

放射光軟 X 線を用いた 軽元素の化学結合状態解析

小林 英一* 岡島 敏浩*

1. はじめに

近年、放射光の持つ種々の特徴(幅広いエネルギー、偏向光、高輝度・高強度など)が、基礎研究から応用研究まで幅広い分野の大学、公的研究機関や民間企業の研究者に注目されている。これらの研究では放射光の利用は無くしてはならない、インフラストラクチャーへと成長してきている⁽¹⁾。国内には一般ユーザーが利用できる供用施設として周長、電子加速エネルギーとともに世界最大の放射光用電子蓄積リングを持つ大型放射光施設 SPring-8(兵庫県)をはじめ、KEK-AR, PF(茨城県), NewSUBARU(兵庫県), UVSOR(愛知県), Rits-SR(滋賀県), HiSOR(広島県)が運営されている。佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)は新しい産業の創造と地域産業の高度化を目的として設置され、2006年2月17日に開所された。施設の建設は佐賀県が行い、建設後の管理運営は、我々が所属する助佐賀県地域産業支援センターが行っている。SAGA-LSは大学研究者による基礎研究から、民間企業研究者による産業分野の様々な課題の解決に活用され、最近では年間300~400名の研究者・技術者がSAGA-LSを利用している。近年、エネルギー・環境問題への関心の高まりとともに、軽元素を含む燃料電池、リチウムイオン2次電池、水素吸蔵合金などの研究・開発が盛んになってきている。加えて、ナノテクノロジーに関する研究は表面・界面を対象とすることが多く、それにともない表面敏感な手法を提供する軟X線を用いた手法の利用が盛んになってきた。このような背景のもと、SAGA-LSにおいても軟X線を利用して様々な分析・解析が行えるビームラインの利用が急速に伸びてきている。

軟X線は波長が0.1~数十nm程度、エネルギーに換算す

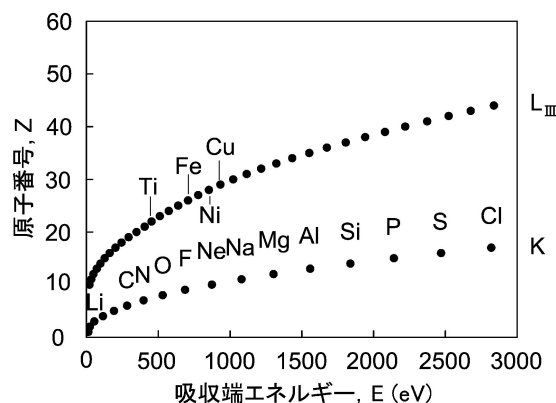


図1 軟X線領域に存在する元素の吸収端⁽²⁾。

ると数十eV~2keV程度のX線である。この領域にはLi, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Siなどの軽元素のK吸収端が存在している(図1)。これらの軽元素は材料科学、生命科学、地球科学などで重要な役割を果たし、軟X線は基礎科学の幅広い分野において重要な光である。一方、産業界の先端分野においても、例えばリチウムイオン2次電池、液晶ディスプレイ、ダイヤモンドライクカーボン(DLC: Diamond Like Carbon)、燃料電池、半導体デバイスなどの様々な製品において、軽元素が機能に重要な役割を果たしてきており、軟X線を利用したこれら軽元素の分析がますます重要になってきている。加えて、この領域にはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属のL吸収端が存在し(図1)、これらの吸収端を利用して、磁気ディスクや触媒などに用いられているこれら元素の分析にも用いられている。

本稿では、軽元素や遷移金属の分析や研究の展開に近年特に注目を集めている軟X線吸収分光法(NEXAFS)の原理と

* 九州シンクロトロン光研究センター主任研究員(〒841-0005 鳥栖市弥生が丘8-7)

Analysis of Chemical Bonding State of Light Elements by Using Soft X-ray with Synchrotron Radiation; Eiichi Kobayashi, Toshihiro Okajima (Kyushu Synchrotron Light Research Center, Tosu)

Keywords: synchrotron radiation, soft x-ray, Near-edge X-ray absorption fine structure, light elements, chemical bonding state analysis

2011年6月23日受理

測定方法について概説し、その後幾つかの分析例について紹介する。

2. X線の吸収とNEXAFS

入射するX線の強度を I_0 とし、透過したX線の強度を I とすると

$$I = I_0 e^{-\alpha c L} \quad (1)$$

と表すことができる。この関係式はランバート・ベールの法則と呼ばれる。ここで α はモル吸収係数、 c は溶液のモル濃度(mol/l)、 L はX線が通過する長さである。また、この式はX線強度の減衰の程度を表す係数『線吸収係数： μ 』を使って、

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (2)$$

と表すこともできる。このとき d は物質の厚さである。吸収スペクトルは、照射したX線の波長を横軸に光の吸収強度を縦軸にプロットしたものである。X線が物質を通過している間に、物質との間で相互作用を起こし、回折、コンプトン散乱、光電効果、そして電子対生成などにより、その強度は減少する。光電効果は光子が原子に束縛されている電子と相互作用して、そのエネルギーを電子に与え、電子は光子のエネルギーから束縛エネルギーを差し引いた運動エネルギーを持って自由電子となり、やがて消滅する現象である。軟X線のエネルギー領域では、線吸収係数の変化は、光電効果によるX線の吸収が支配的である。また、光電効果による吸収係数は、電子の束縛エネルギーをわずかに超えた付近で急激に増大する。この急激に吸収係数が変化する領域を吸収端と呼び、電子の束縛軌道により、1s軌道に束縛された電子が光電効果により放出されるエネルギー領域をK吸収端、2s軌道ならびに2p軌道ではL吸収端と呼んでいる。

軟X線吸収分光法では、内殻電子が軟X線を吸収して、吸収端近傍に存在する非占有軌道へ遷移される過程を主に観測する⁽³⁾。その概念図を図2に示す。C、N、Oなどの軽元素で構成される有機化合物の場合、吸収端近傍のエネルギーには2p軌道があり、この軌道が最低非占有軌道を形成している。一方、遷移金属を含む化合物では、3d軌道が最低非占有軌道を形成している。

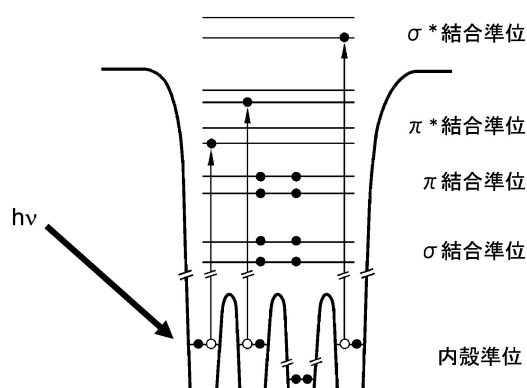


図2 軟X線吸収分光法の概念図。

軟X線領域の吸収端近傍で現れる吸収係数の微細な構造を軟X線吸収端近傍微細構造(NEXAFS: Near-edge X-ray-absorption fine structure)⁽³⁾と呼んでいる。NEXAFSスペクトルは非占有軌道の電子状態を反映し、第0近似として空準位の電子状態を反映している。一方、内殻吸収の始状態は空間的な広がりが小さく、原子内遷移的な性格を持つため、被励起原子周りの局所的な化学結合状態を調べることが可能である。さらに、有機化合物では、始状態の1s軌道は球対称、終状態の2p軌道は方向性があるため、配向した試料に対してスペクトルのX線の入射角依存性を調べることにより、物質の配向状態についても知ることができる。

軟X線の領域では各元素の吸収端エネルギーは、例えば、炭素は283 eV、窒素が399 eV、酸素が531 eVと近いいため、EXAFS(Extended X-ray-absorption fine structure)領域の測定は難しく、吸収端付近の微細構造を測定するNEXAFS領域の測定が主である。吸収端エネルギーは元素に固有であるため、測定においては元素を選択して分析できる。

3. スペクトルの測定方法

吸収スペクトルは物質の前後でX線の強度を測定する透過法で測定するのが一般的である。しかし、軟X線は物質中でそのほとんどが吸収されるため、透過したX線を検出することは難しい。そこで、軟X線領域の吸収測定では、透過法の代わりにX線の吸収断面積に比例する現象を測定する電子収量法、蛍光収量法、イオン収量法などが用いられている。

物質に内殻軌道の束縛エネルギーより高エネルギーの軟X線を照射すると光電効果により物質表面から内殻軌道の電子が光電子として放出される。内殻軌道の電子を失った物質は不安定であり、不安定さを解消するために、内殻に生成した空孔(ホール)を埋めようとして価電子帯の電子がこの軌道に落ち込み、この時の余剰エネルギーは他の電子に与えられ、オージェ電子として物質表面から放出される。或いは蛍光X線が放出される。これらの現象はK殻電子の束縛エネルギーが12 keV以下ではオージェ電子放出が、12 keV以上では蛍光X線放出が支配的になる⁽⁴⁾。また、内殻正孔の形成から引き続いてイオンが脱離する。

物質表面から放出された電子をエネルギー選別せず全ての電子を検出する方法を全電子収量(TEY: Total Electron Yield)法、ある運動エネルギー以上の電子を選別して検出する方法を部分電子収量(PEY: Partial Electron Yield)法、オージェ電子のみを検出する方法をオージェ電子収量(AEY: Auger Electron Yield)法と呼んでいる。また、試料から放出された蛍光X線を検出する方法を蛍光収量(FY: Fluorescence Yield)法、イオンを検出する方法をイオン収量(IY: Ion Yield)法と呼んでいる。

それぞれの手法での検出深さは何を検出するか依存し、電子を検出する電子収量(EY: electron yield)法は表面敏感

であり、蛍光 X 線を検出する FY 法はバルク敏感、脱出深さが電子のそれに比べ非常に短いイオンを検出する IY 法は最表面敏感である。絶縁物は電子やイオンを検出する EY 法と IY 法では帯電のためスペクトルを測定することはできないが、FY 法では測定することが可能である。また、PEY 法は物質中での平均自由行程の長い運動エネルギーの低い電子を検出しないため、TEY 法に比べてより表面敏感な手法である。

軟 X 線領域には大気中の主成分の窒素や酸素の吸収があり、また、大気中ではほとんど透過することができない電子やイオンを検出することから、スペクトルの測定には真空を必要とする。

測定法の概要図を図 3 に示す。TEY 法は軟 X 線を照射した際、光電効果により試料表面から飛び出した電子の電荷を補償するために試料に流れる電流を測定する。PEY 法と AEY 法は、表面から放出された電子をエネルギー選別するため、阻止電場型分析器あるいは円筒鏡型分析器 (CMA : Cylindrical Mirror Analyzer) などの電子分光器を用いる。阻止電場型分析器は電子検出器の前に阻止電位用のグリッドを設置し、一定のエネルギーを持った電子のみを検出する分析器である。構造が簡単であるのが特長である。CMA は検出立体角が大きく、適度なエネルギー分解があるためよく用いられる。電子検出器はマイクロチャンネルプレート (MCP : microchannel plates) やチャンネルトロンマルチプライヤー (CEM : Channeltron electron multiplier) などが用いられる。MCP は絶縁体に細孔があり、入射面から出射面に貫通している。その細孔の径は通常約 10 μm であり、入射面に対して傾いている。検出する際は、入力側と出力側の間に電圧を印加する。入射面から入った電子が細孔の壁に当たると複数の二次電子が放出され、加速される。そして、細孔の反対側の壁に当たり、再び複数の二次電子が放出される。なだらかにこのような現象を繰り返すことによって、電子が増倍される。入力信号強度に対する出力信号強度の比は

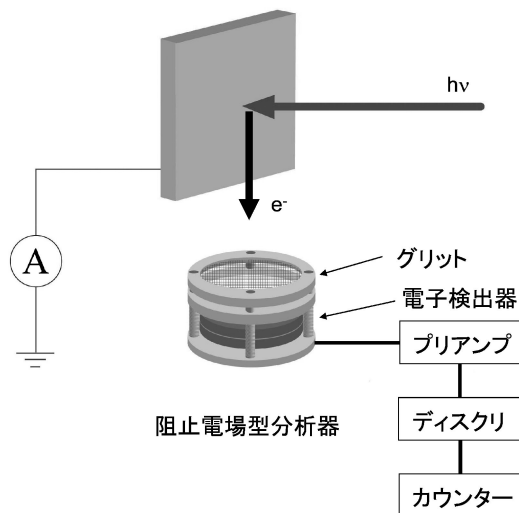


図 3 全電子収量法と部分電子収量法。

通常 1 枚の MCP では 10^4 程度、2 枚では 10^6 程度以上である。CEM の場合は、 $10^7 \sim 10^8$ である⁽⁵⁾。

FY 法は表面から放出された蛍光を MCP、フォトダイオード、SDD (Silicon Drift Detector) などで検出する。MCP を利用する場合、阻止電場型分析器を用いる。ただし、グリッドや MCP に印加する電圧が PEY 法の場合とは異なる。軟 X 線を試料に照射した時、表面からは蛍光のみでなく電子やイオンも放出される。そこで、例えば MCP の前のグリッドは正電圧を印加しイオンを追い返す。そして MCP の前端は負電圧を印加して電子を追い返す。これによって、MCP で蛍光 X 線が検出できる。

IY 法は表面から放出されたイオンを MCP や CEM で検出する。

4. 分 析 例

(1) チタン金属表面の分析

チタン (Ti) 金属の表面の自然酸化膜は、腐食に対する保護膜として重要な役割を果たしている。また、近年ナノテクノロジーに関する研究において、用いられる材料が小さくなり、自然酸化膜の材料特性への影響が無視できなくなっている。このような自然酸化膜を制御し、材料特性を安定にするためには、自然酸化膜自体の化学結合状態を詳細に調べる必要がある。しかし従来から材料表面の化学結合状態の解析に用いられている X 線光電子分光 (XPS) 法では、この問題を解決することができなかった。このため、今回軟 X 線吸収分光法をこの解析に適用を行ったので、その結果について XPS による結果と比較しながら以下に報告する。

図 4 (a)~(d) に Ti 金属、 Ti_2O_3 、ルチル型 TiO_2 、アナターゼ型 TiO_2 の Ti 2p XPS スペクトルをそれぞれ示す。これらのスペクトルは実験室系の装置で一般によく利用される光電子分光装置で測定した結果である。励起 X 線には Al $K\alpha$ 線 (1486.6 eV) を使用した。試料は全て粉末であり、大気中でカーボンテープに固定し、超高真空装置 (真空度 10^{-8} Pa) に導入した。これらのスペクトルからわかるように、それぞれの試料から得られたピークは p 軌道のスピン軌道相互作用により分裂している。ピーク A は Ti 2p_{3/2} 由来であり、ピーク B は Ti 2p_{1/2} 由来のものである。一般的にこれらのピークは Ti の酸化状態の違いによる価数に応じて結合エネルギーが 1 eV 以上シフトし、価数が小さくなるほど低エネルギー側にシフトする⁽⁶⁾。しかしここで示したスペクトルでは、酸化状態の違う試料による Ti の価数に対応するピーク位置の変化はあまり見られていない。ピーク位置が化学的な安定な TiO_2 のピークにほとんど近いことから、Ti 金属と Ti_2O_3 の表面の Ti の価数は 4 価に近いことがわかる。図 5 は同じ試料の O 1s XPS スペクトルである。ピーク A は酸化物由来、B は水酸基由来である⁽⁷⁾。Ti 2p および O 1s XPS スペクトルから Ti 金属表面には自然酸化膜が形成されていると考えられる。O 1s XPS スペクトルのピーク A に

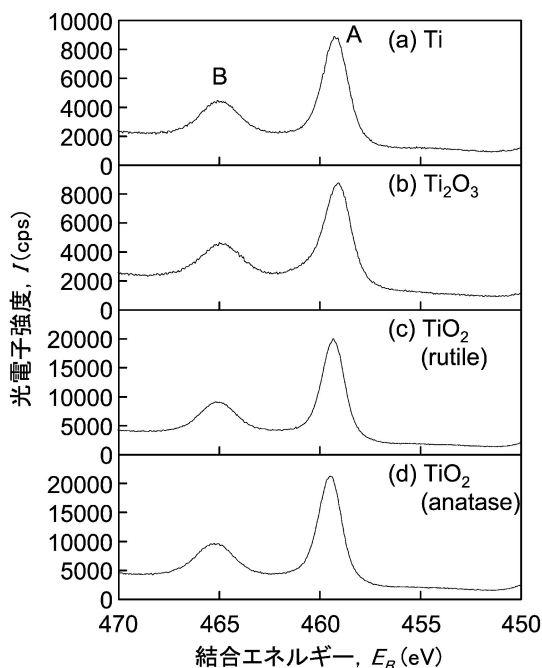


図4 Ti, Ti_2O_3 , ルチル型 TiO_2 , アナターゼ型 TiO_2 の Ti 2p スペクトル.

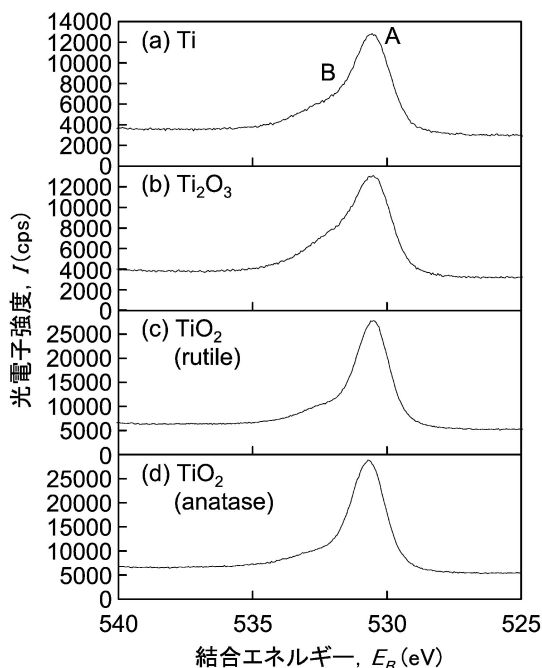


図5 Ti, Ti_2O_3 , ルチル型 TiO_2 , アナターゼ型 TiO_2 の O 1s スペクトル.

対する B の強度は試料により異なっており、 TiO_2 の方が弱くなっている。これは、Ti 金属や Ti_2O_3 に比べ TiO_2 は化学的に安定であるため、水酸基が吸着しにくいためである。 TiO_2 で観測された水酸基は表面に存在する僅かな欠陥などに吸着したものと考えられる。

以上の XPS 測定による結果から、全ての試料に関して、表面には酸化物が存在し、その Ti の価数は 4 価に近いこと

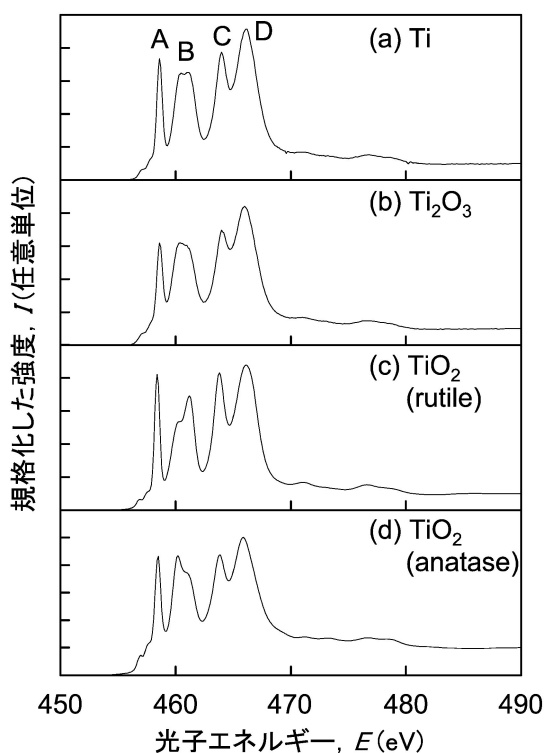


図6 Ti, Ti_2O_3 , TiO_2 (ルチル型), TiO_2 (アナターゼ型) の Ti L-edge NEXAFS スペクトル.

がわかった。しかしながら、Ti 原子周りの局所構造に関する知見は得られない。ルチル型とアナターゼ型 TiO_2 はどちらも 1 個の Ti 原子に対し 6 個の酸素原子が配位している。ルチル型は 2 個の TiO_6 八面体が稜共有しており、アナターゼ型は 4 個の TiO_6 八面体が稜共有している。 TiO_6 八面体は正八面体からルチル型よりもアナターゼ型の方が歪んでいる⁽⁸⁾。ルチル型とアナターゼ型 TiO_2 の違いは光電子分光法では観測されていない。

図 6 (a)~(d) は TEY 法で測定した Ti 金属、 Ti_2O_3 、ルチル型 TiO_2 、アナターゼ型 TiO_2 の Ti L-edge 領域の NEXAFS スペクトルをそれぞれ示している。ピーク A と B は Ti $2p_{3/2}$ から Ti 3d 軌道への遷移、C と D は Ti $2p_{1/2}$ から Ti 3d 軌道への遷移と帰属されている⁽⁹⁾。また、ピーク A と C は t_{2g} 軌道へ、B と D は e_g 軌道への遷移である⁽⁹⁾。試料によりピーク B の形状が変化している。ピーク B は二つのピークから形成されており、図 6 (a) はそのピーク強度比はほとんど同じ、(b) は僅かに低エネルギー側の方が強い、(c) は高エネルギー側の方が強く、(d) は低エネルギー側の方が強い。

図 7 は同じ試料に対して測定した O K-edge 領域での NEXAFS スペクトルである。ピーク A と B は O 1s 軌道から O 2p と Ti 3d の混成軌道への遷移、C と D は O 1s 軌道から O 2p と Ti 4sp の混成軌道への遷移と帰属されている⁽¹⁰⁾。これらのピークの他に結晶状態に関連すると考えられるブロードなピークが 555 eV、570 eV 付近に観察されている⁽¹¹⁾。図 7 (a) の Ti 金属のピーク形状は (b) の Ti_2O_3 の形

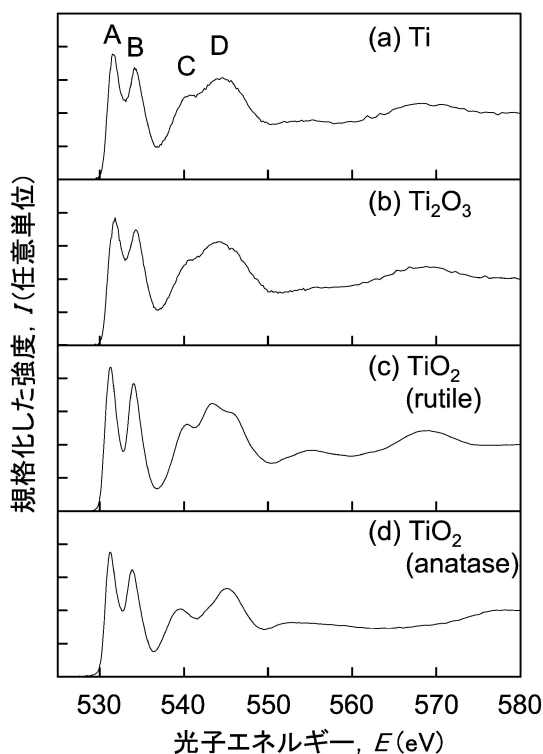


図7 Ti, Ti_2O_3 , TiO_2 (ルチル型), TiO_2 (アナターゼ型)のO K-edge NEXAFS スペクトル。

状によく似ている。Ti 金属から得られたスペクトルではルチル型の TiO_2 で観測される 555 eV のピーク⁽¹¹⁾は観測されず、また、アナターゼ型の TiO_2 で観測されるピーク C, D の形状と異なっている。過去に 539 eV 付近に金属上のモノレイヤーの水由来のピークが観測されているが⁽¹²⁾、図7のスペクトルではピーク C とほとんどよく似た位置のためはっきりとわかりにくい。軟 X 線分光法で測定した結果から、Ti 金属表面に形成された自然酸化膜のスペクトル形状は Ti_2O_3 のものとよく似ている。Ti の価数が 3 価である Ti_2O_3 の表面は化学的に安定でないため、表面は大気で酸化され、価数が +4 価の高い膜が形成されていると考えられる。Ti 金属と Ti_2O_3 の表面の酸化物の構造はどちらも自然酸化であるためアモルファスである。そのため、NEXAFS スペクトルは非常によく似た形状である。しかしながら、同じアモルファスでも図6(a)と(b)より若干異なっている。この違いは光電子分光法では観測されていない。

NEXAFS スペクトルでは、同じ価数の TiO_2 でも結晶系がわずかに異なるルチル型とアナターゼ型においても図6(c), (d)や図7(c), (d)のように特徴的なピークが測定されている。このことから、NEXAFS スペクトルは局所構造のわずかな違いによる区別に非常に有用であることがわかる。図6の Ti L-edge 領域の NEXAFS スペクトルにおいて、Lusvardi ら⁽¹¹⁾は Ti の価数が低くなるとスペクトルがブロードになっていくことが報告されている。すなわち、図中のピーク A と B 或いはピーク C と D で観察されているピーク分裂が観測されなくなる。図6(a)の Ti 金属のスペクトルは

(c), (d)の TiO_2 のスペクトルに比べほとんどブロードになっておらず、ピークははっきりと分裂している。このことから、Ti 金属の自然酸化膜には +4 価の Ti が存在しているといえる。先述したように電子収量法による NEXAFS スペクトルは表面敏感であり、プローブ深さはおよそ 2–4 nm である⁽¹¹⁾。よって、Ti 金属の自然酸化膜の表面層は 4 価の Ti が主に存在している。この結果は、図4の XPS 測定の結果と一致している。Ti 金属のバルクは酸化されていないことが、硬エネルギー領域の XAFS 測定により確認されている。Ti 金属の自然酸化膜はバルクに近い層は Ti の価数が低くなっており最表面に近くになるにつれて徐々に価数が高くなっていると考えられる。過去に多結晶の Ti フォイルを室温で酸素を吸着した時、表面には 2 価～4 価までの Ti の酸化物が存在し、4 価のものが最も多いことが報告されている⁽¹³⁾。これらの結果と本研究の結果はよく一致している。

以上示してきたように、材料表面の酸化状態については XPS と NEXAFS で結果が得られ +4 価である。しかし XPS ではルチル型とアナターゼ型の区別はできないが、NEXAFS では見事に区別することができる。このことから、NEXAFS は酸化状態のみならず、局所構造のわずかな違いにも敏感な手法であると言える。

(2) 分子配向の分析

軟 X 線吸収分光法の大きな特徴として、スペクトルの X 線の入射角依存性を測定することで、分子配向を分析することが可能である。ここでは、まず高配向性 HOPG (HOPG: Highly oriented pyrolytic graphite) を測定した結果を例として示す。HOPG は図8のように同一面内に六角形に並んだ炭素が層状に集まった結晶である。図9は HOPG から得られた C K-edge 領域の NEXAFS スペクトルの X 線の入射角依存性を調べた結果である。ピーク A は C 1s から π^* 軌道への遷移、B は C 1s から σ^* 軌道への遷移に帰属される⁽³⁾。 π^* 軌道は $2p_z$ 軌道で構成されていることから炭素六角面に対して垂直方向に、一方、 σ^* 軌道は $2p_x, 2p_y$ 軌道で構成されているため分子面と同一面内にある。そのため、ピーク A, B の強度は X 線の入射角度に依存して変化し、基板表面に X 線をすれすれに入射した場合、すなわち X 線の電気ベクトルと π^* 軌道とが平行になる場合にピーク A の強度が強くなり、基板表面に垂直方向から X 線を入射した場合、すなわち、X 線の電気ベクトルと π^* 軌道とが垂直になる場合に弱くなる。このように、配向性の高い物質に対しては NEXAFS スペクトルの X 線の入射角度依存性の測定から配向を決定でき、一方で配向のわかっている分子の NEXAFS スペクトルの偏光依存性から、それぞれのピークの帰属を詳細に行うことができる。

この手法を応用することで、岡島ら⁽¹⁴⁾は室温における金属基板上に蒸着したチオフェン 6 量体の分子配向を定量的に求め、銀基板と銅基板上の分子は基板に対し分子軸を 70 度傾けて立てて配向し、金基板上では無配向であることを示している。この違いについて、金属表面と分子との相互作用

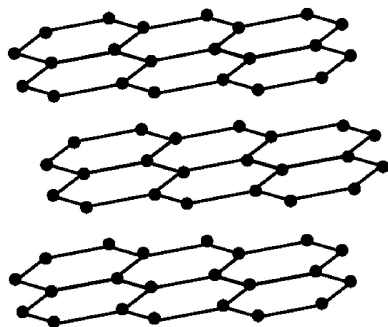


図8 HOPGの構造.

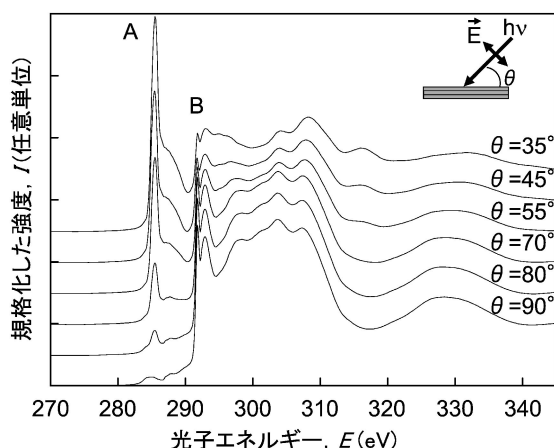


図9 HOPGのC K-edge NEXAFSスペクトル.

から議論している. また, 奥平ら⁽¹⁵⁾は金薄膜上のポリ2-ビニルナフタレンの分子配向を調べ, ナフタレン基は平均して表面水平方向に対して57°傾いていることを明らかにしている.

(3) 材料分析への応用

(a) DLCの分析⁽¹⁶⁾

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は炭素と水素から成る非晶質の硬質膜であり, 膜中の構造はダイヤモンド構造(sp³結合)とグラファイト構造(sp²結合)とが混在している. 高硬度である, 耐摩耗性に優れている, 摩擦係数が低いなどの特徴を持つため, 自動車のエンジンや機械部品, 金型, 治具, 工具など, 高切削性が求められる材料などに広く応用されている. DLCの物性は, sp³結合とsp²結合の割合と水素の含有量によって大きく異なることが知られている. ここでは, 成膜方法の異なる2種類の薄膜の構造を軟X線吸収分光法で評価した例を紹介する.

図10に物理蒸着法(PVD: Physical Vapor Deposition)と化学蒸着法(CVD: Chemical Vapor Deposition)で成膜されたDLCのC K-edge NEXAFSスペクトルを示す. ピークAはC 1sからπ*軌道への遷移, ピークBはC 1sからσ*軌道への遷移である. π結合はsp²混成軌道, σ結合はsp³混成軌道とsp²混成軌道が関与している. PVD法で成膜さ

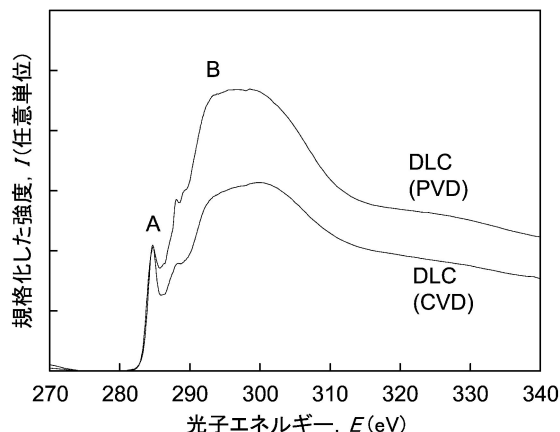


図10 DLCのC K-edge NEXAFSスペクトル.

れたDLCは, CVD法で成膜されたDLCよりもピークAに対するピークBの強度が強く, このことから, PVD法で成膜されたDLCは, CVD法で成膜されたDLCよりもsp³結合が多いと結論している. さらに, PVD法で成膜されたDLCの密度は2.5 g/cm³であり水素をほとんど含有していないが, CVD法で成膜されたDLCの密度は1.7 g/cm³であることから, 膜の密度と構造に相関があることを示唆している.

(b) 高分子の分析⁽¹⁷⁾

プラスチックは電子部品や自動車部品など多くの製品に利用されているが, 接着材や塗料の濡れ性の改善が課題となっている. その解決法の一つとして紫外線照射法が注目されている. その効果は紫外線照射によるプラスチック表面の改質によって起こる. そのメカニズムを軟X線吸収分光法で明らかにした例を紹介する.

図11に紫外線照射前後の代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレート(PBT)のC K-edge NEXAFSスペクトルを示す. 紫外線照射により, 288.2 eVに強いピークが検出されている. 図12に紫外線照射前後のPBTのO K-edge NEXAFSスペクトルを示す. 紫外線照射により, 低エネルギー側の2本ピークが1本になり, ピークCが消滅している. このようなピークの変化から分子鎖中のエステル結合(-O-CH₂-)が消滅したことを示している. さらに, 様々な結合状態の化合物から得られたスペクトルの特徴との比較を行い, 大気中での紫外線照射によりPBTは-C-OCH₂-のC-O間の結合が切断され, 極性基である酸無水物が生成したと結論している.

(c) 触媒の分析⁽¹⁸⁾

ペロブスカイト型酸化物はNO分解反応や完全酸化反応等の反応に対して, 優れた触媒活性を示すことが知られている. また, La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃(LSCO)は燃料電池のセルスタックの空気極として使用されている. そのLSCOの活性種の電子状態を軟X線吸収分光法で明らかにした例を紹介する.

LSCOの反応は酸素が関与していることが予想され, XPSによる測定ではLSCO試料中に2種類の酸素種が存在する

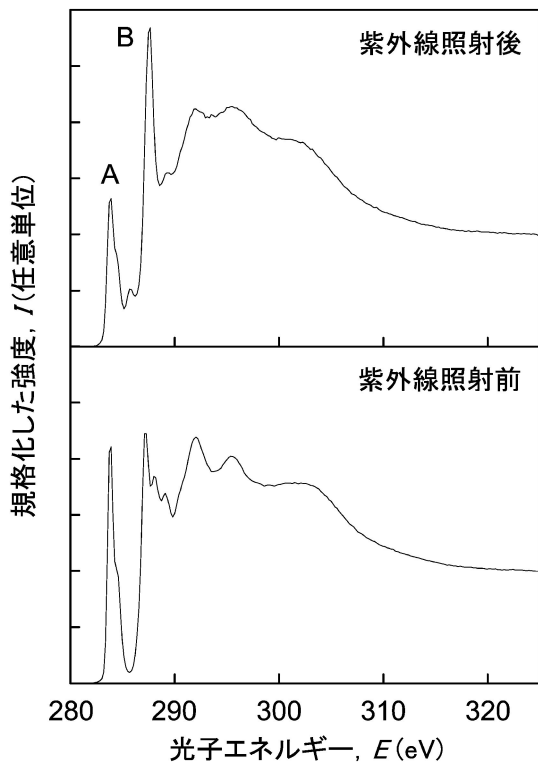


図11 紫外線照射前後のPBTのC K-edge NEXAFS スペクトル.

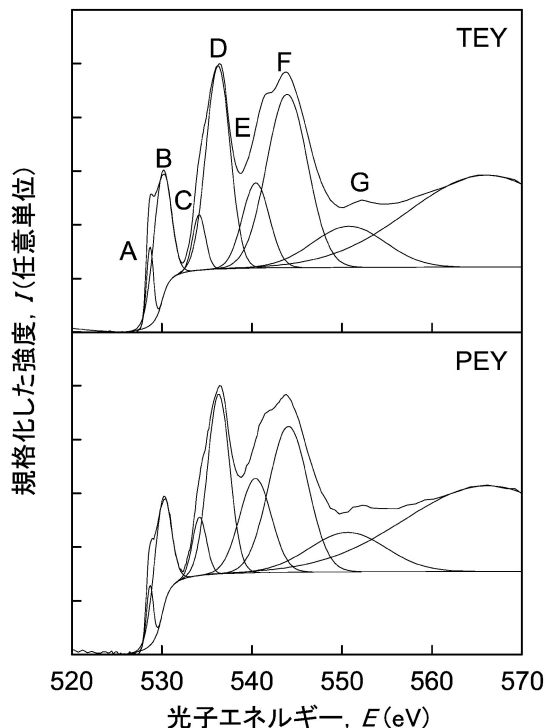


図13 LSCOのTEY法とPEY法より測定されたO K-edge NEXAFS スペクトル.

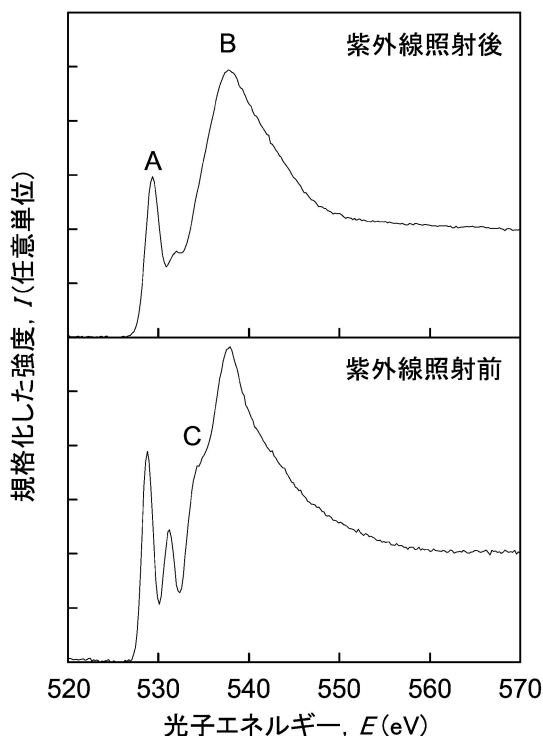


図12 紫外線照射前後のPBTのO K-edge NEXAFS スペクトル.

ことが明らかにされている. 図13にLSCOのTEY法とPEY法より測定されたO K-edge NEXAFS スペクトルを示す. カーブフィッティングから各成分の面積を求め比較し

た結果, PEY法で測定されたBとCとEの成分がTEY法で測定した時よりも強く測定されたことから, それらの成分が表面近傍に存在する活性種であると結論している. その成分は, 酸素分子イオンのNEXAFSスペクトルとほぼ一致することから, 触媒活性種の電子状態は酸素分子イオンに類似しているとされている.

(d) DNAの分析

X線によるDNA損傷は, 放射線生物の分野や生命の起源や光化学に関する分野において重要な研究である. 軟X線を照射した場合, DNA主鎖切断や塩基損傷などの分子変化が起こること知られている⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾. その照射する軟X線のエネルギーによる分子変化の様子について調べられた例を紹介する.

照射した軟X線のエネルギーは, 窒素1s軌道から σ^* 軌道への遷移に対応する395 eVと酸素1s軌道から σ^* 軌道への遷移に対応する538 eVである. 図14は, 軟X線照射前後のDNAのO K-edge NEXAFSスペクトルである. ピークAはO 1sから π^* 軌道への遷移である. エネルギーが395 eVの光を照射した場合, 532 eV付近に新たなピークが観測されている. このピーク位置は, デオキシリボース分子に軟X線照射後に新たに観測されたピーク位置とほとんど同じである. その起源はC=O結合が生じたためとされている⁽²²⁾. このことから, 軟X線照射によってDNA骨格を形成するデオキシリボース部位にC=O結合が生じたことによるものであると考えられている. また, エネルギーが538 eVの光を照射した場合, 531 eV付近に新たな構造が現れている. この構造は, 538 eVの光を照射した時のみに観測さ

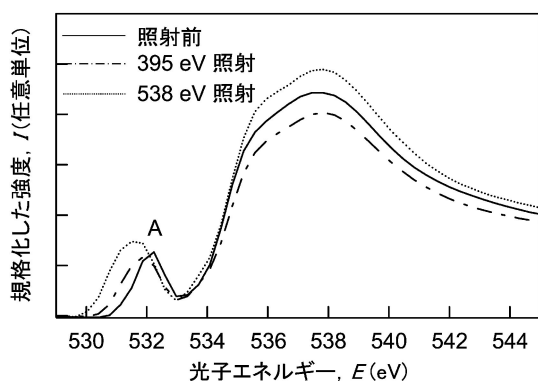


図14 軟X線照射前後のDNAのO K-edge NEXAFSスペクトル。

れることから、酸素の内殻励起に特異的に生成しているものと考えられている⁽²³⁾。

ガンマ線などのエネルギーの高い放射線をDNAに照射するこれまでの研究では様々な損傷が同時に誘発されるため、損傷のメカニズムを解明するのは困難であった。しかし、軟X線のエネルギーを選択することによりDNA損傷の種類を選別できることで、損傷過程の詳細な研究の発展に寄与できると期待されている。

5. おわりに

軟X線領域の放射光を用いた軽元素の分析の代表的な手法である軟X線吸収分光法の原理と実験方法およびいくつかの分析例を紹介した。軟X線吸収分光法は表面敏感で非占有電子状態を容易に測定でき、分子配向を決定できる。また、同じ軟X線を用いた光電子分光法で選別できなかったわずかな構造変化に対しても感度を有している。

軟X線吸収分光法は同じ軟X線を用いた光電子分光法よりも歴史が浅く、材料分析に応用された例は多くない。軟X線吸収分光法を材料の軽元素分析として普及させるためには、他の分析手法のような実験から得られたスペクトルや理論計算によるスペクトルのデータベースを整備することが重要である。また、軟X線吸収分光法は表面敏感な手法で、測定は真空中で行う。そのため、触媒や電池材料のような金属含む材料は表面処理後いかに劣化しない状態で測定用の真空装置内に設置するかが重要となる。我々は最近、試料を大気に暴露せずに装置に搬送できる試料搬送導入装置を開発した⁽²⁴⁾。当センターの軟X線のビームラインでは、3割以上のユーザーがこの装置を用いた研究を行っている。今後は、他の実験室系の分析装置のように簡便に軟X線吸収分光装置を利用でき、得られたデータを解析できるようにハードからソフトの面まで整備し、多くの人が軟X線利用に関与することを期待したい。

文 献

(1) 上坪宏道, 太田俊明: シンクロトロン放射光, 岩波書店,

(2005).

- (2) 太田俊明編: X線吸収分光法—XAFSとその応用—, アイビーシー, (2002).
- (3) J. Stöhr: NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1992).
- (4) D. Briggs, M. P. Seah 編: 表面分析(上)—基礎と応用—, アグネ承風社, (1990).
- (5) 日本表面科学会編: X線光電子分光法, 丸善, (1998).
- (6) A. R. González-Elipe, G. Munuera, J. P. Espinos and J. M. Sanz: Surf. Sci., **220** (1989), 368–380.
- (7) P. Babelon, A. S. Dequiedt, H. Mostéfa-Sba, S. Bourgeois, P. Sibillot and M. Sacilotti: Thin Solid Films, **322** (1998), 63–67.
- (8) 足立吟也, 南 努編: 現代無機材料科学, 化学同人, (2007).
- (9) G. van der Laan: Phys. Rev. B, **41** (1990), 12366.
- (10) L. Soriano, M. Abbate, J. Vogel, J. C. Fuggle, A. Fernández, A. R. González-Elipe, M. Sacchi and J. M. Sanz: Surf. Sci., **290** (1993), 427–435.
- (11) V. S. Lusvardi, M. A. Barteau, J. G. Chen, J. Eng, Jr., B. Fröhberger and A. Teplyakov: Surf. Sci., **397** (1998), 237–250.
- (12) D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner and D. Menzel: J. Chem. Phys., **93** (1990), 58–75.
- (13) G. Lu, S. L. Bernasek and J. Schwartz: Surf. Sci., **458** (2000), 80–90.
- (14) T. Okajima, S. Narioka, S. Tanimura, K. Hamano, T. Kurata, Y. Uehara, T. Araki, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, T. Ogama and H. Koezuka: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **78** (1996), 379–382.
- (15) K. K. Okudaira, E. Morikawa, D. A. Hite, S. Hasegawa, H. Ishii, M. Imamura, H. Shimada, Y. Azuma, K. Meguro, Y. Harada, V. Saile, K. Seki and N. Ueno: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **101–103** (1999), 389–392.
- (16) 伊関 崇, 高橋直子, 野中敬正, 荒木 暢: 九州シンクロトロン光研究センター利用報告書平成19年度ナノテク利用。
- (17) 岡島敏浩, 原 一広, 山本雅人, 関 一彦: 分析化学, **59** (2010), 477–488.
- (18) M. Imamura, N. Matsubayashi and H. Shimada: J. Phys. Chem. B, **104** (2000), 7348–7353.
- (19) K. Fujii, N. Shikazono and A. Yokoya: J. Phys. Chem. B, **113** (2009), 16007–16015.
- (20) 藤井健太郎: 放射光, **16** (2003), 151–158.
- (21) 横谷明德: 放射光, **17** (2004), 111–117.
- (22) K. Akamatsu and A. Yokoya: Radiat. Res., **155** (2001), 449–452.
- (23) K. Fujii and A. Yokoya: Radiat. Phys. Chem., **78** (2009), 1188–1191.
- (24) 小林英一, 明角淳志, 岡島敏浩, 瀬戸山寛之: 特許出願中, 特願2009-126654.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 小林英一
 1999年 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科博士後期課程修了
 豊田工業大学大学院工学研究科ポストドクトラル研究員。高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中核的研究機関研究員。産業技術総合研究所特別研究員などを経て
 2007年4月 現職
 専門分野: 表面物性
 ◎放射光を用いた装置の開発と材料分析を行っている。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



小林英一 岡島敏浩