

総合論文

全反射全転換電子収量 X 線吸収微細構造による水溶液表面でのイオンの溶媒和構造解析

原田 誠^{®1}, 岡田 哲男¹, 谷田 肇², 渡辺 巖³

Solvation structure of ions at solution surfaces as studied by total-reflection total-conversion-electron yield X-ray absorption fine structure

Makoto HARADA¹, Tetsuo OKADA¹, Hajime TANIDA² and Iwao WATANABE³¹ Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551² Experimental Facilities Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198³ Department of Environmental Sciences, Osaka Women's University, 2-12, Daisen-cho, Sakai-shi, Osaka 590-0035

(Received 24 January 2003, Accepted 12 April 2003)

X-ray absorption fine structure (XAFS) is an efficient tool to probe the local structure of an absorbing atom, and has been applied to various samples. Although the total reflection of X-ray has allowed us to study solid surfaces by XAFS, the accessibility of this approach to a solution surface has been restricted because of a difficulty to make precise measurements of X-ray absorption. We proposed a novel method, named total-reflection total-conversion-electron yield (TRTCY) XAFS, where the Auger electrons generated by X-ray absorption are detected with high sensitivity. The detection depth was typically <10 nm, and the detection volume was 2~3 nl. Solution surfaces can be modified by monolayers, and model the various interfaces having separation, sensing, and molecular recognition functions. TRTCY-XAFS provides information on the local concentrations and structures of ions attracted by the surface monolayers from a sub-phase. The principle of this approach, the instruments used in a series of studies, and some obtained results are discussed in this review. In addition to our prototype instruments, a new version, which has allowed automatic control of the surface molecular density, is also outlined.

Keywords : solution surface ; solvation structures of ions ; X-ray absorption fine structure ; surface monolayers.

1 緒 言

硬 X 線は本来、物質に対する透過力の高さのために表面に対して鈍感であるが、物質表面にすれすれ入射させることによって表面敏感な構造解析手段となり得ることはかなり以前から知られていた¹⁾。すれすれ入射、すなわち、

X 線を物質表面で全反射する条件で入射すると、X 線は物質表面から数 nm 程度浸透するだけになり、X 線の反射率や、そこから放出される蛍光 X 線、光電子やオージェ電子などは、X 線が表面からわずかに浸透した領域にある吸収原子の数や状態によって鋭敏な変化を示す。全反射した X 線によってもたらされる信号には、表面及びその直下での X 線吸収に関する情報も含まれており、この信号から X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) スペクトルを導き出すことができる。XAFS の重要な特徴の一つは、固体や液体、気体、溶液など、試料の状態を選

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科: 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

² 財団法人高輝度光科学研究センター: 679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

³ 大阪女子大学理学部: 590-0035 大阪府堺市大仙町 2-1

ばないという点である。したがって、試料に関する制約が小さく、様々な物質の構造解析に用いることができる。XAFSには、X線の照射法だけではなく、測定法にも様々なオプションがある。例えば、透過法によるXAFS測定は、試料を透過してきたX線強度をイオンチャンバーによって測定する方法であり、最も一般的である。ほかにX線吸収によって放出される蛍光X線を測定する蛍光法や、転換電子を収集してX線吸収を見積もる全転換電子収量法などがある。

上述のように、表面を選択的にとらえるには、X線を試料表面で全反射させる必要がある。対象となる物質や用いるX線のエネルギーにも依存するが、全反射のためには入射角を数～十 mrad に保たなければならない。したがって、試料は数センチから数十センチの平滑で均質な表面を持たなければならない。またX線は指向性が高く、小さな矩(く)形に整形でき、輝度が極めて高いといった条件を満たさなければならない。このようなX線はシンクロトロン放射光施設を利用することで手に入れることができる。シンクロトロン放射によるX線の全反射を用いた固体表面のXAFSでは、蛍光測定^{2)~7)}や反射率測定^{5)~8)}などが行われている。例えば、朝倉らは全反射蛍光法を用いて、異方性表面を持つTiO₂(110)基板上のMoのXAFSスペクトルを測定し、3つの偏光方向でXAFSスペクトルが異なることに基づいてMoの立体的な配置を提案している。また、Martensらはガラス基板上に蒸着したCuに対して入射角を調整することでX線の浸透する深さを変化させることによって、Cu表面が酸化されてCu-O結合を持つものに対し、内部はCu-Cu結合のみとなっていることを明らかにしている。

全転換電子収量法もまた表面のXAFS測定に有効である。詳細な説明は次節で述べるが、この方法は、放出されたオージェ電子を検出することによってX線の吸収量を見積もる方法である^{9)~13)}。この方法では、X線の物質中への浸入深さに比べ、物質内での電子の平均自由行程が短いために、表面近傍の情報が強調される⁹⁾。例えば、柳瀬らはLaAlO₃、MgO上に蒸着したSrTiO₃のXAFSスペクトルを全転換電子収量法により測定し、SrTiO₃の厚さとXAFSスペクトルの吸収端ジャンプ量から観測深さを見積もり、SrTiO₃の構造が基板の構造に影響されてゆがんでいることを報告している¹⁰⁾¹¹⁾。

このように固体表面ではX線の全反射を用いて様々なXAFS測定が進められているが、溶液の表面でXAFS測定を行った例はほとんどなかった。溶液表面は平滑であり、清浄で広い表面を容易に得ることができる。また、溶液表面に種々の分子を集積することで、界面での分子機能や分子認識能を構造、熱力学の両面から評価することができる。本論文では、全反射XAFSと全転換電子収量法の組み

合わせによるアプローチ、全反射全転換電子収量法 (total reflection total conversion electron yield, TRTCY) によって初めて可能になった水溶液表面でのXAFS測定について著者らの研究を中心に述べる。

2 TRTCY-XAFS 法

2.1 原理

光の全反射は、光が屈折率の高い物質から低い物質へ、ある一定の角度(臨界角、 θ_c)以下で入射したときに起こる現象である。可視光領域では、通常、ガラスなどの固体や液体よりも気体のほうが屈折率は低いので、全反射は光を固体や液体側から気体側へ進行させたときに起こる。しかし、X線領域では気体の屈折率よりも液体や固体の屈折率のほうが小さいため、大気側から固体・液体側に対して全反射が起こる。この臨界角 θ_c はスネルの法則から物質の電子密度や照射するX線のエネルギーに依存し、以下のように表すことができる。

$$\theta_c \approx \frac{20\sqrt{\rho}}{E} \quad (1)$$

ここで、 ρ は物質の密度、 E はX線のエネルギーを表す。例えば、水溶液表面の場合、臭素のK吸収端(約13.5 keV)での臨界角は2.1 mradである。

X線は全反射によってそのほとんどが物質中に浸透できないが、ごく一部はエバネッセント波として物質内部へ進行する¹¹⁾¹⁴⁾(Fig. 1)。エバネッセント波は照射するX線のエネルギーや物質の電子密度により浸入深さが異なるが、～10 nm程度である。物質内部に浸透したエバネッセント波は照射したX線と同じエネルギーを持っており、浸入領域にある原子がエバネッセント波を吸収すると内殻電子が叩き出される。内殻電子を失った原子は蛍光X線あるいはオージェ電子を放出する。放出されるオージェ電子はエバネッセント波の吸収により生じるものであるから、オージェ電子の数とエネルギーはX線の吸収量に依存しており、オージェ電子を収集することによってX線の吸収

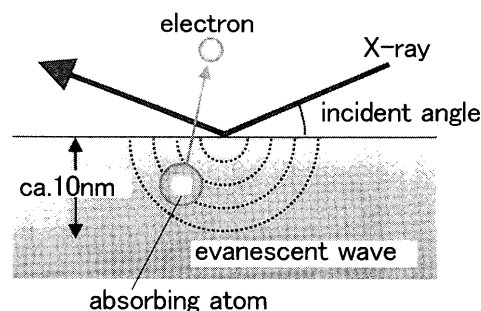


Fig. 1 Schematic representation of the principle of total reflection XAFS

量を見積もることができる。

2・2 測定装置及び測定の概略^{15)~17)}

TRTCY-XAFS 測定に用いる装置の概略を Fig. 2 に示す。水面に照射する X 線は臨界角 θ_c 以下にして全反射させる必要があるが, θ_c 近傍では反射率が急激に変化するので, θ_c の 1/2 程度に設定するのが適当である。例えば, 水溶液表面の場合, Br-K 吸収端では ~ 1 mrad が適切な入射角である。入射角が非常に低角であるために, 照射する X 線幅はできるだけ小さく, 対する試料は平滑な面をできるだけ広くすることが理想である。水溶液の場合, セル壁面と接している部分は表面張力により多少変形するものの, 振動を十分に取り除くことができれば理想的な平面を作ることができる。しかし, 実際に測定を行うシンクロトロン放射光施設では周囲に様々な装置からの振動があり, 完全な除振は不可能である。最初に作製した装置では, 水溶液試料を入れるセルを舟型 (220 mm 長 $\times$ 60 mm 幅 $\times$ 3 mm 深さ) にして水浴に浮かべることににより除振を行った。水浴は温度調整のためにも利用でき, エチレングリコール-水混合物を用いて水浴を冷却し, 試料である水溶液表面から水が蒸発するのを抑えた。冷却したときにも, 測定中に水の蒸発により徐々に水面が低くなっていく。これを防ぐために, レーザーフォーカス変位計を用いて常に水面の高さを観測し, Z ステージにより水面高さを一定に自動調整するようにした。また, X 線がセルの枠に当たるのを防ぐために, セルの枠をポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

で作製し, 水溶液の表面張力によって水面を 2 mm ほど盛り上げた。X 線はスリットで縦幅 50 μm $\times$ 横幅 6 mm の矩形にした。1 mrad の入射角では, X 線が 50 mm $\times$ 6 mm の水溶液表面領域に照射されることになる。

X 線の照射によって放出されるオージェ電子は高いエネルギーを持っているので, セル内の大気をヘリウムで置換しておくと, 水溶液表面から飛び出したオージェ電子は気相中のヘリウム原子と衝突し, ヘリウムイオンと新たな電子を生成する。衝突後の電子はまだ十分なエネルギーを有しているため, 次々とヘリウム原子をイオン化し, 最終的には数百~千のヘリウム原子をイオン化する。このようにして生じたヘリウムイオンを, 印加電圧をかけた検出電極で収集して電流値 (I) を測定すれば放出された電子量, すなわち X 線の吸収量を見積もることができる。この過程を経ることでオージェ電子を直接測定するときに比べ数百~千倍に電流信号が増幅されることになる。印加電圧は約 -150 V とした。オージェ電子による電離は窒素や酸素のような大気でも起こり, むしろイオン化エネルギーからすれば, ヘリウムよりも大気の方が効率よくイオン化される。しかし, 大気は水面に照射される前の X 線も吸収してしまい, バックグラウンド電流を引き上げることになる。オージェ電子による検出電流は nA オーダーであるので, シグナル電流がバックグラウンド電流にうずもれてしまうことになる。以上のことから, 硬 X 線をほとんど吸収しないヘリウムを用いることが適当である。

連続した波長で大強度, 高い指向性, 分光結晶によるエネルギー分解能の高い X 線が得られるといった理由で, XAFS 測定ではシンクロトロン放射光を利用することが多い。実際に実験室レベルで得られる X 線による測定データと比較すると, シンクロトロン放射光を利用するほうがはるかに良質のスペクトルを短時間で得ることができる。国内では SPring-8 や高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 (KEK-PF) など共同利用できるシンクロトロン放射光施設があり, 多くの XAFS 測定が行われている。TRTCY-XAFS では特に微小空間に輝度の高い X 線を用いる必要があるためにシンクロトロン放射光の利用が必須である。実際の測定は KEK-PF のビームライン BL-7C¹⁸⁾ で行

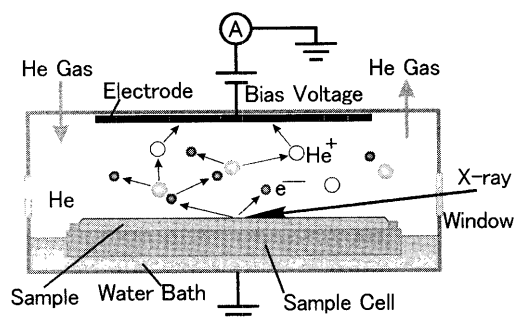


Fig. 2 Schematic diagram of TRTCY-XAFS cell

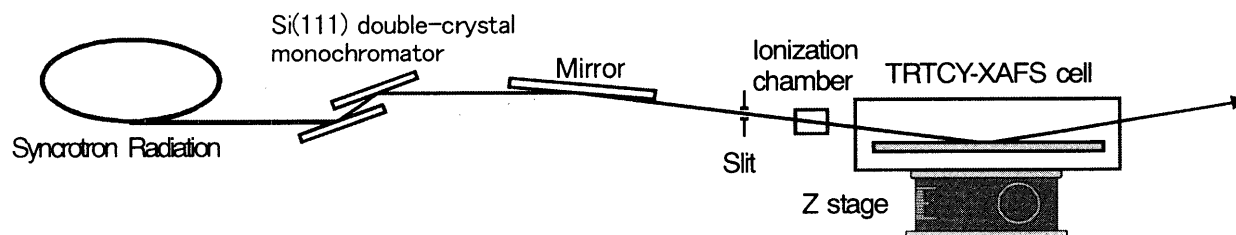


Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup

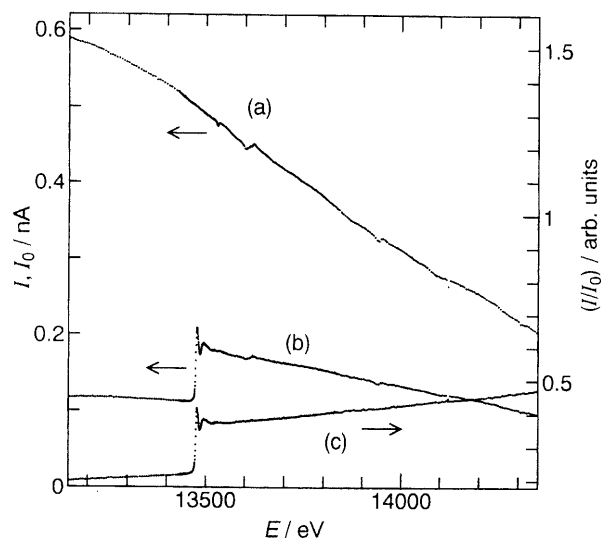


Fig. 4 Typical TRTCY-XAFS spectra at the Br-K edge obtained for 0.1 mM STAB aqueous solution

(a) I_0 from a gas chamber, (b) I from the solution surface, and (c) I/I_0 , resulting TRTCY-XAFS spectrum. Reproduced from ref. 15 with permission

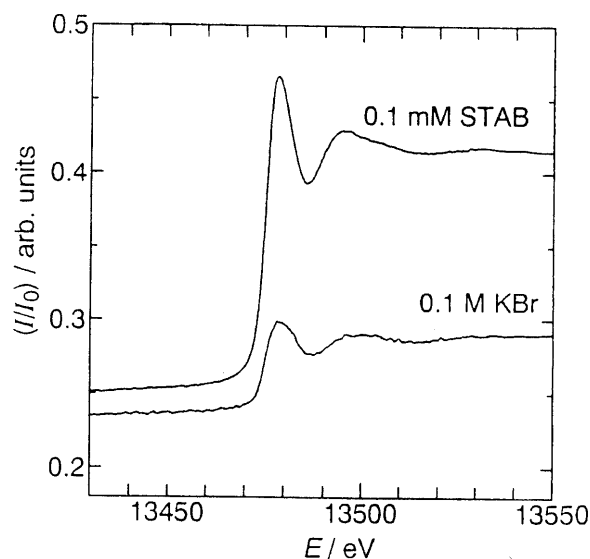


Fig. 5 Comparison of Br-K edge XANES spectra obtained by TRTCY-XAFS

Reproduced from ref. 16 with permission

った。Fig. 3にBL-7Cの概略を示す。BL-7CはサジタルフォーカスのできるSi(111)二結晶モノクロメーター、高次項除去用の70 cmの大型ミラーを備えている。水平である水溶液表面に、蓄積リングからほぼ水平に放出されるX線を入射角1 mradで照射するにはこのミラーを用いてX線を振り下ろす必要がある。ミラーを水平から0.5 mrad傾けて、ミラー表面で反射したX線を水平から1 mrad下方へ傾くように調整した。測定セルの乗ったZステージを上下させ、セルの2 m後方に置いた蛍光板で直接光と反射光の位置をモニターして水面に対する入射角を見積もった。

1 mradで水面に入射するように調整した後、スリットを用いてX線を縦幅50 μm × 横幅6 mmの矩形に整形した。スリットを通過したX線は窒素ガスを充填した4 cm長のイオンチャンバーで入射光強度(I_0)を測定した。セル周辺部では水溶液表面が湾曲しているので、試料セルのZステージを上下させることで水溶液のほぼ中央にX線が照射されるように調整した。試料セルで測定される I とイオンチャンバーの I_0 からX線吸収量(I/I_0)を見積もった。

3 自己吸着表面膜

3.1 イオン性表面膜

臭化ステアリルトリメチルアンモニウム(STAB)は長いアルキル鎖の末端に4級アンモニウムイオンを持つ陽イオン性界面活性剤である。水溶液表面には、 STA^+ がアンモニウム基を水相へ向けて配列したラングミュア単分子

膜となって吸着している。単分子膜の正電荷によって、臭化物イオンが水溶液表面に引き寄せられており、臭化物イオンの水溶液表面濃度は単分子膜の電荷密度によって決まると考えられる。前節で説明したTRTCY-XAFS測定セルを用いて、0.1 mM STAB水溶液の表面でのBr-K吸収端XAFSを測定した。 I_0 と I 及び I/I_0 から見積もったXAFSスペクトルをFig. 4に示す。測定された電流値 I は非常に小さいものの、良好なXAFSスペクトルが得られた^{15)~17)}。KBr水溶液とSTAB水溶液のX-ray adsorption near edge structure (XANES) スペクトルをFig. 5に示す。XANESスペクトルは吸収原子の電子状態や周囲の局所構造を反映している。KBr水溶液のXANESスペクトルは幾分ノイズが多いものの、透過法で測定したKBr水溶液のスペクトルと全く同じであった。これに対し、STAB水溶液のXANESはKBr水溶液と比べて幾分異なっている。このことからKBr水溶液では、臭化物イオンは表面特有の構造を持っておらず、バルク中と同じ溶媒和構造を持っているものと考えられる。STAB水溶液では、 STA^+ 単分子膜によって表面に引き寄せられた臭化物イオンは STA^+ の影響によってバルク中とは異なる溶媒和をしている(後述)。XAFSスペクトルの吸収端ジャンプ量は観測された吸収原子の数に比例する。TRTCY測定セルによって観測された0.1 mM STAB水溶液のジャンプ量は0.1 M KBr水溶液のジャンプ量の約4倍ほどである。したがって、 STA^+ の単分子膜が表面に存在するために、観測領域内にはバルク中濃度と比べて実に4000倍もの臭化物イオンが濃縮されていることになる。X線の入射角を臨界角より大きくすると、0.1 mM STAB水溶液のXAFSスペクトルは観測できなくなっ

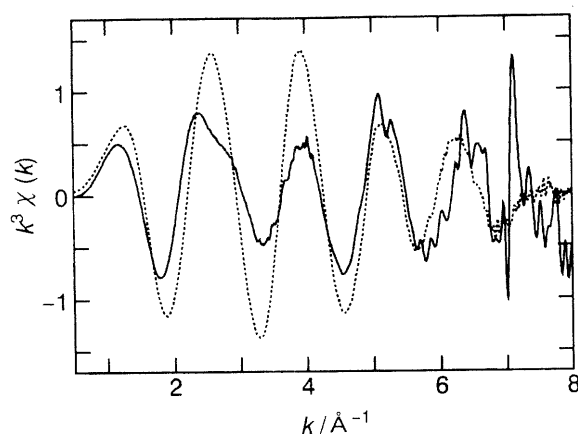


Fig. 6 Comparison of Br-K edge XAFS $k^3\chi(k)$ spectra for Br^-

Solid curve: $k^3\chi(k)$ spectrum for Br^- condensed by STA^+ surface monolayer obtained with TRTCY-XAFS; Dotted curve: $k^3\chi(k)$ spectra for hydrated Br^- (0.1 M KBr) obtained with a transmission method. Reproduced from ref. 16 with permission

Table 1 XAFS curve-fitting results

Sample	$r/\text{\AA}$	N^a	$\sigma/\text{\AA}$
0.1 mM STAB aq.			
1st shell	3.12	9.6	0.283
2nd shell	5.22	2.6	0.209
0.5 M LiBr aq.	3.23	5.5	0.145
0.1 M KBr aq. By transmission	3.23	6.0	0.160

a) N value for Br^- in KBr aq. is assumed to be 6.

てしまうために全反射によって表面選択性が高くなっていることが分かる。

STAB 水溶液の XAFS 振動スペクトルを Fig. 6 に示す。KBr 水溶液のスペクトルは XANES スペクトルと同様、透過法で得られたスペクトルとよく一致していた。KBr 水溶液の振動スペクトルは単調減少しているの、1 殻モデル、すなわち臭化物イオン周囲の水分子との距離が一定であると推測される。しかし、STAB 水溶液の振動スペクトルは 2.5 Å に肩があり、また減衰した後に再び増大するという複雑な形状をしており、KBr 水溶液のような単純な構造ではないことが伺える。これらの XAFS 振動スペクトルをカーブフィッティングした構造パラメーターを Table 1 に示す。KBr 水溶液中での臭化物イオンは 6 個の水分子で水和していると仮定し、透過法による KBr 水溶液の配位数 N の値を 6 として解析した。STAB 水溶液は透過法で得られた水溶液のスペクトルのように 1 殻ではフィッティングできなかったの、2 殻フィッティングを行った。3.2 Å 前後の配位距離は臭化物イオンと水分子の酸素との距離に

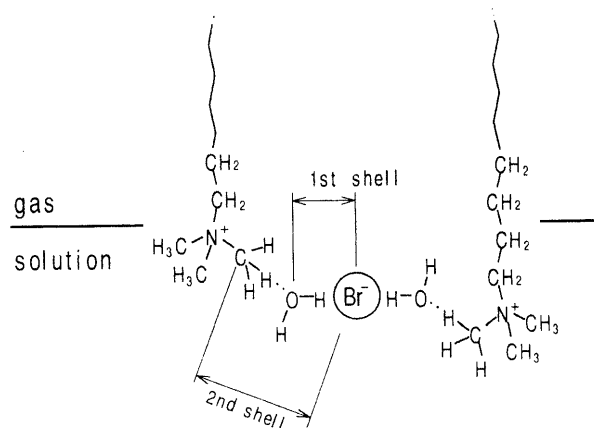


Fig. 7 Schematic representation of the local structure of Br^- condensed by STA^+ surface monolayer

Reproduced from ref. 16 with permission

対応している。STAB 水溶液では、臭化物イオンと水分子の配位以外にも 5.2 Å に散乱原子が存在している解析結果となった。この結合から考えられるモデルを Fig. 7 に示す。臭化物イオンには水分子が直接配位し、この水分子を介して STA^+ のアンモニウム基と結合したモデルである。ここで、STAB 水溶液での配位数 N が他の場合と比べてかなり大きくなっていることに注意してほしい。また逆に、TRTCY 法で測定した LiBr 水溶液では N は小さく見積もられている。これは X 線の偏光方向と、吸収原子と散乱原子を結ぶ軸との成す角を θ とすると、XAFS 振幅は $\cos^2 \theta$ に比例することによる。測定に用いたシンクロトロン放射光は水平方向に強く偏向した光であり、Fig. 7 に示したような構造が水溶液表面で保たれているとすると、Br-O 結合軸は X 線の偏光面内にあることになるので、XAFS 振幅が強調されることになる。 N の値がかなり大きく見積もられたことから、Fig. 7 に示した構造が水溶液表面に相当数存在することを示唆している。このように当初の解析では Fig. 7 のようなモデルを提唱したが、5.2 Å もの距離にある散乱原子の影響が XAFS スペクトルに現れるのかという疑問が残る。

TRTCY 法での吸収端ジャンプ量は観測領域にある吸収原子数と照射する X 線のエネルギー及び入射角に依存する。吸収端ジャンプ量と吸収原子数との関係を明らかにするために、種々の濃度の KBr と臭化テトラヘキシルアンモニウム (THAB) 水溶液を用いてジャンプ量を測定した (Fig. 8)。KBr 水溶液の場合、ジャンプ量と KBr 水溶液濃度は完全な比例関係にあった。これは、KBr 水溶液の濃度を変えても表面に臭化物イオンが集まらず、少なくとも TRTCY 法の表面感度のオーダーでは表面近傍に濃度の偏りが存在しないことを示している。一方、THAB 水溶液では表面活性な THA^+ が表面に吸着し、臭化物イオンを引

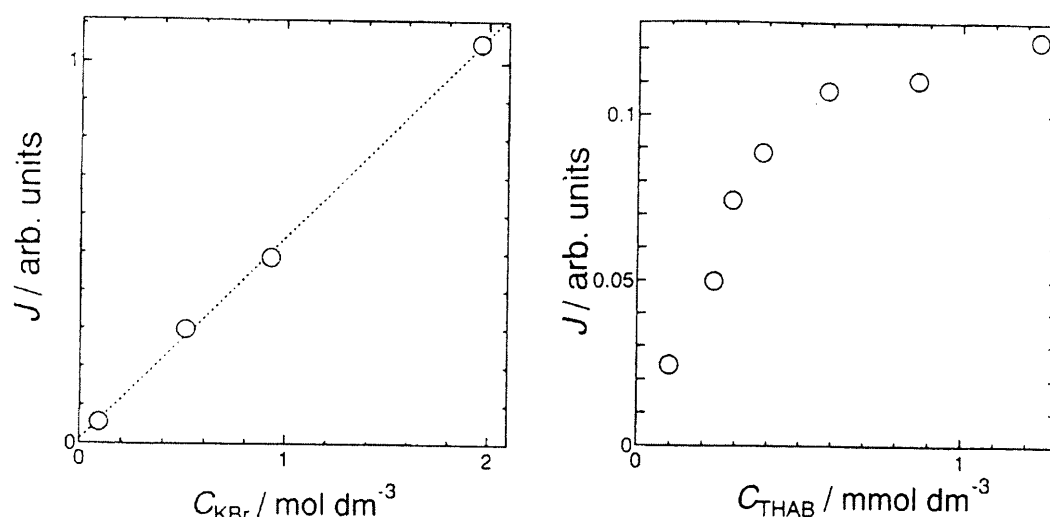


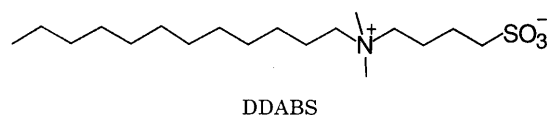
Fig. 8 Dependence of the Br-K edge jump, J , in the TRTCY-XAFS spectra for KBr (a) and tetrahexylammonium bromide (b) aqueous solution on their bulk concentrations, C

Reproduced from ref. 15 with permission

き寄せていることが分かる。また、臭化物イオンの THA^+ による表面吸着は、0.8 mM 付近から頭打ちになっており、ラングミュア型であることが分かる。この両者を比較することによって、TRTCY 法による観測深さを見積もることができる。水溶液上での表面張力測定から見積もられる THAB の表面過剰濃度は $1.76 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ であり、入射角 1 mrad の Br-K 吸収端 (13.5 keV) での観測深さは 8.8 nm と算出される。この値は Wolf ら¹⁹⁾が X 線のエネルギーが 6.8 keV、入射角が 0.85 mrad のときに求めたエバネッセント波の浸入深さとほぼ等しい。

3・2 両性イオン性表面膜

N-ドデシルジメチルアンモニオブタンスルホン酸 (DDABS) はアルキル鎖の途中にアンモニウムイオンを持ち、末端にスルホン基を持つ両性イオン性界面活性剤である。水溶液表面に吸着して、



アンモニウム基、スルホン基にそれぞれ陰イオン、陽イオンを引き付ける。DDABS へのイオンの分配は陽イオンよりもむしろ陰イオンの性質に依存することが分かっている²⁰⁾²¹⁾。例えば、水和の弱い過塩素酸イオンは両性イオンのアンモニウムイオンと強くイオン会合するのに対し、塩化物イオンはバルク中とは水和状態が異なるものの、両性イオン層中でも水和が維持されていると考えられている。その結果、前者では DDABS 層外部に高い負の静電ポテン

シャルが誘起される。臭化物イオンはこの両者の中間に位置し、アンモニウムイオンとの結合がどの程度起きているのか、あるいは水溶液中と同様の水和を受けているのか、興味ある陰イオンである。陽イオンの DDABS への吸着は陰イオンに比べると弱い、陰イオンの吸着によって負の静電ポテンシャルが誘起されると、それに応じて吸着されるようになる。したがって、陽イオンの吸着は陽イオン自身の性質よりもむしろ共存する陰イオンの性質を強く反映する。TRTCY-XAFS は、DDABS 表面単分子膜に吸着した陰イオン、陽イオンの溶媒和構造や吸着量を評価するのに適した方法である。

測定した試料は 5 mM DDABS を含む 3, 5, 10, 20, 40 mM の CuBr_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnClO_4 水溶液である。比較のために DDABS を含まない水溶液も測定した。Fig. 9 に DDABS + CuBr_2 水溶液の臭化物イオン濃度に対し、Br-K 端でのジャンプ量をプロットしたグラフを示す²²⁾²³⁾。DDABS を含まない CuBr_2 水溶液の場合、前節で示した Fig. 8 の KBr 水溶液と同様に吸収端ジャンプ量は臭化物イオン濃度に比例している。DDABS を含む試料では DDABS が水溶液表面に吸着して臭化物イオンを表面に引き寄せるために、観測されるジャンプ量は明らかに増大している。しかし、このジャンプ量は DDABS によって表面に引き寄せられた臭化物イオンのほかに、DDABS によって濃縮されていないが観測領域に存在する臭化物イオンの吸収を含んでいる。

Fig. 10 に Zn-K 端での DDABS を含む ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnClO_4 水溶液と DDABS を含まない水溶液の吸収端ジャンプ量と亜鉛イオン濃度との関係を示す。臭化物イオンと同様に、亜鉛イオン濃度の増加とともに吸収端ジャ

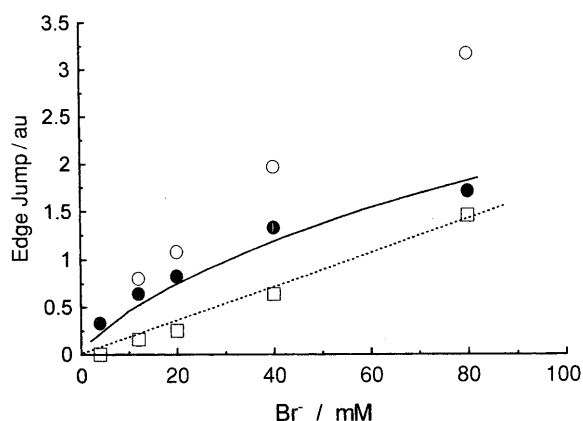


Fig. 9 Adsorption isotherm of Br^-

Subphase: CuBr_2 . Open circles, edge jump measured with DDABS surface monolayer; squares, edge jumps measured without DDABS surface monolayer; solid circles, net edge jump of Br^- attracted by the DDABS monolayer. Solid curve shows the result of calculation with parameters $K_{\text{ani}} = 10^{-2} \text{ M}^{-1}$, $K_{\text{cat}} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$, $\lambda = 100 \text{ \AA}$, and $d = 5 \text{ \AA}$. Reproduced from ref. 23 with permission

ンブ量も増大しているが, $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^-$ の順で, 陰イオンの違いによってジャンプ量が顕著に異なっていることを注視していただきたい. 上述したように, 亜鉛イオンの吸着量の違いは, DDABS と陰イオンとの相互作用の違いを反映している. 表面に並んだ DDABS 層は, そのままでは電氣的に中性であるが, 水溶液中では陰イオンがアンモニウム基に引き寄せられ, 負の静電ポテンシャルを持つようになる. 検討した陰イオンのうち最も水和の弱い過塩素酸イオンはアンモニウム基と強く会合していると考えられるのに対し, 水和の強い塩化物イオンはアンモニウム基に引き寄せられるものの, 強く水和しているために過塩素酸イオンほどにはアンモニウム基との会合は進行しない. その結果, 過塩素酸イオンと強く会合した DDABS 層はより高い負の静電ポテンシャルを持つことになり, 亜鉛イオンを DDABS 層に引き寄せる能力が大きくなる. これは陰イオンが DDABS 層への吸着挙動を左右する²⁰⁾²¹⁾ という分離分析法から得られた知見とよく一致している. Fig. 11 は表面に吸着した DDABS 層によって陰イオン, 陽イオンが表面からどのように分布しているかを模式的に示したものである. イオン会合していない場合, イオンの分布はボルツマン理論に従って実線のようにになる. 表面で発生したエバネッセント波は溶液内部へ浸入するにつれて指数関数的に減衰するために吸収原子の検出感度は深さに依存して変化する. したがって, TRTCY-XAFS 法によって検出される信号はイオン会合していない場合には次式で表される.

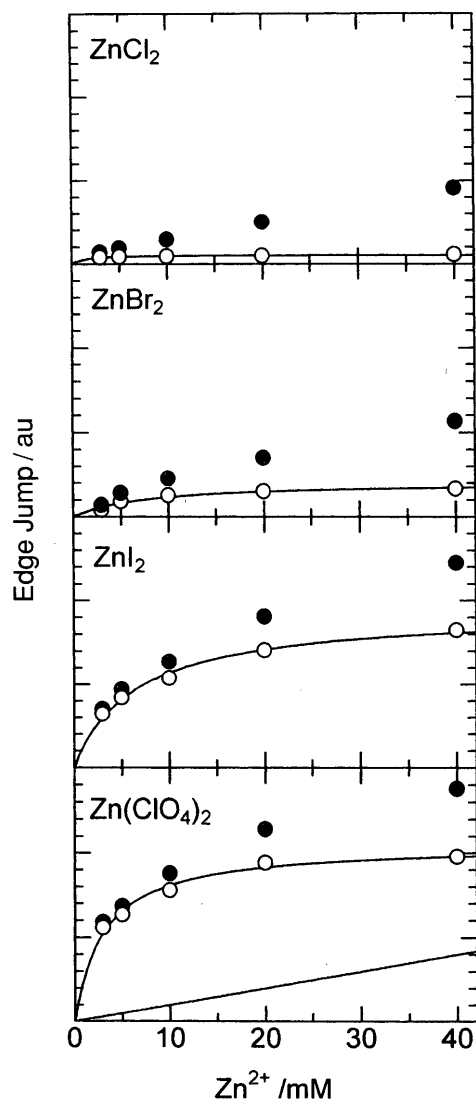


Fig. 10 Adsorption of Zn^{2+} on the surface monolayer of DDABS from various zinc salt solutions

Solid circles, TRTCY-XAFS edge jump. Open circles, after correction of a signal from bulk solution. The solid line shown in the $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ box represents the edge jump signal from bulk Zn^{2+} . Solid curves are results of calculation with parameters $K_{\text{ani}} = 0$ (Cl^-), 10^{-2} M^{-1} (Br^-), 0.5 M^{-1} (I^-), and 0.9 M^{-1} (ClO_4^-), $\Delta G_i = 800 \text{ Jmol}^{-1}$ for Cl^- , $K_{\text{cat}} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$, $\lambda = 100 \text{ \AA}$, and $d = 5 \text{ \AA}$. Reproduced from ref. 23 with permission

$$S_{\text{dipole}} = n_i \int_0^d \left\{ \exp \left(-\frac{z_i \psi_{\text{dipole}}(x) - \Delta G_i^\circ}{RT} \right) - 1 \right\} \exp \left(-\frac{x}{\lambda} \right) dx \quad (2)$$

$$S_{\text{out}} = n_i \int_d^\lambda \left\{ \exp \left(-\frac{z_i \psi_{\text{out}}(x)}{RT} \right) - 1 \right\} \exp \left(-\frac{x}{\lambda} \right) dx \quad (3)$$

ここで, S_{dipole} は双極子層にある X 線吸収イオンからの信号, S_{out} は単分子層の外側にある吸収イオンからの信号, $\psi_{\text{dipole}}(x)$, $\psi_{\text{out}}(x)$ はそれぞれ双極子層, 単分子層外部の静

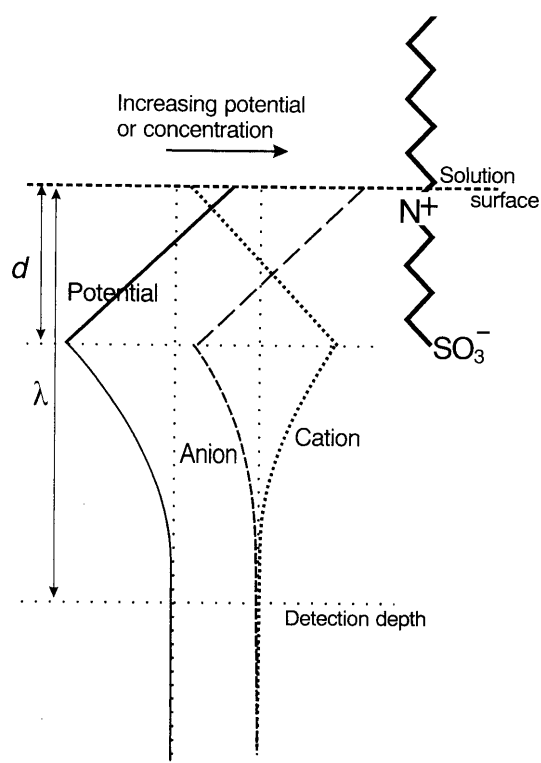


Fig. 11 Schematic representation of electrostatic potential and ionic distributions in the vicinity of DDABS surface monolayer

Reproduced from ref. 23 with permission

電ポテンシャル, n_i はイオンのバルク濃度, z_i はイオンの電荷, ΔG_i° はバルク中から双極子層へのイオンの溶媒間移動ギブス自由エネルギー, d は双極子層の厚さ, λ は TRTCY 法による観測深さの目安である。X 線吸収イオンがある特定の深さでイオン会合すると, イオン会合からの信号は次の式で与えられる。

$$S_{ia(\text{anion})} = \frac{sK_{\text{ani}}n_i \exp\left(-\frac{z_i\psi_1 - \Delta G_i^\circ}{RT}\right)}{1 + K_{\text{ani}}n_i \exp\left(-\frac{z_i\psi_1 - \Delta G_i^\circ}{RT}\right)} \exp\left(-\frac{r_1}{\lambda}\right) \quad (4)$$

$$S_{ia(\text{cation})} = \frac{sK_{\text{cat}}n_i \exp\left(-\frac{z_i\psi_2}{RT}\right)}{1 + K_{\text{cat}}n_i \exp\left(-\frac{z_i\psi_2}{RT}\right)} \exp\left(-\frac{r_2}{\lambda}\right) \quad (5)$$

ここで, $S_{ia(\text{anion})}$, $S_{ia(\text{cation})}$ は陰イオン, 陽イオンからの信号, K_{ani} , K_{cat} は陰イオン, 陽イオンのイオン会合定数, s は DDABS の表面濃度, r_1 , r_2 は表面からアンモニウム基, 表面からスルホン基までの距離, ψ_1 , ψ_2 は r_1 , r_2 での静電ポテンシャルである。DDABS 分子構造から, $r_1 - r_2 = 5$ Å となる。X 線の全反射が水溶液表面で起こるとすると,

Table 2 XAFS curve-fitting results

Conc. Br ⁻ in subphase/mM	$r/\text{\AA}$	$N^{a)}$	$\sigma/\text{\AA}$
(a) 10	3.41	3.47	0.152
(b) 20	3.42	3.88	0.152
(c) 40	3.20	3.03	0.107
(d) 80	3.18	5.24	0.096
Br ⁻ in bulk ^{b)}	3.20	6.00	0.144

Oxygen was assumed a scattering partner. a) The coordination number in bulk water was assumed 6. b) Determined by transmission XAFS for 3 M KBr aqueous solution. This table was reproduced from refs. 22, 23.

近似的に $r_1 = 0$ と見なせる。一方, 反射が DDABS 層の末端で起こるとすると, $r_1 = 19$ Å となる。イオンは部分的には表面でイオン会合していると考えられるので, 全信号強度は $S_{\text{dipole}} + S_{\text{out}} + S_{ia(\text{anion or cation})}$ で与えられる。Fig. 9, 10 の曲線は上記した式を用いて $r_1 = 0$ と仮定してフィッティングした結果である。イオンが異なる水和をすると仮定した場合よりもイオン会合を形成しているとした場合のほうがよく合致しており, イオン会合形成が重要なメカニズムであると言える。

XAFS 構造解析を行い, DDABS 表面膜に対して臭化物イオンがどのような配置をとっているのかを検討した。Fig. 12 に TRTCY 法による 5 mM DDABS を含む CuBr₂ 水溶液の XAFS 振動スペクトルと透過法による 1 M KBr 水溶液のスペクトルを示す。また, Table 2 にカーブフィッティングによって求められた XAFS パラメーターを挙げる。臭化物イオン濃度が増大するにつれて臭化物イオンと隣接原子間の距離が短くなっていることに注意してほしい。バルク水溶液中では, 臭化物イオンと配位した水分子の酸素との距離は 3.20 Å であり, (c), (d) はこの値に近い。特に (d) は (e) のように単調に減少はしていないものの, 振動の周期性はほとんど (e) と一致している。臭化物イオン濃度が低くなると周期は短くなり, また Fig. 12 の矢印で示すような肩を持つようになる。これは臭化物イオンに対する配位構造が 2 種類あることを意味している。また $2 \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$ の XAFS 振動振幅が臭化物イオン濃度の低下に伴って小さくなっていることが分かる。これらのことから, 臭化物イオンは, 配位距離と電子密度が類似した 2 種類の散乱原子を持つと推察される。

Fig. 13 に考え得る DDABS と臭化物イオンのモデルを示す。前節では, STA⁺ 表面単分子膜に引き付けられた臭化物イオンが STA⁺ のアンモニウム基に対して水分子を介して配位していると考えた。その後, 臭化物イオンについて種々の環境での測定を行い, その解析を行った結果, Fig. 13 のようなモデルが妥当であると考えに至った。このモデルでは, 臭化物イオンは DDABS のアンモニウム基に直接配位し, 残った空間に水分子が結合している。

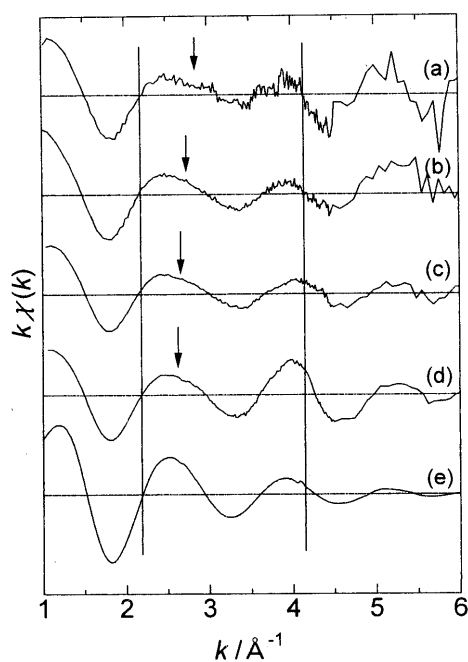


Fig. 12 $\chi(k)k$ spectra for Br^- attracted by the DDABS surface monolayer from (a) 5 mM, (b) 10 mM, (c) 20 mM, and (d) 40 mM ZnBr_2 , and (e) Br^- in bulk water. Arrows point at shoulders, which suggest the presence of Br^- bound by an ion-exchange group. Reproduced from ref. 23 with permission.

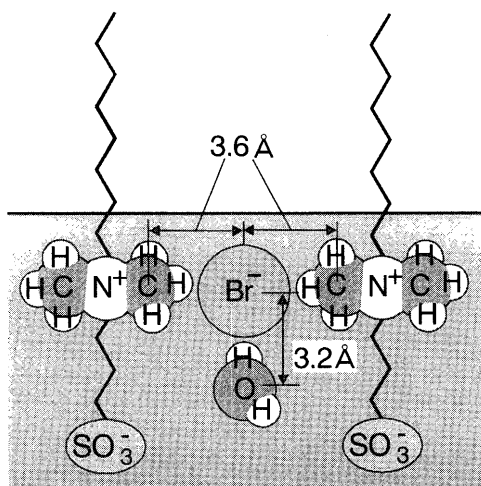


Fig. 13 Schematic representation of the local structure of Br^- attracted by DDABS surface monolayer.

Br-O 間距離を $3.15 \text{ \AA}$, Br-C 間距離を $3.5 \text{ \AA}$ と仮定して, FEFF 7.02 によるシミュレーション計算を行って XAFS $\chi(k)$ スペクトルを求めた。

計算結果とスペクトルを比較したグラフが Fig. 14 である。理論的に見積もった XAFS $\chi(k)$ スペクトルは実験値のスペクトルとかなりよく一致していることが分かる。通常, このようなフィッティングはカーブフィッティングに

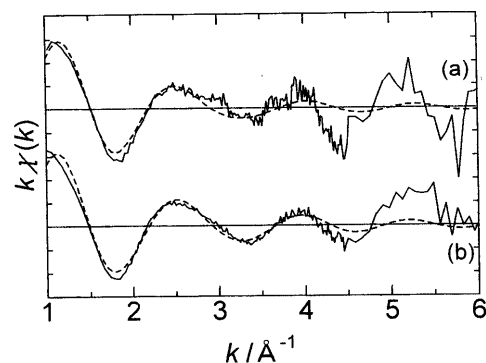


Fig. 14 $\chi(k)k$ spectra for Br^- attracted by the DDABS surface monolayer from (a) 5 mM and (b) 10 mM, and results of calculation (broken curves) assuming the coexistence of hydrated Br^- and bound Br^- . Reproduced from ref. 23 with permission.

$$\chi(k)k = 6.4\chi_{\text{Br-C}}(k)k + 3.8\chi_{\text{Br-O}}(k)k \quad (\text{a) の破線})$$

$$\chi(k)k = 6.4\chi_{\text{Br-C}}(k)k + 4.8\chi_{\text{Br-O}}(k)k \quad (\text{b) の破線})$$

よって決定されるが, 水からの寄与と DDABS からの寄与を区別することが以下の理由により困難であった。(1) XAFS スペクトルの S/N 比がわるい, (2) 2 種類の配位原子までの距離が似通っている, (3) 散乱原子は酸素と炭素であり, 原子番号が近く, XAFS 解析として両者を区別することが困難である。この見積もりはスペクトルの一致具合からある程度の妥当性があると思われる。また, Fig. 12 の XAFS $\chi(k)$ スペクトルと Fig. 6 のスペクトルを比較するとかなり似通っているので, 水溶液表面の STA^+ 膜に引き寄せられた臭化物イオンの局所構造も, Fig. 13 のように臭化物イオンが STA^+ のアンモニウム基に直接結合してその周囲を水分子が取り囲むような構造をしているのではないかと考えられる。

4 表面展開単分子膜

4.1 イオン性単分子膜²⁴⁾

これまで説明してきた吸着表面膜は水に 0.1 mM 以上のオーダーで溶解するものであったが, 界面活性剤には水にはほとんど溶けないものも存在する。このような界面活性剤は, ベンゼン, 酢酸エチル, クロロフォルムなどの揮発性の高い非水溶媒に溶解して水溶液表面に展開して水溶液表面に単分子膜を作ることができる。この表面展開膜は, ラングミュアプロジェクト (LB) 膜の調製にも用いられ, 様々な機能を持つ分子を表面に展開することが可能である。

1 mM ZnCl_2 水溶液の表面に, クロロフォルムに溶かしたステアリン酸が単分子膜となるように展開し, 下層水溶液に含まれる亜鉛イオンがどのようにステアリン酸単分子

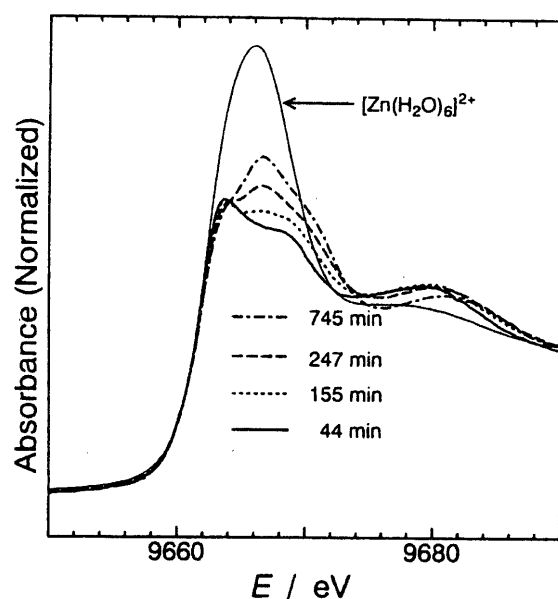


Fig. 15 Time dependence of XANES spectra at the Zn-K edge for zinc stearate surface monolayer obtained with TRTCY-XAFS

Zn^{2+} concentration in the subphase, 1 mM. The transmission spectrum for hexaaqua Zn^{2+} is also depicted for comparison (thin solid curve). Reproduced from ref. 25 with permission

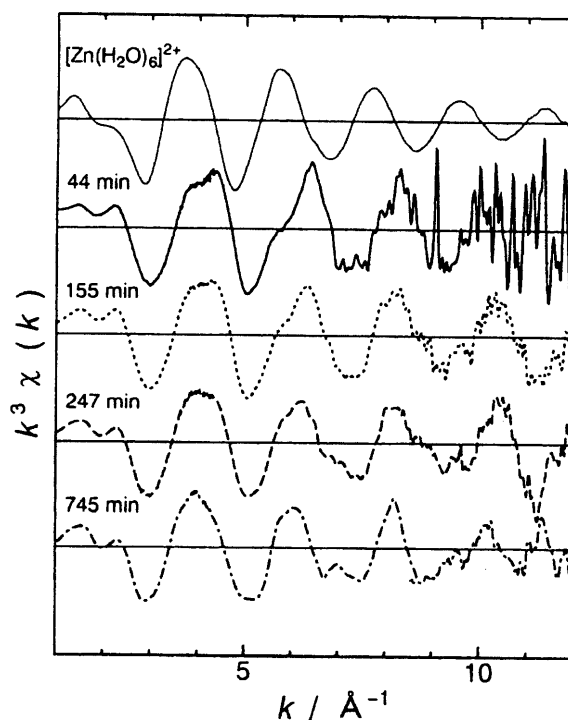


Fig. 16 The $k^3\chi(k)$ spectra for hexaaqua Zn^{2+} and Zn^{2+} condensed by stearate surface monolayer. Reproduced from ref. 25 with permission

膜に引き寄せられるのか、TRTCY法にてXAFS測定を行った。Fig. 15にXANESスペクトルを示す。バルク水溶液中で6水和した亜鉛イオンの透過法によって測定したXANESスペクトルも併せて示す。 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ のXANESスペクトルが高いホワイトラインを持っているのに対してステアリン酸単分子膜に吸着した亜鉛イオンのXANESはホワイトラインが低く、全く異なっていることが明らかである。亜鉛イオンのホワイトライン強度はその配位数に依存することが知られており²⁵⁾、このXANESの形状から単分子膜での亜鉛イオンは4配位構造をとっていると推測される。Fig. 15に示すように、XANESスペクトルは時間が経過するにつれて徐々に変化していき、徐々にホワイトラインが高くなった。ステアリン酸単分子膜に吸着した亜鉛イオンのXANESスペクトルのホワイトラインには膜生成し亜鉛イオンが吸着してから時間に依存する成分が含まれている。12時間放置した後に測定したところ、XANESスペクトルの変化は収まり、平衡に達した。

ホワイトライン強度の増加は亜鉛イオンの配位数が増えたことを表している。Fig. 16にXAFS $\chi(k)$ スペクトルを示す。 $\chi(k)$ スペクトルもXANESスペクトルと同様にステアリン酸膜に吸着した亜鉛イオンはバルク中で6水和した亜鉛イオンとは明らかに異なり、非常に複雑な構造をしていることを示している。Fig. 17にフーリエ変換 (FT) スペクトルを示す。FTスペクトルはZn-O間結合距離に

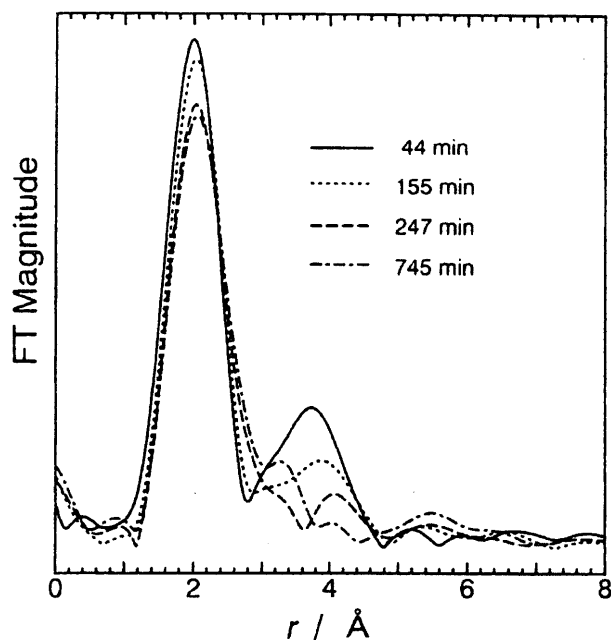


Fig. 17 Time dependence of Fourier-transformed spectra for Zn^{2+} condensed by the stearate surface monolayer

The phase shift and back-scattering amplitude values are corrected for oxygen. Reproduced from ref. 25 with permission

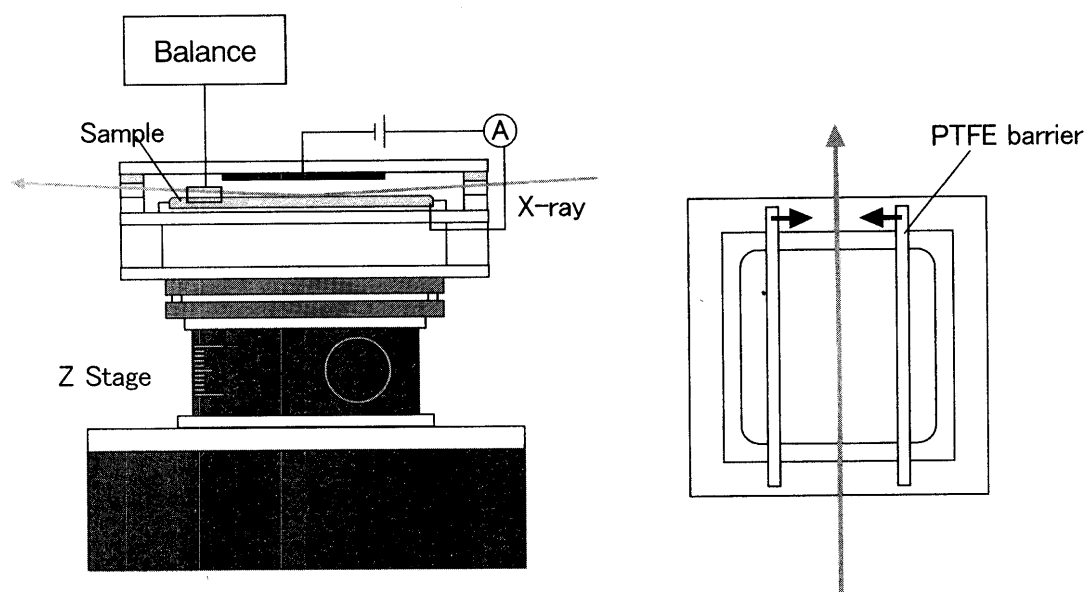


Fig. 18 Side view (left) and top view (right) of a surface pressure controllable TRTCY-XAFS cell

対応すると考えられる $2 \text{ \AA}$ 付近のピークを持っている。44 分後のデータのカーブフィッティング結果は $1.96 \text{ \AA}$ であり, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の Zn-O 間距離 $2.08 \text{ \AA}$ よりも短くなっている。結合長は配位数が増えると長くなることが分かっており²⁵⁾, カーブフィッティングの結果, ステアリン酸表面膜を展開してから時間の経過とともに, 結合長が長くなり, 配位数も 4 から 5 へと増加している。これは時間とともに XANES スペクトルのホワイトライン強度が増加していることと一致している。膜圧と構造変化との関係を調べるために, ステアリン酸の表面被覆率が 50% や 75% になるように展開して測定を行ったが, 完全に被覆した場合とほとんど同じ結果を得た。したがって, 水溶液表面のステアリン酸単分子膜に引き寄せられた亜鉛イオンは膜を展開した当初は 4 配位構造であるが, 経時に伴ってゆっくりと 5 配位構造へと変化していくが, この構造変化はステアリン酸単分子膜の膜圧には依存しないことが分かった。

4.2 表面圧制御表面展開単分子膜²⁶⁾

表面展開単分子膜は, 密度, 表面圧を連続的に変化させ, その凝集状態, 電荷密度などを制御することが可能である。単分子膜の凝集状態や電荷密度によって, 吸着するイオンの量や構造が変化するかは興味のある問題である。Fig. 18 に示す測定装置は, Fig. 2 の装置を改良し, 展開膜の連続的な表面圧制御を可能にしたものである。試料セルの大きさは 210 mm 長 $\times$ 210 mm 幅 $\times$ 2 mm 深さであり, Fig. 2 の装置と比べてかなり大きくなっている。また, 表面積を連続的に変化させるための 2 本のテフロン製バリアとその駆動部分を設置する必要があるために, 舟型セルで

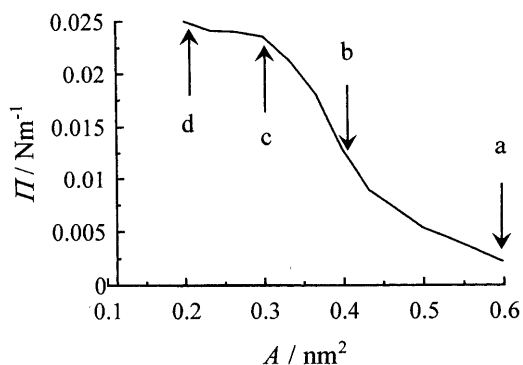


Fig. 19 Π -A curve for tetradecanoic acid surface film on $10 \text{ mM Zn}(\text{NO}_3)_2$ subphase

Reproduced from ref. 24 with permission

はなく除振台上に設置した。X 線照射方向の左右からテフロン製バリアを動かして表面に展開した単分子膜の表面積を変化させることができる。バリアの位置 (溶液表面積), 表面張力の変化量, XAFS 測定による表面構造の変化を比較検討し, 表面単分子膜によるイオン収集能がどのように変化するかを検討した。

Fig. 18 のセルを用いて Wilhelmy プレート法で表面張力 (Π) の測定を行った。表面張力と XAFS の同時測定が表面単分子膜の状態と膜に引き付けられるイオンの量と構造との相関を知るためには理想的であるが, それぞれの測定に必要な時間が異なるため, 別個に測定した。ミリスチン酸の酢酸エチル溶液を, $10 \text{ mM Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液表面に展開後, 1 時間以上放置し, バリア間隔を狭くして分子占有面積 A を小さくしていった。Fig. 19 に Π -A 曲線を示す。ミリスチン酸単分子膜は占有面積の減少に伴って液体膨張

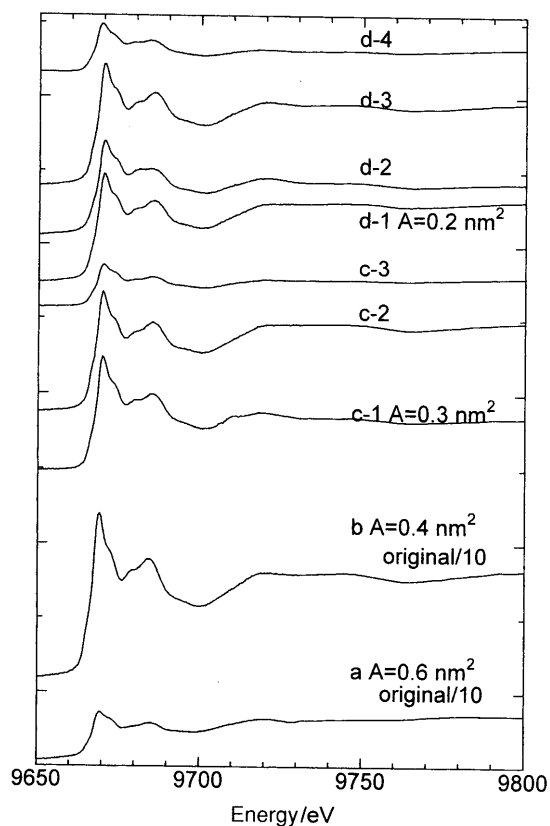


Fig. 20 XAFS spectra at Zn-K edge

(a) $A = 0.6 \text{ nm}^2$, (b) $A = 0.4 \text{ nm}^2$, (c) $A = 0.3 \text{ nm}^2$, and (d) $A = 0.2 \text{ nm}^2$. Results of repeated measurements are shown for (c) and (d). (a)~(d) correspond to the points shown by arrows in Fig. 19. Reproduced from ref. 24 with permission

膜から液体凝集膜へと変わっていることが分かる。 $A = 0.3 \text{ nm}^2$ で中間膜から液体凝集膜に明らかに相転移している。この Π - A 曲線に沿って、(a) 液体膨張膜, $A = 0.6 \text{ nm}^2$, (b) 中間膜, $A = 0.4 \text{ nm}^2$, (c) 相転移点, $A = 0.3 \text{ nm}^2$, (d) 液体凝集膜, $A = 0.2 \text{ nm}^2$ で XAFS 測定を行った。Fig. 20 は表面積を変えて測定した XANES スペクトルである。亜鉛イオンはミリスチン酸膜が持つ電荷による静電力とミリスチン酸のカルボ基との錯生成という二つの力で膜に引き寄せられている。得られた XAFS スペクトルにはノイズが多く十分な解析ができなかった。このノイズの原因として、(1) 常温で測定したため、試料表面から発生した水蒸気がセル内に入射した X 線を水蒸気が吸収してノイズとなった、(2) 除振台には水浴セルほどの除振能力はなく、周囲の振動を拾ってしまった、(3) ステアリン酸膜が均一な配列をせず、水溶液表面に膜の偏りがある、といった理由が考えられる。XAFS 解析は不可能であったが、XANES スペクトルからミリスチン酸膜に引き付けられた亜鉛イオンの構造を予測することは可能である。Fig. 21 に (b) で測定した亜鉛イオンの XANES スペ

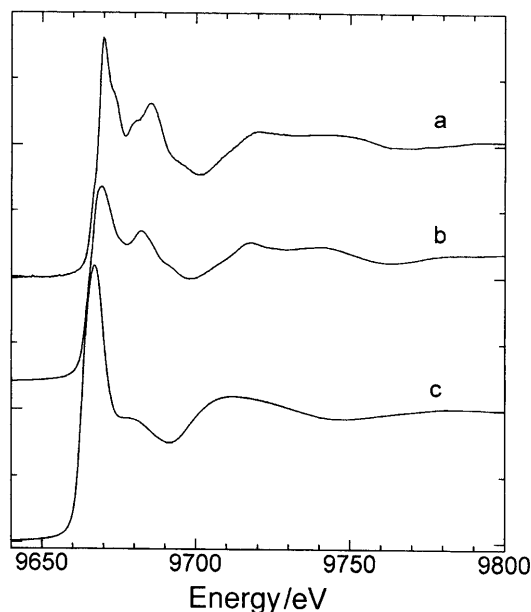


Fig. 21 Comparison of XAFS spectra at Zn-K edge for different samples

(a) Zn^{2+} attracted by the tetradecanoic acid surface film at $A = 0.4 \text{ nm}^2$, (b) solid state anhydrous zinc acetate, and (c) aqueous Zn^{2+} solution. Reproduced from ref. 24 with permission

クトルと併せて、透過法で測定した固体の無水酢酸亜鉛と水和した亜鉛イオンの XANES スペクトルを示す。ミリスチン酸単分子膜に引き寄せられている亜鉛イオンの XANES スペクトルは水和した亜鉛イオンのスペクトルよりも固体の無水酢酸亜鉛と非常によく似ている。このことからバルク中の亜鉛イオンがどのようにミリスチン酸膜に引き寄せられているのかを推測することができる。ミリスチン酸を展開する前は、亜鉛イオンは 6 水和構造をとっている。ミリスチン酸が展開され、表面に単分子膜を形成すると、亜鉛イオンは単分子膜に引き寄せられ、脱水和してミリスチン酸のカルボ基と直接配位するようになる。無水酢酸亜鉛は 4 配位構造であるが、ホワイトラインの高さから亜鉛イオンにはミリスチン酸が直接結合しているだけでなく、水分子が 1 分子配位しているのではないかと考えられる。

吸収端ジャンプ量は観測体積中の吸収原子数に比例する。Poisson-Boltzmann 理論によって亜鉛イオン表面濃度のカルボン酸表面密度への依存性を見積もることができる。ミリスチン酸の酸解離定数 K_a と亜鉛イオンとミリスチン酸との錯生成定数 β は知られていないので、同族の脂肪酸から pK_a を 5 と予測した。錯生成定数は酢酸と亜鉛イオンと同じであると見なし、 $\log \beta = 1.1$ とした。以下の式から表面ポテンシャル表面膜での亜鉛イオン濃度を導くことができる。

$$\sqrt{2RT\epsilon\epsilon_0C_{Zn}\left[2\left\{\exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right)-1\right\}+\left\{\exp\left(\frac{2F\psi}{RT}\right)-1\right\}\right]} + F \frac{\sigma\left(-1+2\beta C_{Zn}\exp\left(\frac{2F\psi}{RT}\right)\right)}{1+\frac{C_H\exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right)}{K_a}+\beta C_{Zn}\exp\left(-\frac{2F\psi}{RT}\right)} = 0$$

ここで, ψ は表面ポテンシャル, σ はミリスチン酸の表面密度, C_H と C_{Zn} は水素イオンと亜鉛イオンのバルク中濃度である. この式は電気二重層内の電気的中性条件から導いた. すなわち, 式の第 1 項は電気二重層に蓄えられた全電荷, 第 2 項は膜の全電荷を表している. この式より, 亜鉛イオンの表面ポテンシャルと表面濃度を計算すると, 亜鉛イオンの表面濃度がミリスチン酸の表面濃度の増加に伴って直線的に増加することが分かった. しかし, 実験的にはこの計算結果とは全く異なった. Fig. 20(a), (b), (c) の順に表面電荷密度が増加しているが, ジャンプ量は必ずしもこの順で増大していない. これはミリスチン酸が $Zn(NO_3)_2$ 水溶液表面では不均一な表面膜を形成しており, 水溶液表面に不溶性のミリスチン酸-亜鉛イオン錯体の島ができて, 熱的な擾(じょう)乱によって動き回っているためと推測できる. この現象が, ノイズの大きなスペクトルの原因になっていると考えることができる. $Zn(NO_3)_2$ 水溶液表面に展開したミリスチン酸表面膜が表面圧の変化とともにどのように変化しているのか, 今後ブリュースター角顕微鏡などを用いて直接観察を試みる予定である.

5 結 言

水溶液表面の溶媒和に関する情報を得る有力な手段である TRTCY-XAFS 法を導出し, TRTCY-XAFS 法を用いて, 界面活性剤と溶存イオンによる水溶液表面での溶媒和に関する解析結果を紹介してきた. TRTCY-XAFS 法の一番のメリットは, 試料溶液にほとんど手を加えることなく *in situ* 測定できる点である. 確かに一般的な XAFS 法と比べても TRTCY-XAFS 測定すること自体, かなりの熟練が必要であり, 残念ながらだれもが利用できる簡便な方法とは言い難い. しかし, 余計な試料を入れたり, 表面の状態を変えたりしなくても吸収原子さえ存在すれば, 知りたい水溶液表面そのままで測定可能であることは他の手法による表面へのアプローチでは困難なことである. また吸収原子を任意に選択することができ, 個々の吸収原子について表面での構造や濃度を観測できる. 3・2 で取り扱った DDABS のように, 多種の金属イオンやハロゲン化物イオ

ンが混ざり合った系では, 完全にそれぞれのイオン個別の情報を得ることができるので, 表面濃度や局所構造を個々に検討することができる. 更に表面圧を細かく制御することで TRTCY-XAFS 法はこれまで不明であった水溶液表面に関する多くの知見を得ることができ, 水溶液表面での様々な現象を解明できる.

文 献

- 1) L. G. Parratt: *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
- 2) H. Schwenke, W. Berneike, J. Knoth, U. Weisbrod: *Adv. X-ray Anal.*, **32**, 105 (1989).
- 3) R. Klockenkamper: *Spectroscopy*, **5**, 26 (1990).
- 4) K. Asakura, W.-J. Chun, Y. Iwasawa: *Topics in Catal.*, **10**, 209 (2000).
- 5) W.-J. Chun, K. Asakura, Y. Iwasawa: *J. Phys. Chem.*, **102**, 9006 (1998).
- 6) S. Pizzini, K. J. Robert, G. N. Greaves, N. Harris, P. Moore, E. Pantos: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2525 (1989).
- 7) G. N. Greaves, N. T. Barrett, G. M. Antonim, F. R. Thornley, B. T. M. Willis, A. Steel: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4313 (1989).
- 8) G. Martens, P. Rabe: *Phys. Stat. Solid A*, **58**, 415 (1980).
- 9) E. Yanase, I. Watanabe, M. Harada, M. Takahashi, Y. Dake, Y. Hiroshima: *Anal. Sci.*, **15**, 255 (1999).
- 10) 柳瀬悦也, 嵩 良徳, 崎山雅行, 東海正國, 渡辺 巖, 原田 誠, 高橋昌男: *応用物理*, **65**, 1267 (1996).
- 11) E. Yanase, I. Watanabe, M. Harada, M. Takahashi, Y. Dake, Y. Hiroshima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 198 (1999).
- 12) 高橋昌男, 渡辺 巖, 原田 誠, 溝口康彦, 宮永崇史, 柳瀬悦也, 吉川信一: *材料*, **48**, 559 (1999).
- 13) M. Takahashi, M. Harada, I. Watanabe, T. Uruga, H. Tanida, Y. Yoneda, S. Emura, T. Tanaka, H. Kimura, Y. Kubozono, S. Kikkawa: *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 222 (1999).
- 14) J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa, Y. Gohshi: *Spectrochim. Acta, Part B*, **47**, 983 (1992).
- 15) I. Watanabe, H. Tanida, S. Kawauchi, M. Harada, M. Nomura: *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3307 (1997).
- 16) I. Watanabe, H. Tanida: *Anal. Sci.*, **11**, 525 (1995).
- 17) I. Watanabe: *J. Mol. Liquids*, **65/66**, 245 (1995).
- 18) M. Nomura: *KEK Report*, **91**, 1 (1991).
- 19) S. G. Wolf, L. Leiserowitz, M. Lahav, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen: *Nature (London)*, **328**, 63 (1987).
- 20) T. Okada, J. M. Patil: *Langmuir*, **14**, 6241 (1998).
- 21) K. Iso, T. Okada: *Langmuir*, **16**, 9199 (2000).
- 22) M. Harada, T. Okada, I. Watanabe: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 121 (2001).
- 23) M. Harada, T. Okada, I. Watanabe: *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2275 (2003).
- 24) I. Watanabe, H. Tanida, S. Kawauchi: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12018 (1997).
- 25) H. K. Pan, G. S. Knapp, S. L. Cooper: *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 734 (1984).
- 26) M. Harada, T. Okada, I. Watanabe: *Anal. Sci.*, **18**, 1167 (2002).

要 旨

X 線吸収微細構造 (XAFS) により様々な試料の局所構造解析が行われ、固体試料表面へ適用した報告例もあるが、水溶液表面での XAFS 測定には多くの制約が伴い、容易には測定できなかった。本論文では水溶液表面への新しいアプローチとして開発した全反射全転換電子収量法 (TRTCY) による XAFS 測定の原理、装置について報告する。この方法では、水溶液表面への X 線の照射によって放出されるオージェ電子をとらえ、X 線吸収量を見積もることで、表面から 10 nm 以下の浅い領域を観測している。単分子膜で修飾された水溶液表面は、分離機能や分子認識能などの役割を担ういろいろな界面のモデルと見なすことができるので、TRTCY-XAFS 法によって表面単分子膜に引き寄せられた溶存イオンの局所的な濃度や構造の解析結果を紹介する。また、表面膜の分子密度を制御できる TRTCY-XAFS 測定装置について概説する。