XAFS を用いた気液界面における 単分子膜へのイオン吸着挙動

渡 辺 巖

大阪女子大学理学部 ☎ 590-0035 大阪府堺市大仙町 2-1

(2003 年 11 月 17 日受理)

XAFS Study of the Adsorbed Ions onto the Monolayers at Air/Solution Interface

Iwao WATANABE

Faculty of Science, Osaka Women's University
2-1 Daisen, Sakai, Osaka 590-0035

(Received November 17, 2003)

Solution surface can be studied by using X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) method. To obtain surface sensitivity, the X-rays are introduced onto the solution surface at a very small grazing incidence angle to meet the total-reflection condition. This new spectroscopic method was successfully applied to the surfaces of aqueous solutions covered with monolayers of alkylammonium bromide, zinc stearate, and also zinc porphyrine complex. The spectra from these surfaces indicated quite interesting but not yet known facts such as, dehydration of anions adsorbed onto the alkylammonium monolayer and coordination change of zinc ions from the octahedral to tetrahedral when the metal ions come to the stearate monolayer from the bulk solution. The XAFS experiments were also performed with linearly polarized X-rays to elucidate the selective orientation of the planar Zn porphyrine complex on the solution surface.

1. は じ め に

シンクロトロン放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析法は、全反射法の導入によって、表面構造解析法の一角を占めるようになった。XAFS 法には、理想的な元素選択性があり、試料中の“注目する元素のみ”に関する構造情報、電子状態情報を与える特徴がある。したがって、わずかな量の注目する元素が他の元素からなる支持基盤上に存在する場合、これについて *in situ* 解析するために非常に有力なものである。そのよい例は触媒や電極の表面であろう。これらの例は、“固い”表面であり、本誌の読者は専らこの“固い”表面の研究者であろうと思われる。ここでは、全く異質な世界である水溶液表面の“柔らかい”表面に吸着しているイオン、錯体分子を対象とする XAFS 法の現状について紹介したい。現時点では、我々のグループのみが定期的にこの

実験を行える状況にある。外国においてもいくつかの報告例¹⁻⁴があるが、質の良いデータを報告しているとは言い難い。これは、“固い”表面を対象とする実験と比較して格段に実験が困難となり、種々の工夫が必要であることが原因である。また、後で紹介する偏光 XAFS については、我が国の SPring-8 でのみ実施可能なものであり、我々は、他国の研究者よりも優位に立っている。

本法の開発により、水溶液表面に吸着する特定の元素の濃度、溶媒和構造、あるいは平面錯体の吸着時の配向性など、これまで知る手段がなかったものの情報が容易に得られるようになった。これらの情報は洗剤などを応用例とするコロイド界面化学の基礎を固めるものであり、さらに機能性薄膜の作製に重用される L-B 膜の形成過程の理解に必須なものであると考えられる。

2. 溶液表面全反射 X 線吸収分光法

XAFS で使用する X 線は、多くの場合、対象元素の K 殻吸収端のものである。そのエネルギーはおおよそ 5

E-mail: iwaowata@center.osaka-wu.ac.jp

keV から 20 keV 程度のもとなる。この高エネルギー X 線は物質中での透過能が高いので、表面敏感な測定を行うには工夫が必要である。ここでは、水面にすれすれに入射させて X 線を全反射させることで表面敏感とする。

水表面における X 線の全反射は、光が気相から液相へ向かう場合に起こる。これは、可視・紫外領域とは異なり、X 線領域では凝縮相の屈折率の方が小さいからである。水面での全反射臨界角は極めて小さく、ここで紹介する実験条件では 2.5 mrad ($=0.14^\circ$) 程度である。そのため試料である溶液表面に照射できる X 線ビームの縦幅は極めて小さいものとなる。また入射角度の広がり許されない、平行性の良い光が必要である。

これらの理由から、使用する光は、(1) 小さな断面形状のビームであり、(2) 平行度が高く、(3) フォトン数の多いもの、つまり、「高輝度」でなければならない。したがって本実験にはシンクロトロン放射光が必須であり、それもベンディングマグネットを光源とするものよりもアンジュレータを光源とするものが望ましい。

Fig. 1 は本実験法の概略を説明するための模式図である⁵⁾。実際の実験は、高エネルギー加速器研究機構 (筑波) Photon Factory/BL7C や高輝度光科学研究センター (播磨) SPring-8/BL01B1, BL37XU, BL39XU などで行っている。二結晶分光器を通して単色化した X 線をミラー (石英製あるいはシリコン結晶製) で全反射させ、ほんの少し下方へ傾ける。この傾け角度が水溶液表面に入射させるための角度となる。

本実験では、液面の高さの調節が非常に重要である。溶液の蒸発や液温の変化による液面高さの変動を検出するため、Fig. 2 のレーザーフォーカス変位計は液面の高さを 0.2 μm の精度で測定する。その値が一定となるように Fig. 1 の Z ステージが自動制御され、常に液面高さ

を X 線ビームの位置に保持している。

液面への入射角度は Fig. 1 の蛍光板を TV カメラあるいはデジタルカメラで撮影して決定する。X 線が液面によって反射して蛍光板を光らせた位置と液面を下げた時に直接蛍光板を光らせた位置の間隔から入射角度を計算する。

本実験は液面のゆれに非常に敏感であり、ノイズ信号は、もっぱらこのゆれによる。そのため、いかに除振を行うかが、本実験法の最大の課題である。Fig. 2 の試料溶液が冷媒に浮かべた船の甲板に載っているのは、床振動を遮断するためである。さらに、最近では、実験ステーションハッチ内の大型装置台そのものを空気バネ (バイクのタイヤ・チューブを利用した) に載せることを試みている。施設内で動く種々の機械の振動が原因と思われる床振動ノイズは、これらの対策によって全く問題にならなくなった。しかし、これらの工夫をもってしても、最近の地震の多さは、いかんともし難い。TV モニターを見ていると、水面での反射光が大きくゆらゆらと揺れる様が頻繁に観測される。これは、体感できないけれども頻繁に起こる遠方の地震によると考えられる。このような場合には、スペクトルデータはノイズだらけとなり、全く測定にならない。この実験を行うにあたって、地震が多いことだけは我国の不利な点である。

水溶液表面で全反射する X 線のエバネッセント波の液面下への浸入深さは、本紹介記事の実験条件では 10 nm 以下である⁵⁾。この深さ範囲に X 線を吸収する元素が存在すると、その元素は X 線を吸収する。X 線を吸収した原子は、蛍光 X 線を放出するか、オージェ電子を放出して緩和する。これらのどちらかを検出しながら照射 X 線のエネルギーを掃引することにより表面に存在する元素の吸収スペクトルを得る。低表面濃度試料の場合には、多素子半導体検出器を使用して蛍光 X 線を

Fig. 1. Schematic diagram for the total-reflection XAFS experiment on solution surface.⁵⁾

Fig. 2. Schematic diagram for the total-reflection solution cell.⁵⁾

高感度に検出する。しかし、十分な表面濃度を持つ試料の場合には、全転換電子収量法を用いてオージェ電子を検出している。この方法は、極めて簡単なものである。Fig. 2 に示すように、溶液表面の上、約 1 cm 程度のところに電極板を置き適当なバイアス電圧を掛けておくだけのものである。本実験で検出するオージェ電子は、数 keV 以上のエネルギーを持つ。この高エネルギーオージェ電子は、溶液表面から飛び出た後、上空の数多くの気体分子（ここではヘリウムを使用する）をイオン化する。そこで電極を正電位として電子を収集するか、負電位として He^+ イオンを収集すれば、容易に測定可能な電流となる。

Fig. 3 に臭化ステアリルトリメチルアンモニウム (STAB) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ 0.25 mM 水溶液を試料とした時の Br K 端 XAFS スペクトルを示す。縦軸は全転換 He^+ イオン電流である。図の各スペクトルに添えられている数値は、X 線入射角度、および X 線ビームの縦幅である。

X 線を水面へ照射するだけでバックグラウンド電流が流れ、その値は入射角度が大きくなるにつれて大きくなっていることがわかる。さらに、13.5 keV 付近で電流が急に立ち上がっているが、これが溶液表面に吸着している Br 原子の K 吸収端の位置を示す。入射角度を上げるとビームサイズも大きくなり、信号強度が増加する。しかし、入射角度が 1.3 mrad ともなると高エネルギー側でエバネッセント波の浸入深さが増大し、バックグラウンド電流が極めて大きくなり、いわゆる EXAFS 解析が困難

Fig. 3. Total-reflection XAFS spectra for the solution surface of 0.25 mM stearyltrimethylammonium bromide aqueous solution. Signal intensity refers to the total-conversion yield current from the surface. The figures attached to each line are grazing incidence angle and slit width used for the total-reflection experiments.

となる。入射角度が 1.6 mrad となると全く吸収端が観測されなくなる。

逆に、水面への入射角度が低いと、液面に照射できる X 線ビームの縦幅を狭くせざるを得ないので、信号強度を犠牲にすることとなる。我々は、多くの場合、入射角度 1 mrad、ビーム縦幅 50 μm としている。この時、X 線ビームの照射水面の長さが 5 cm となる。横幅は、X 線ビームの横幅によって決まり、5 mm 程度までである。

3. イオンの表面濃度

0.25 mM のとき、ごく低濃度の STAB 水溶液の表面から Fig.3 に示した明瞭な Br K 端 XAFS スペクトルが得られる。この試料の場合、STA⁺陽イオン部 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$] の表面活性が高く、低濃度溶液であっても STA⁺が水溶液表面に高密度で吸着する。この高密度の正荷電面に静電的に Br^- イオンが吸着し、これが本法で検出されることとなる。XAFS スペクトルの形状は、吸収端より低エネルギー側のベースラインから高エネルギー側に向かって急激な信号強度の階段状ジャンプとなっている。そこで、このジャンプ変化量を読めば、 Br^- イオン表面濃度を知ることができる。この試料のバルク濃度を変えながら、Br K 吸収端のジャンプ量をプロットしたものが Fig. 4 (a) である。Fig. 3 で使用した

Fig. 4. (a) Br K-edge jump values for stearyltrimethylammonium bromide solutions plotted against their bulk concentrations. (b) The same plot for tetrahexylammonium bromide solution.

濃度 0.25 mM では Br^- イオンが十分に飽和吸着していることがわかる。

Fig. 4 (b) は同様に臭化テトラヘキシルアンモニウム [$(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NBr}$] を試料としてジャンプ値を測定したものである。両者共に濃度の低い領域が、ラングミュア型の吸着等温線とはなっていないことが明白である。

水溶液表面に吸着しているイオン、錯体分子の濃度を直接的に知る方法はあまり存在しない。特に、自在に元素を選択できるものは知られていないといつてよい。本実験では、Br 原子の K 吸収端のみを観測しているから、完全に元素選択的である。現在、九州大学理学院荒殿誠教授との共同研究として、表面張力測定から決定されるイオン性界面活性剤の表面過剰濃度と本実験による対イオン (Br^- イオン) の表面濃度の比較を行っている。その結果、両者が非常に良い一致を示すこと⁶⁾、さらに対イオンとして Cl^- イオンを共存させ、 Br^- イオンと競合的表面吸着をさせた場合に、理論による予測通りの結果となることを確かめた。

4. 表面吸着イオンの水和構造

4.1 アルキルアンモニウムと共に表面に析出する臭化物イオンの水和数

Fig. 3 に示すスペクトルの EXAFS (拡張 X 線吸収微細構造) 領域を Fig. 5 に示す。STAB 溶液表面の Br K 端 EXAFS スペクトル (実線スペクトル) は Br^- イオンのバルク水溶液中のもの (点線: 透過法によって得た NaBr 水溶液の吸収スペクトル) とは、異なっていることを見出した。詳細に解析することにより、バルク水溶液中での水和数が約 6 である⁷⁾のに対して、STA⁺に吸着したものは水和数が約 4 程度であることがわかつ

Fig. 5. Br K-edge EXAFS χ spectra of stearyltrimethylammonium bromide solution obtained by total reflection method (solid line) and sodium bromide solution obtained by transmission method (dotted line).

た^{8, 9)}。アルキルアンモニウム陽イオンへ吸着する陰イオンの選択性は、イオン半径ではなく、水和イオン半径が小さいものが高い。この経験から吸着時に、脱水和していることが予想されていたが、本データは、初めてこれを直接的に確認したものである。

4.2 長鎖脂肪酸単分子膜に吸着した亜鉛イオンの配位構造

我々が使用しているセッケンは、カルボキシル基を持つ長鎖アルキル界面活性イオンであり、二価の陽イオンと容易に結合して洗浄能力を失うことは、軟水、硬水の区別とともに日常の経験からよく知っていることである。Fig. 6 は、 Zn^{2+} イオンを溶解した水溶液の表面に、まさにセッケン分子であるステアリン酸 $[CH_3(CH_2)_{17}$

Fig. 6. Total-reflection X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of Zn-stearate monolayer on aqueous solution surface.¹⁰⁾ Monolayer amount of stearic acid is spread over a 5 mM Zn^{2+} aqueous solution surface. The XANES spectra are taken at different elapsed times after the spreading. The spectrum of Zn^{2+} aqueous solution by the transmission method is included for comparison purpose. One of the possible arrangements for zinc stearate monolayer formed at the aqueous solution surface is illustrated.

COOH] を単分子層展開して得た Zn K 端吸収スペクトルである¹⁰⁾。このスペクトルと比較するために Zn^{2+} イオン水溶液のスペクトル ($[Zn(H_2O)_6]^{2+}$: 透過法による吸収スペクトル) をも示した。このイオンは水溶液中では八面体 6 配位構造を取ることが知られているが、そのスペクトルとは明らかに異なっていて、ステアリン酸単分子層に吸着したイオンのスペクトルは四面体 4 配位の特徴を持っている。この場合の気液界面構造の想像図を Fig. 6 の上に描いた。しかし、スペクトルを見ると時間経過とともにイオンの配位構造が変化し、その配位数が少しずつ大きくなっている。溶液表面の単分子層錯体の構造は想像図のような単純なものではないことがわかる。

5. 偏光を利用した平面錯体の配向解析

金属錯イオンを含むラングミュアー・プロジェット膜を機能性薄膜として作製する際に、この錯イオンの配位軸を特定の方向に制御しなければならないことがある。水面に存在する際の単分子膜の配向が累積膜形成時にそのまま保持されるかどうかはよくわからないが、励起 X 線として偏光を用いると、水面における分子面の選択的配向を知ることが可能となる。

Fig. 7 は SPring-8, BL39XU, あるいは BL37XU のアンジュレータ・ビームラインで行っている偏光 XAFS の配置を示すものである^{11, 12)}。特殊なものを除いてシンクロトロン光は偏向電磁石から発生するものであっても、アンジュレータから発生するものであっても周回電子軌道に平行な面内で電場が振動している直線偏光である。したがって、この直線偏光を用いて平面錯体の吸収スペクトルを測定するなら、錯体面と偏光面の間の角度に依存して吸収スペクトルは異なったものとなる。単結晶試料の偏光スペクトルを得るには試料を回転させればよい。しかし、本実験の試料は溶液表面であって、その面を傾けることは不可能である (本実験に必要な平滑さを持ち安定な大面積の液面の場合)。

そこで、水面における平面錯体の配向を知るために、水平および垂直に振動する両者の直線偏光を用いて測定を行った。水平直線偏光を垂直のものに変えるには X

Fig. 7. Schematic diagram for polarized XAFS experiment at BL39XU/BL37XU of SPring-8.^{11, 12)}

線移相子¹³⁾を用いる。移相子は厚さ 2.7 mm のダイヤモンド単結晶 (大きさ 10 mm 角程度) である。この結晶軸を 45 度傾けて、X 線をラウエ配置で回折させる。この時、結晶の角度をごくわずかにずらす (オフセット) ことにより、ダイヤモンドを透過する X 線の偏光面を 90 度回転させることができる。ごく僅かのオフセット角度が移相量を決めるので光ビームは平行光でなければならない。このためアンジュレータ光は本実験に最適のものである。

以上のように、本実験では波長ステップごとに、(1) アンジュレータの磁石間隔、(2) 分光器の送り角度、さらに (3) ダイヤモンド移相子の回転角度、これらの 3 つについて、それぞれを常に最適値となるように調整しながら測定を行うこととなる。現在、このような実験を行うことができるのは、諸外国を含めて SPring-8 以外にない。我々が誇り得る設備である。

偏光 XAFS の結果の一例を紹介する。ポルフィリン錯体は、酵素の活性部位に存在したり、あるいはセンサ

Fig. 8. Speculative models for monolayer structures composed of 5,10,15,20-tetrakis (4-carboxyphenyl) - porphyrinato zinc (II) (ZnTPPC).

一、光エネルギー変換素子などを目的として盛んに研究が行われている錯体分子である。これの中心に亜鉛イオンを結合している 5,10,15,20-tetrakis (4-carboxyphenyl) - porphyrinato zinc (II) (ZnTPPC) を水面に展開したものについて Zn K 吸収端のスペクトルを測定した。この分子は Fig. 8 に示すような構造をしており、Zn の周囲にポルフィリン環が存在する平面型錯体である。ポルフィリン環は 4 個のカルボキシル基を周囲に持ち、結晶中では、これらの分子間に強い水素結合が形成され、Fig. 8 (a), (b) に示すような平面層状構造を取ることが知られている。一方、ポルフィリン環同士が並んで重なり合う構造もよく知られているので、水面での展開構造が Fig. 8 のモデルのように分子面を水面に平行にして広がっているか、あるいは分子面を立てて密にパッキングしているかを知ることは興味深いことである。

この錯体は大きな平面分子であり、これが水面に展開している場合に、水面上単位面積当たりの Zn イオン濃度はかなり低く、前述の転換電子収量法ではスペクトルが得られなかった。そこで、この実験では、19 素子 Ge-SSD 蛍光検出法を用いた。

水溶液表面上記錯体を単分子量展開したもののスペクトルを Fig. 9 に示す¹²⁾。ここで単分子量とは、Fig. 8 (a) を想定して計算したものである。図に、(a) 水面に平行な (s) 偏光、(b) 水面に垂直な (p) 偏光スペクトル結果を示す。これらは、明確に異なっている。9663 eV 付近のピークは垂直偏光を使用した時にのみ現れてい

Fig. 9. XANES spectra of ZnTPPC.¹²⁾ (a) Total-reflection XAFS spectrum obtained by using horizontally polarized (s-polarization) X-rays. (b) Obtained by using vertically polarized (p-polarization) X-rays. (c) Spectrum for dissolved ZnTPPC in ethylacetate. (d) Spectrum for ZnTPPC powder sample.

る。(c)はこの錯体を酢酸エチルに溶解したもののバルク溶液のスペクトルであるが、9663 eV 付近のピークは観察されない。この錯体の乾燥粉末の透過法によるスペクトル (d) には、このピークが観測される。

Zn 平面錯体の K 端 XANES (吸収端構造) スペクトルには、 $1s \rightarrow 4p_z$ 遷移に帰属されるピークが吸収端より低エネルギーに出現するが、このピークの出現は、z 軸に配位原子がないことを意味する。したがって、溶媒に溶かしたものが 9663 eV のピークを見せないことは、平面錯体の上下の配位座に溶媒分子が結合していることを示唆する。

水面に展開したものの垂直偏光スペクトル (b) が極めて強くこのピークを示すのは、この偏光の振動電場ベクトルが $4p_z$ 軌道と平行であり、しかもこの軸配座に配位原子を持たないからである。一方、水平偏光によるスペクトル (a) は、このピークを持たない。これは、錯体中の Zn-ポルフィリン環面内の結合方向に振動電場ベクトルが向いているためである。

以上の結果からわかるように、 $s \rightarrow p$ 遷移を観察すれば極めて容易に平面錯体の配向を知ることができる。ラングミュアー・プロジェクト膜の機能を最大限に発揮させる構造を探る目的に、本研究法は強力な武器となる。これから多くの試料について測定を行おうとしているところである。ただ、ノイズの少ないスペクトルを得ることが困難であり、EXAFS (拡張 X 線吸収微細構造) 解析に耐える質のよいデータがなかなか得られない。本法の改善努力に対し、多くの方の協力をお願いしたい。

謝 辞

本実験法の開発には、実に多くの方に協力を頂いた。ここにお世話になった方々のお名前を記し、厚くお礼を

申し上げる。谷田 肇 (高輝度光科学研究センター)、原田 誠 (東工大理工)、柳瀬悦也 (川崎重工)、阪根英人 (山梨大)、高橋昌男 (阪大産研)、川内滋博 (豊田中研)、加藤健一 (日本電気)、永谷広久 (兵庫教育大)、野村昌治 (KEK/PF)、鈴木基寛、宇留賀朋哉 (高輝度光科学研究センター)、早川慎二郎 (広島大工)、藤原一彦 (阪大理)、荒殿 誠、瀧上隆智 (九大理)。

文 献

- 1) M.I. Boyanov, J. Kmetko, T. Shibata, A. Datta, P. Dutta and B.A. Bunker: *J. Phys. Chem. B* **107**, 9780 (2003).
- 2) J.M. Bloch, W.B. Yun, X. Yang, M. Ramanathan, P.A. Montano and C. Capasso: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2941 (1988).
- 3) J.M. Bloch and P. Eisenberger: *Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. B* **31**, 468 (1988).
- 4) W.B. Yun and J.M. Bloch: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 214 (1989).
- 5) I. Watanabe, H. Tanida, S. Kawauchi, M. Harada and M. Nomura: *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3307 (1997).
- 6) T. Takiue, Y. Kawagoe, S. Muroi, R. Murakami, N. Ikeda, M. Aratono, H. Tanida, H. Sakane, M. Harada and I. Watanabe: *Langmuir* **19**, 10803 (2003).
- 7) H. Tanida, H. Sakane and I. Watanabe: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **15**, 2321 (1994).
- 8) I. Watanabe and H. Tanida: *Anal. Sci.* **11**, 525 (1995).
- 9) I. Watanabe: *J. Molecular Liquids*, **65/66**, 245 (1995).
- 10) I. Watanabe, H. Tanida and S. Kawauchi: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12018 (1997).
- 11) I. Watanabe: *SPRING-8 Research Frontiers*, 55 (1999/2000).
- 12) H. Tanida, H. Nagatani and I. Watanabe: *J. Chem. Phys.* **118**, 10369 (2003).
- 13) M. Suzuki, N. Kawamura and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 357 (2001).