

1B19

透過法による液体試料の軟 X 線吸収スペクトルの高精度測定

(分子研,¹ 総研大²) ○長坂将成,^{1,2} 湯沢勇人,¹ 小杉信博^{1,2}

Reliable soft X-ray absorption spectroscopy of liquid samples in transmission mode

(IMS,¹ SOKENDAI²) M. Nagasaka,^{1,2} H. Yuzawa,¹ and N. Kosugi^{1,2}

【序】

X 線吸収分光法(XAS)は液体の局所構造を元素選択的に調べることができる有用な手法である。また、1 keV 以下の軟 X 線領域には、炭素、窒素、酸素などの化学研究にとって重要な軽元素が存在するため非常に重要である。最近、我々は液体層を 20 – 2000 nm の範囲で厚さ制御できる透過型液体セルを開発することで、透過法による液体試料の XAS 測定を可能にした[1]。これにより、メタノール水溶液などの様々な溶液の局所構造を明らかにしてきた[2,3]。しかしながら、過去の研究で液体層に厚さムラがあると、XAS スペクトルが歪むことが報告されていて[4]、透過法で信頼性高く XAS 測定するには、液体層の厚さを 1000 nm 以下にすると共に、その厚さムラを小さくすることが非常に重要である。本研究では、液体セルの軟 X 線照射位置を掃引することが可能な XAS 装置を新たに開発することで、液体の XAS 測定のための最適な厚さ条件を液体水の O-K XAS から調べることを目的とする。

【実験方法】

図1に開発した透過型 XAS 測定装置の模式図を示す。実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U で行った。測定槽は常圧のヘリウム環境下であり、液体セル、透過測定のためのフォトダイオード検出器、蛍光収量測定のためのシリコンドリフト検出器を設置している。軟 X 線ビームラインには超高真空槽を通して接続している。この2つの部分は、小さい窓サイズ(200 × 200 μm²)の Si₃N₄ 膜(100 nm 厚)で真空と大気を分離している。液体セルでは、液体試料が 100 nm 厚の2枚の Si₃N₄ 膜(窓サイズ: 2 × 2 mm²)に挟まれている。薄膜の支持板の部分に 100 μm のスペーサーを置いて、更に支持板を外側から O リングで抑えることで、2000 nm 以下の液体層を構成している。透過法 XAS 測定を行う上で液体層の厚さ制御が非常に重要であるが、これは液体層の外側のヘリウムの圧力を 1 気圧から 1.2 気圧の範囲で調整することで、2000 nm から 20 nm の範囲での厚さ制御を実現した。また、ステップモータを用いて、液体セルの軟 X 線照射位置を掃引することも可能である。液体セルには液体試料のある部分(I)と Si₃N₄ 膜だけがある空白部分(I₀)があり、液体セルの位置を変えることで、連続して2つの部分の透過スペクトルが得られるので、Lambert-Beer 則 $\ln(I_0/I)$ に基づいて、信頼性高く液体試料の XAS スペクトルが測定できる。

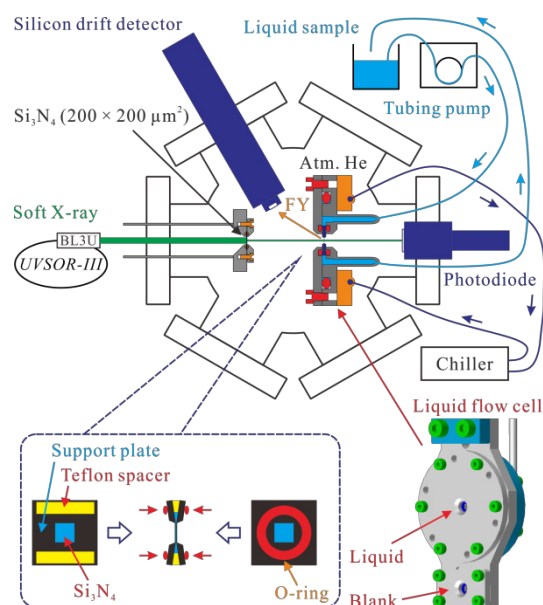


図1. 透過型 XAS 測定装置の模式図。

【結果と考察】

1. 液体層の厚さムラ

図 2(a)に液体層の異なる位置ごとの水の O-K XAS を示す。図 2(b)の挿図に示す軟 X 線透過イメージの矢印の方向に試料位置を掃引している。XAS スペクトルが高精度で測定できているかは、535 eV の Pre-edge と 538 eV の Main-edge の割合(Pre/Main 比)で評価できる。厚さムラのない液体水では、Pre/Main 比が 0.38 になり、液体層に厚さムラがあると、Pre/Main 比が増加する。図 2(b)に液体層の異なる位置ごとの、Pre/Main 比と、XAS のエッジジャンプから求めた液体層の厚さを示す。液体試料の位置が中心から $\pm 300 \mu\text{m}$ の範囲では、液体層の厚さは 200 nm でほとんど一定である。Pre/Main 比もほぼ一定で 0.37~0.40 の範囲にある。一方、 $\pm 300 \mu\text{m}$ から離れると液体層の厚さは増大して、軟 X 線のビームサイズの中で試料厚に大きな勾配(大きな厚みムラ)ができる。Pre/Main 比も 0.60 になり、正しい吸収スペクトルを与えない。以上のように、軟 X 線のビームサイズが $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ と大きいにも関わらず、液体層の中心から $\pm 300 \mu\text{m}$ までは一定厚さの液体層が得られていて、信頼性高く溶液の XAS 測定が行えることを明らかにした。

2. 異なる厚さの液体層における厚さムラ

図 3(a)に液体層の中心部分で、試料の厚さを変えた時の液体水の O-K XAS を示す。図 3(b)に Pre/Main 比の厚さ依存性を示す。液体の厚さが 250 nm までは、Pre/Main 比は 0.40 以下である。一方、液体層の厚さが 300 nm 以上になると Pre/Main 比が増大し、700 nm の厚さでは 0.47 になることが分かった。これは試料の厚さが大きくなると、厚さ一定の領域が減少することを意味する。この問題は軟 X 線ビームサイズを厚さが均一な領域より小さくすることで解決できる。

以上のように、液体層の中心部分において液体層の厚さを最適化すると共に、軟 X 線ビームサイズを厚さ一定の領域よりも小さくすることで、液体の XAS 測定を高精度で行えることを明らかにした。

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

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Phys. Chem. B **118**, 4388 (2014).

[3] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 293 (2015).

[4] S. Schreck *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82**, 103101 (2011).

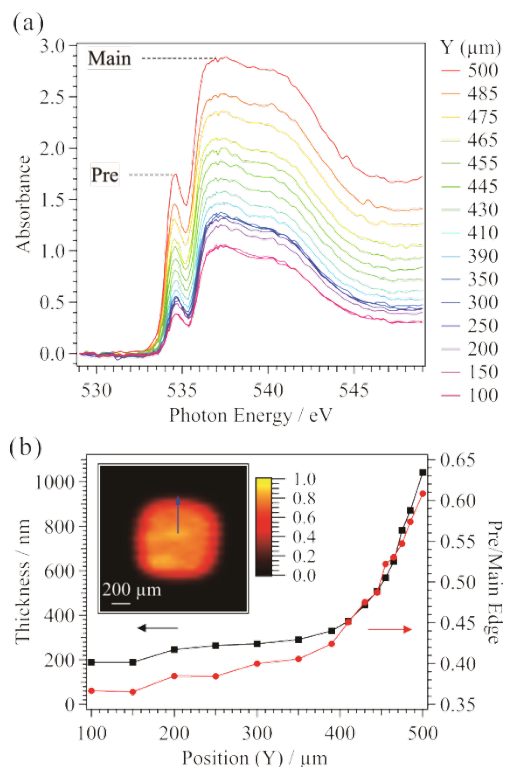


図 2. (a) 異なる位置の水の O-K XAS. (b) XAS から得られた液体層の厚さと Pre/Main の割合の位置依存性。550 eV での軟 X 線透過イメージも示す。

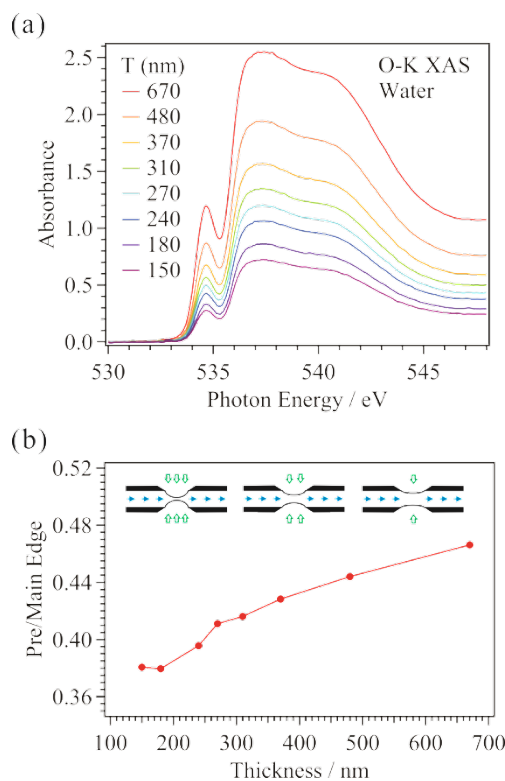


図 3. (a) 異なる厚さの液体層の水の O-K XAS. (b) Pre/Main の割合の液体層の厚さ依存性。