

軟 X 線吸収分光法による液体と液液界面のオペランド観測

長坂将成
分子科学研究所

軟 X 線吸収分光法(XAS)は液体の局所電子構造を元素選択的に明らかにする有力な手法であるが、液体による軟 X 線の吸収が大きいためこれまで困難であった。最近、我々は透過法 XAS 測定のための液体セルを開発した[1, 2]。図 1(a)にこの液体セルの模式図を示すが、液体層は 100 nm 厚の 2 枚の Si_3N_4 膜で挟むことで構成して、液体層の厚さを 20 – 2000 nm の範囲で調整可能である。実験は UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U で行った。図 1(b)に示すように、異なる厚さの水の O-K XAS 測定に成功している。また、開発した液体セルを用いて、様々な溶液の XAS の濃度依存性測定を行い、メタノール水溶液やアセトニトリル水溶液においては、相転移的な局所構造変化を見出した[3]。

また、開発した液体セルは大気圧ヘリウム下にあり、XAS による実環境下の液体試料のその場観測を行える特徴がある。そこで、液体セルに電極を備えることで、電気化学反応中の電解質溶液のオペランド XAS 測定を行った[4]。この手法により、溶液の関わる様々な化学反応(触媒、電気化学、光化学)の局所構造解析をオペランド条件で行うことができる。

一方、液体の XAS 測定で見出した相転移現象を明らかにするには、均一な溶液状態の局所構造解析だけではなく、2 種類の液体の接する液液界面の局所構造を調べることが重要である。そこで、図 1(c)に示すように、透過型液体セルを走査型軟 X 線顕微鏡(STXM) (BL4U, UVSOR-III) [5]に組み込むことで、50 nm の空間分解能で液液界面の顕微 XAS 測定を行った。これにより、通常の相転移とは逆の挙動をする下部臨界温度を持つことで知られる、トリエチルアミン水溶液の液液界面を C-K, O-K XAS 測定した。そして、液液界面の異なる位置の XAS のピークシフト解析から、その相転移メカニズムを議論した。

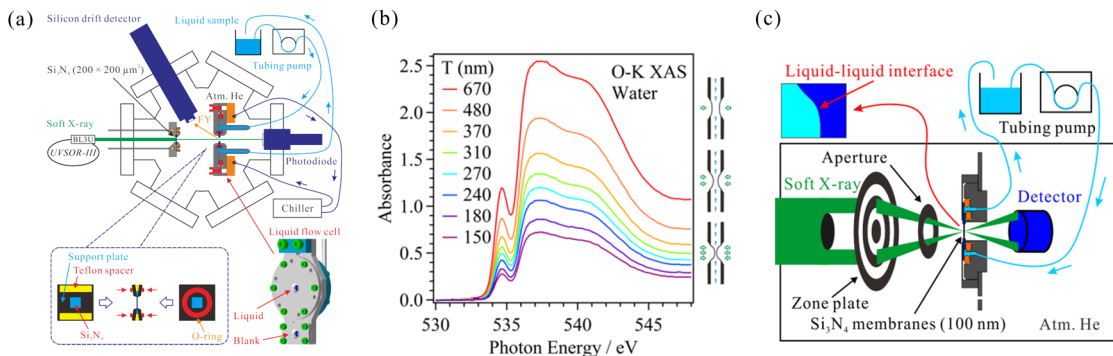


図 1. (a) XAS 測定のための透過型液体セルの模式図。(b) 異なる厚さの水の O-K XAS。(c) STXM による液液界面の顕微 XAS 測定の模式図。

[1] M. Nagasaka, H. Yuzawa, N. Kosugi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 293 (2015). (Review)
[2] M. Nagasaka, T. Hatsui, T. Horigome, Y. Hamamura, N. Kosugi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).
[3] M. Nagasaka, K. Mochizuki, V. Leloup, N. Kosugi, J. Phys. Chem. B **118**, 4388 (2014).
[4] M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, A. P. Hitchcock, and N. Kosugi, J. Phys. Chem. C **117**, 16343 (2013).
[5] T. Ohgashi, M. Nagasaka, T. Horigome, N. Kosugi, S. M. Rosendahl, A. P. Hitchcock, AIP Conf. Proc. **1741**, 050002 (2016).