/I)$: 液体(I), ブランク(I_0)
He圧による膜厚制御
(20 nm ~ 2000 nm)

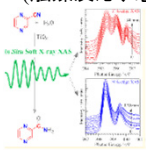


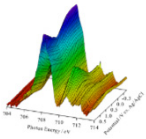
M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 293 (2015).
M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **224**, 93 (2018).

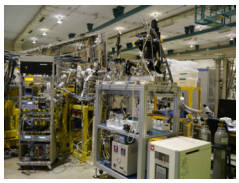
21

BL3U, UVSOR-III

軟X線ビームライン
エネルギー: 40 ~ 800 eV
C-K (280 eV), N-K (400 eV)
O-K (530 eV), Fe-L (700 eV)
分解能(E/ΔE): 10000
液体試料のXAS測定装置
(触媒反応、電気化学反応など)



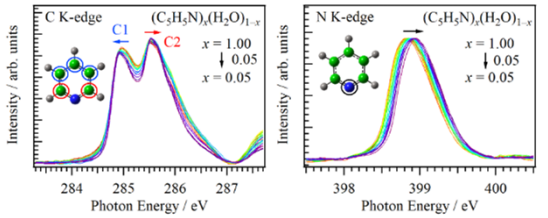




T. Hatsui *et al.*, AIP Conf. Proc. **705**, 921 (2004).
M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **224**, 93 (2018).

22

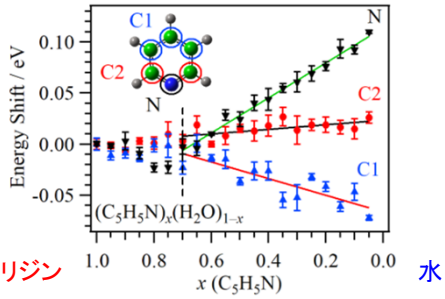
ピリジン水溶液のC-K, N-K XAS



水の割合が増えるほど、C, N 1s → π*ピークがエネルギーシフト
C1(メタ、パラ位) : 低エネルギーシフト
C2 (オルト位) : 小さな高エネルギーシフト
N : 高エネルギーシフト

23

ピリジン水溶液の局所構造



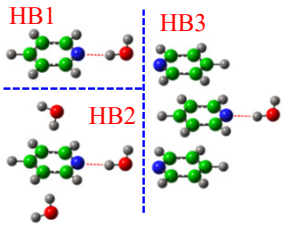
$x > 0.7$: エネルギーシフトしない
$0.7 > x$: 線形にエネルギーシフトする
M. Nagasaka *et al.*, Z. Phys. Chem. **232**, 705 (2018).

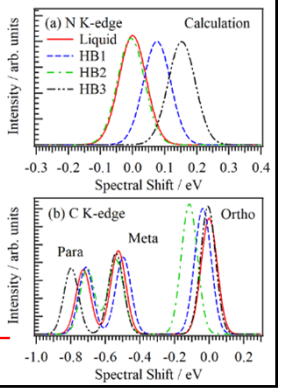
24

ピリジン水溶液の内殻励起計算

内殻励起計算(GSCF3)

分子間距離：MD計算





HB3が実験結果と一致

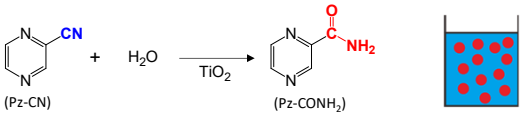
溶液中にピリジンクラスターと水の水素結合が存在

25

XAFSの触媒反応への展開

XASを固液相不均一系触媒反応へ適用

プローブ反応：シアノピラジンのニトリル水和反応



TiO_2の微粒子を反応溶液に懸濁した溶液を流通する

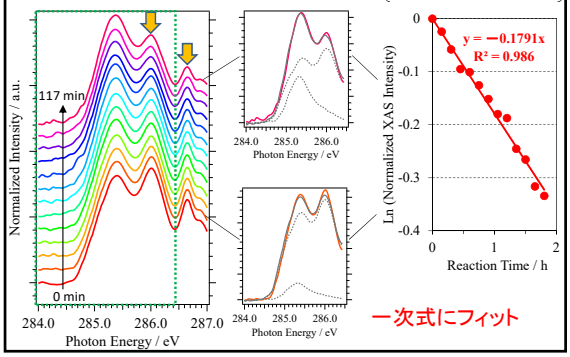
実環境下の触媒反応の溶液部分の追跡が可能

H. Yuzawa, M. Nagasaka, and N. Kosugi, J. Phys. Chem. C **119,** 7738 (2015).

26

水和反応のIn-situ C-K XAS

TiO_2	3.5 mg/ml
Pz-CN	0.78 M
反応温度	58.5℃



一次式にフィット

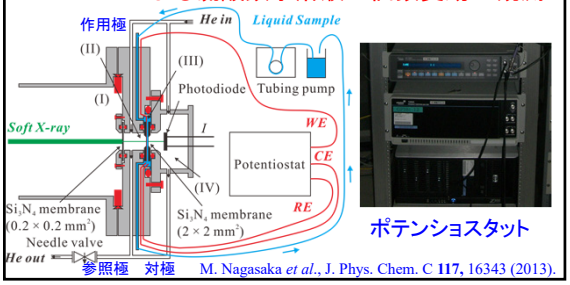
27

XASの電気化学反応への展開

電解質溶液と電気二重層の電子状態の変化

3つの電極(作用極, 対極, 参照極)を設置

Fe-L XASによる硫酸鉄水溶液の価数変動の観測



ポテンショスタット

M. Nagasaka *et al.*, J. Phys. Chem. C **117,** 16343 (2013).

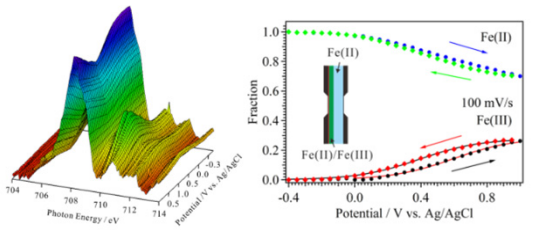
28

電気化学反応のXAS測定

世界に先駆けて電気化学反応のXAS測定に成功

CVと同じ掃引速度(100 mV/s, 50 mV/s)

硫酸鉄水溶液における鉄イオンの価数変動を観測



M. Nagasaka *et al.*, J. Phys. Chem. C **117,** 16343 (2013).

M. Nagasaka *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **85,** 104105 (2014).

29

本講演のまとめ

軟X線XAFSの特長

Li, B, C, N, Oなどの軽元素の元素選択的観測

基本的にはXANES領域の観測

XAFSのピークシフトから励起原子周りの分子間相互作用を議論できる

分子配向、磁性、時間分解測定などの放射光の特長を生かした測定が可能

液体試料の軟X線XAFS測定

透過法による試料損傷のない測定(錯体、生体)

内殻励起計算による水溶液の局所構造解析

触媒、電気化学、液液界面のオペランド観測

30