

1P078

透過法による軟 X 線吸収分光を用いた固-液界面観察の試み

(分子研) ○湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博

Observation of soli-liquid interface by soft X-ray absorption spectroscopy in transmission mode

(IMS) Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka, Nobuhiro Kosugi

【序】

界面における相互作用を詳細に理解することは、吸着、触媒反応などの現象を明らかにするために非常に重要であり、粒子(電子など)や光(赤外光など)プローブを用いた観察が行われてきた。しかしながら、固-液相界面の観察は凝縮相が相互作用の検出を妨害するため一般的には困難である[1]。

軟 X 線吸収分光(XAS)は軽元素(C,N,O など)周りの状態選択的な局所構造の測定が可能である。また当研究グループでは、 Si_3N_4 メンブレンを用いた液体セル(図 1, 領域 III)を開発し、透過型測定における本手法の問題点であった液体試料の厚み制御を実現している[2]。このシステムを利用すればセル周り(図 1, 領域 II と IV)に流通させた He 圧の制御により液体試料の厚みを 20-2000 nm に制御することができるので、固体であるメンブレンと液相の界面の情報を強調して測定できる可能性がある。そこで、本研究では液体セルに用いるメンブレンの内壁面を化学修飾してモデル界面を作製し、本システムの固-液界面の相互作用観察への応用を検討した。

【実験】

実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータービームライン BL3U で行った。液体セルには Si_3N_4 メンブレン(厚さ 100 nm)に Cr(厚さ 5 nm)と Au(厚さ 20 nm)が蒸着されたものを二枚用いた。

メンブレンの内壁にはチオールによる単分子層修飾を行った。まず、液体セルを図 1 のように設置した後、5 mM 1H,1H,2H,2H-パーフルオロデカンチオール(図 2)のエタノール溶液でセルを満たし 12 h 静置して吸着を完了させた。次にエタノールを流通させて表面を洗浄したのち目的の液体に置換して固-液相モデル界面(図 3)とし、XAS 測定を行った。

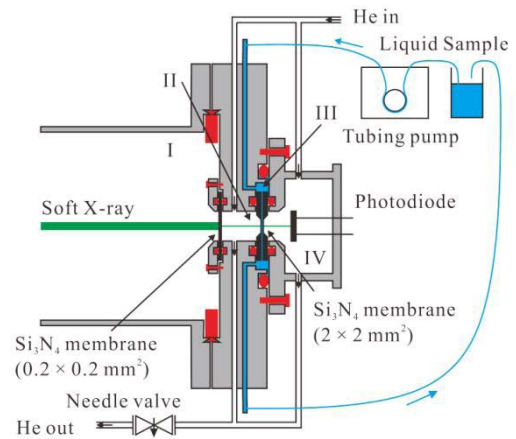


図 1. 液体セル周りの構造

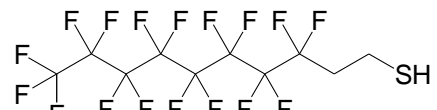


図 2. 1H,1H,2H,2H-パーフルオロデカンチオールの構造式

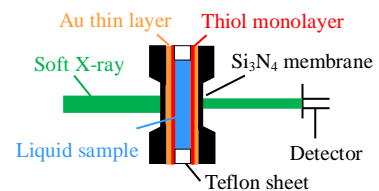


図 3. 軟 X 線吸収分光によるモデル界面測定の様式図

【結果と考察】

図 4 に単分子層修飾したメンブレンを用いて液相に水(青線)およびベンゼン(赤線)を用いた場合の炭素 K 殻 XAS スペクトルを示す. どちらのスペクトルにおいても 292.9 eV, 299.9 eV に C-F 結合の σ^* への励起[3], および 297.2 eV に C-C 結合の σ^* への励起[3]に対応する吸収が得られたことから界面における単分子層のスペクトル測定が可能であることが分かった. また, この吸収は液相の違いによる影響を受けていないため, 単分子層-液相分子間の相互作用の変化が単分子層の炭素原子の電子状態に与える影響は非常に小さいと考えられた.

図 5 に化学修飾・金属蒸着を行っていない Si_3N_4 メンブレンを使用して測定した場合(黒線)および単分子層修飾メンブレンを使用して測定した場合(緑線)のベンゼンの炭素 K 殻 XAS スペクトルを示す. 比較した結果, 285.1 eV の π^* への励起吸収が修飾メンブレンを用いた場合の方がブロードになった. 芳香環と F 原子の相互作用はこれまでに $\text{-F}\cdots\text{H}$ による相互作用[4]や $\text{-F}\cdots\pi$ 相互作用[5]が報告されている. したがって, 修飾メンブレンの使用による吸収のブロード化はこれらの相互作用による影響を反映しているものと予想された.

このように, 本研究では透過型の軟 X 線 XAS 測定によって固-液界面の相互作用が議論できる可能性を示すことができた.

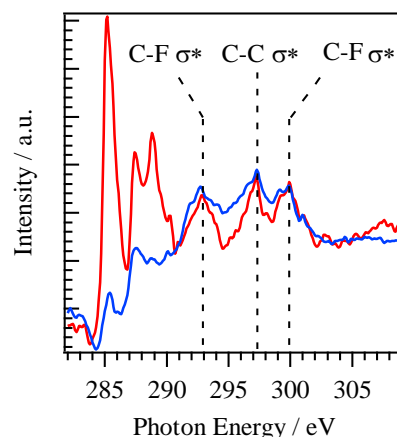


図 4. 修飾メンブレンを使用して測定された炭素 K 殻 XAS スペクトル (赤線: 液相がベンゼン, 青線: 水)

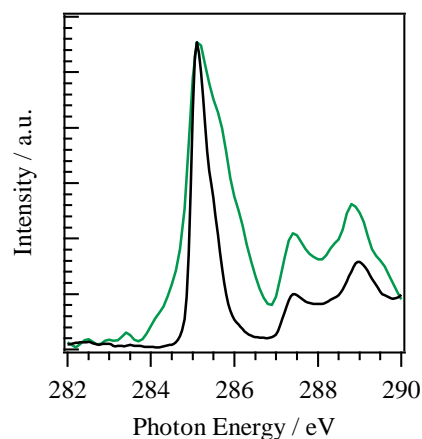


図 5. 液体ベンゼンの炭素 K 殻 XAS スペクトル (黒線: 通常の Si_3N_4 メンブレンを使用, 緑線: 修飾メンブレン)

[1] F. Zaera, Chem. Rev. **112**, 2920 (2012).

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).

[3] M. T. Brumbach *et al.*, Surf. Interface Anal. **46**, 229 (2014).

[4] M.D. Prasanna *et al.*, Cryst. Eng. **3**, 135 (2000).

[5] B. Brammer *et al.*, New J. Chem. **23**, 965 (1999).