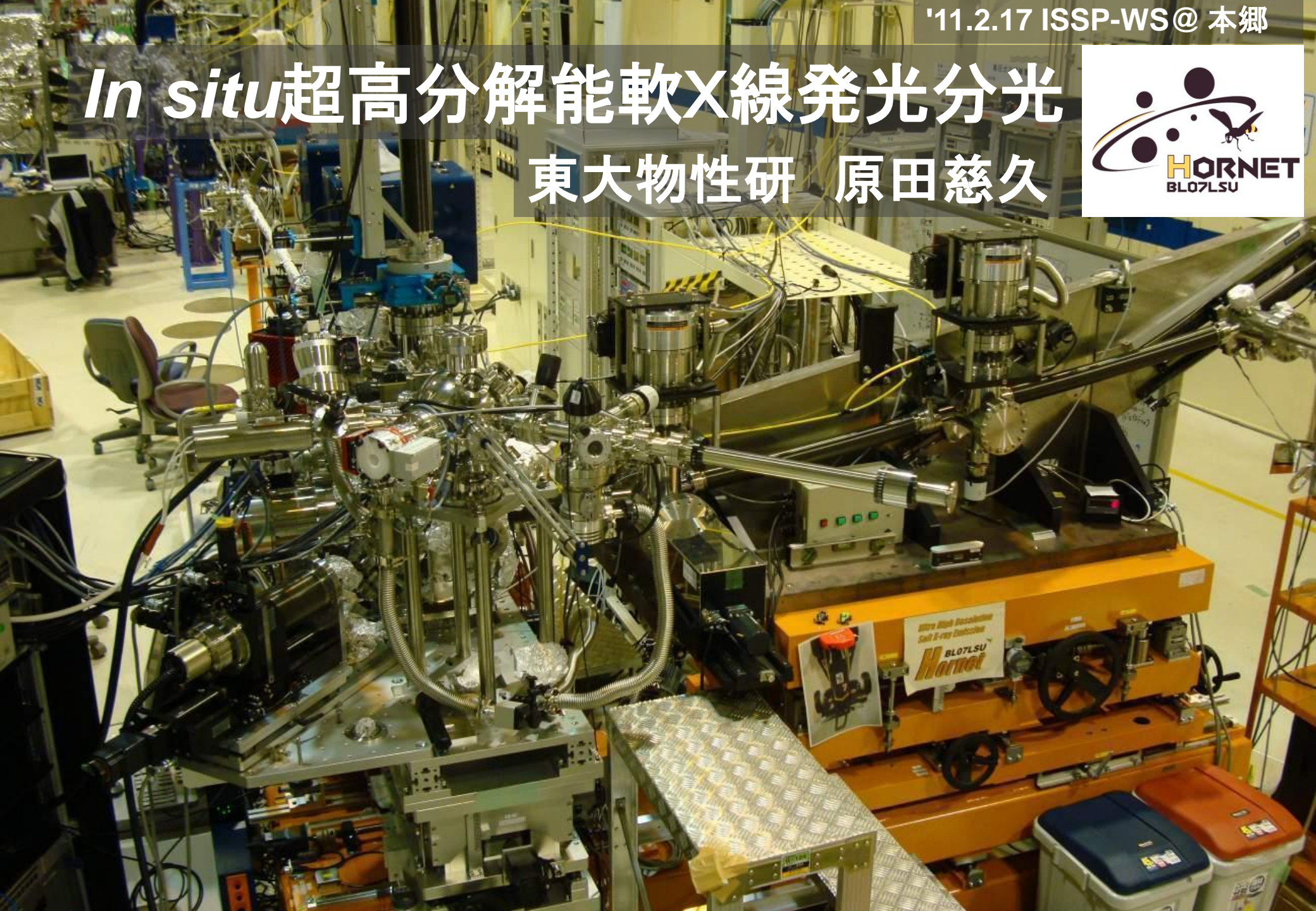


*In situ*超高分解能軟X線発光分光

東大物性研 原田慈久



Acknowledgments for the construction of HORNET

Applied Chemistry, University of Tokyo

**M. Kobayashi, H. Niwa, M. Saito, Y. Hiraike, H. Kiuchi and
M. Oshima**

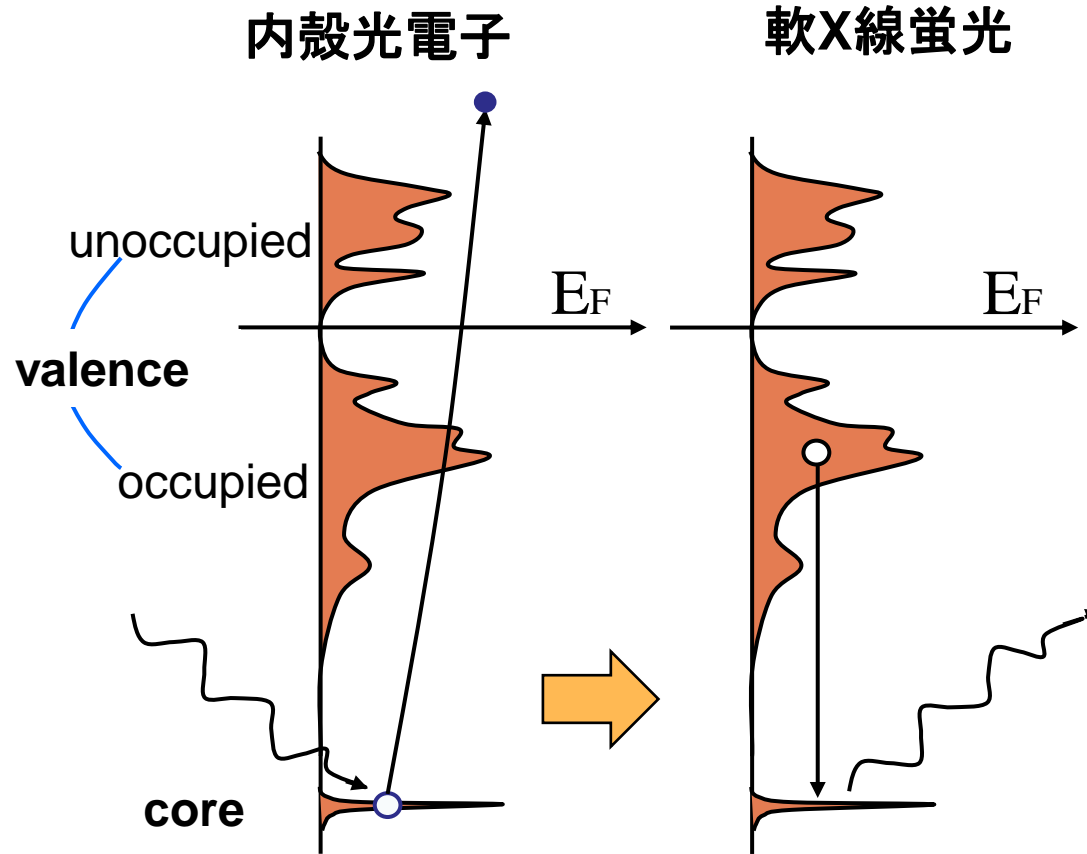
Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

Y. Senba, H. Ohashi, H. Kishimoto and T. Miura

RIKEN/SPring-8

Y. Horikawa, T. Tokushima and S. Shin

軟X線発光分光

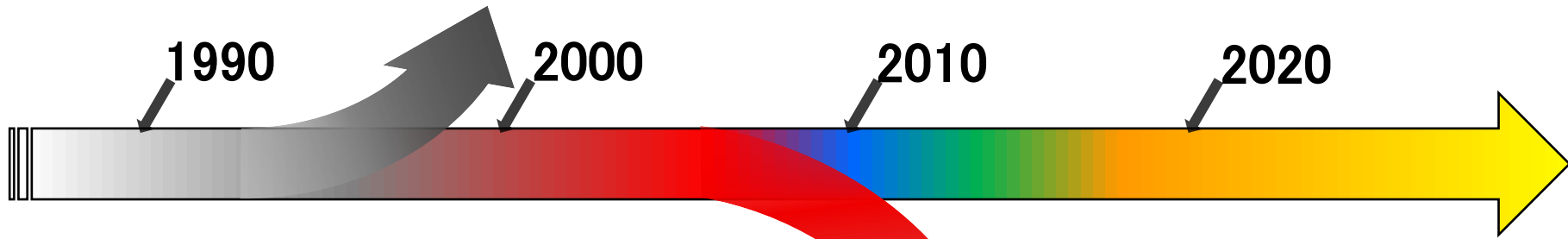


元素選択的に占有電子状態密度
を与える手法

Soft X-ray emission



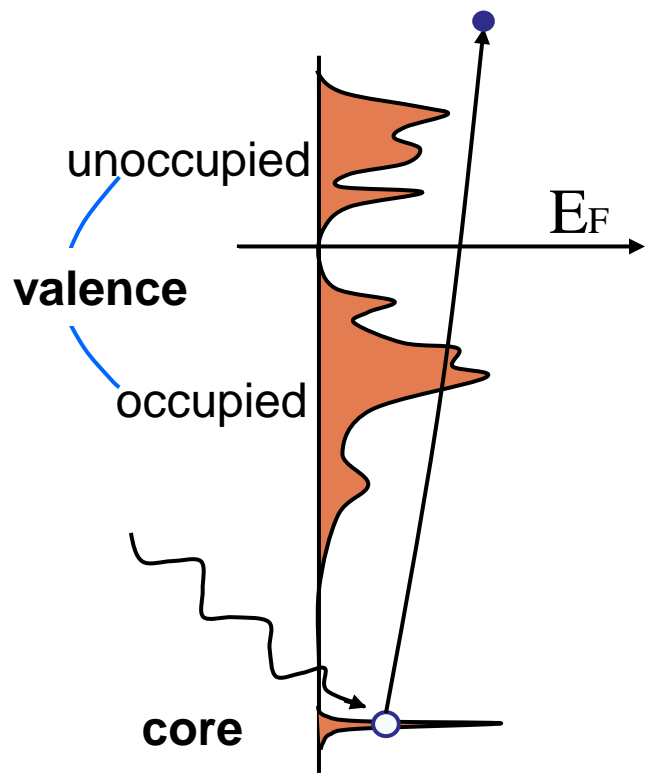
Resonant effects



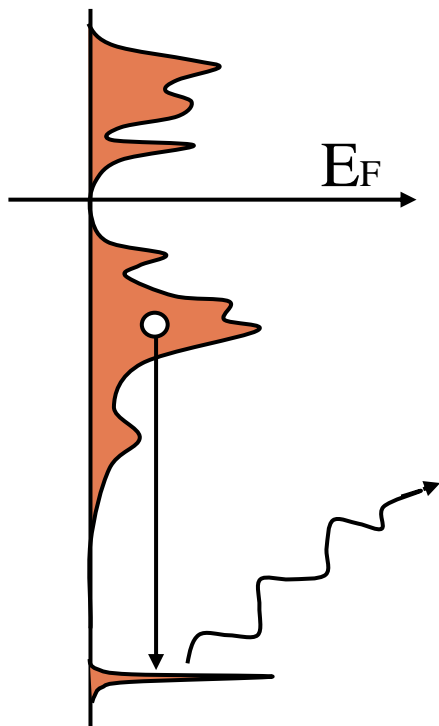
Ultra high
energy resolution

軟X線蛍光と共鳴軟X線散乱

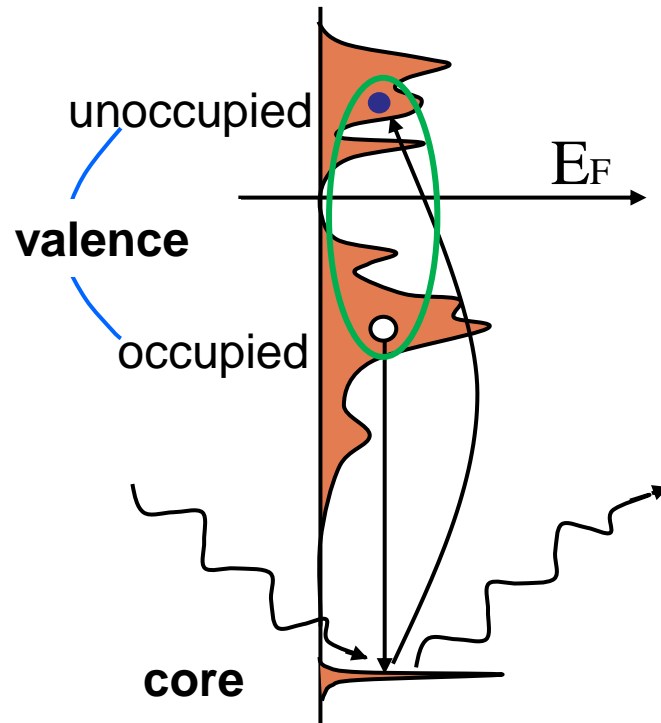
内殻光電子



軟X線蛍光



共鳴軟X線散乱
(軟X線ラマン散乱)



元素選択的に占有電子状態密度
を与える手法

元素選択的に物質内の
各種素励起のエネルギー
・運動量を与える手法

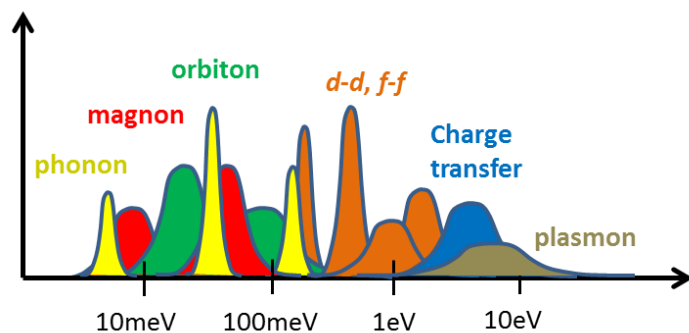
軟X線蛍光と共鳴軟X線散乱

100meVオーダーの分解能によって...

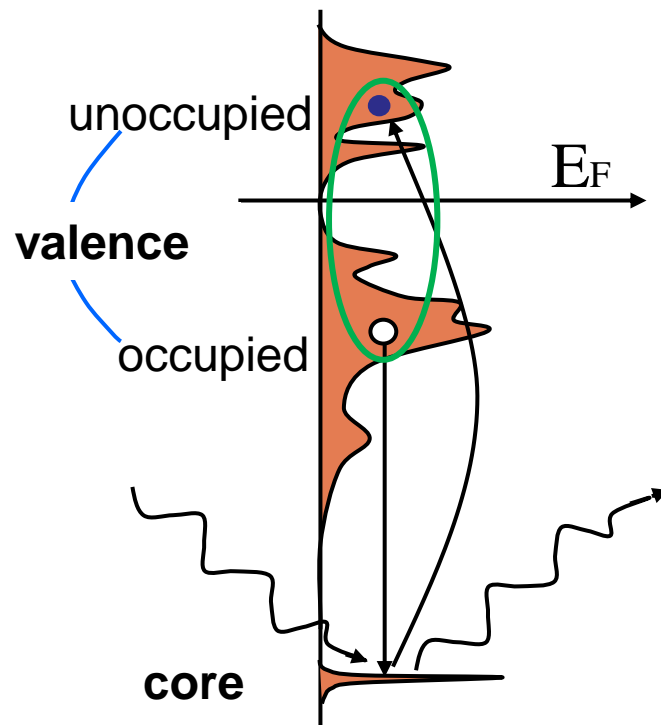
特定の元素・軌道ごとに

- ・結晶場励起
- ・振動励起
- ・スピン励起
- ・軌道秩序励起

などを見ることができる。



共鳴軟X線散乱
(軟X線ラマン散乱)



- ・素励起のエネルギーは内殻の影響を受けない。
- ・エネルギー幅は価電子励起の寿命幅程度 (~meV)

Soft X-ray emission



Resonant effects

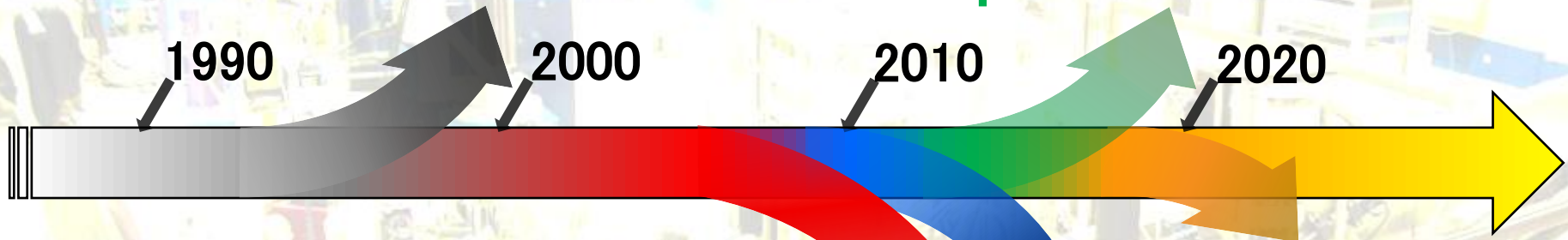
Liquids and wets

1990

2000

2010

2020



In situ reactions
Time resolved

**Ultra high
energy resolution**

Q-dependence

BL07LSU HORNET

2009

2010

2011

2012

BL07LSU
construction

**Ultrahigh resolution
experiments**

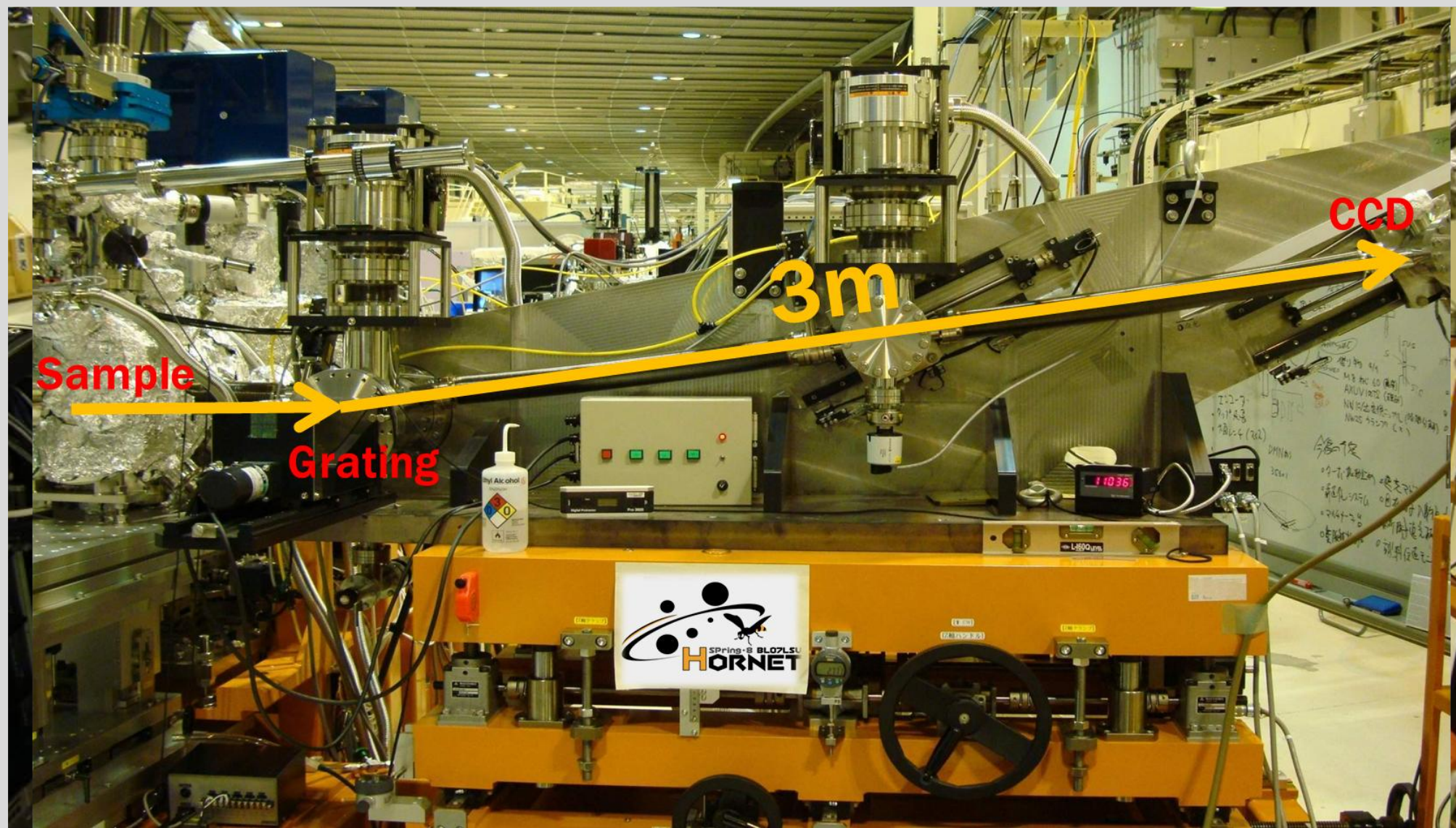
In situ experiments

'09.10 BL07LSU
commissioning

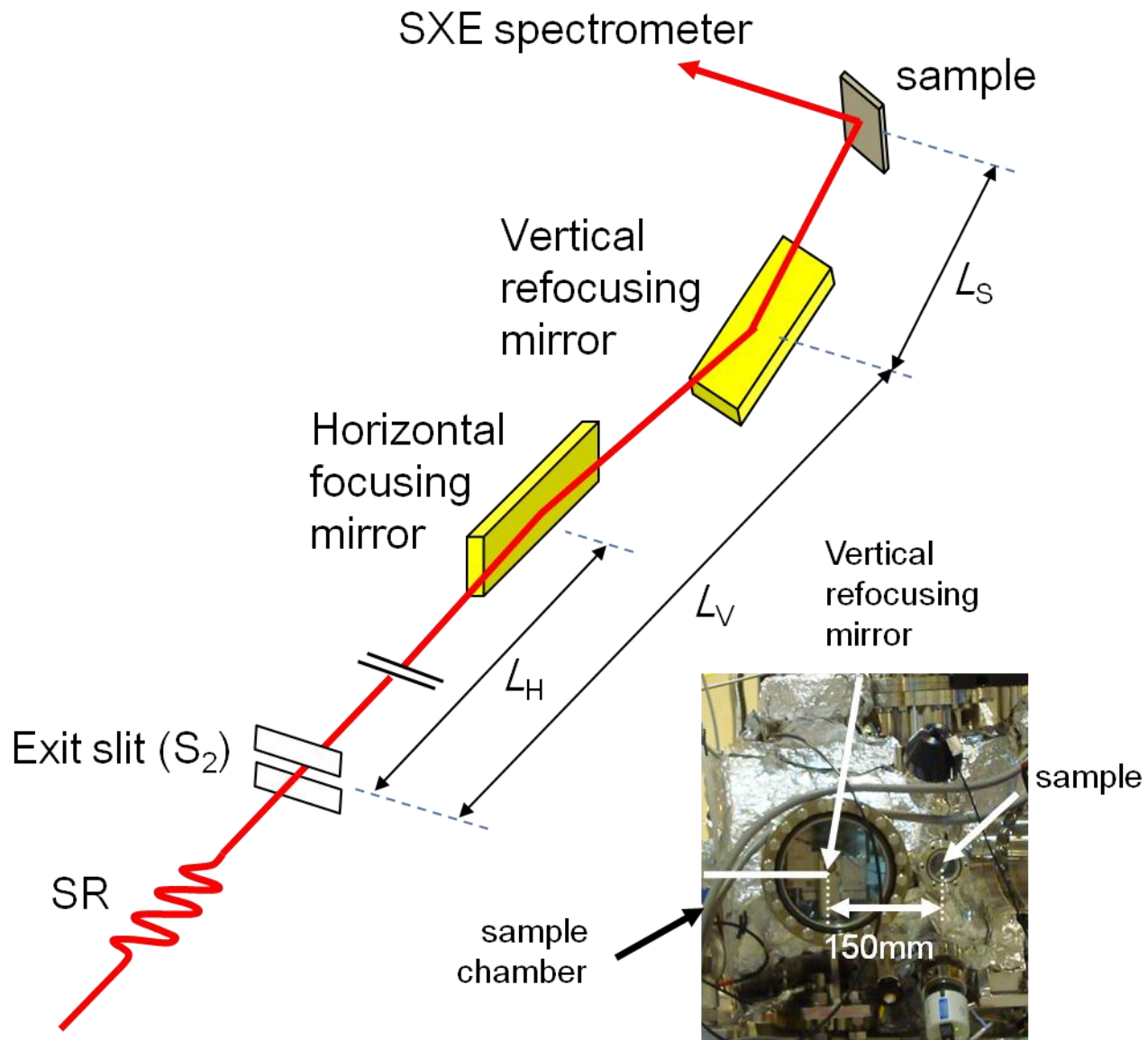
SXES station
commissioning

User operation since 2011.1

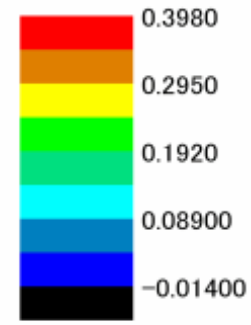
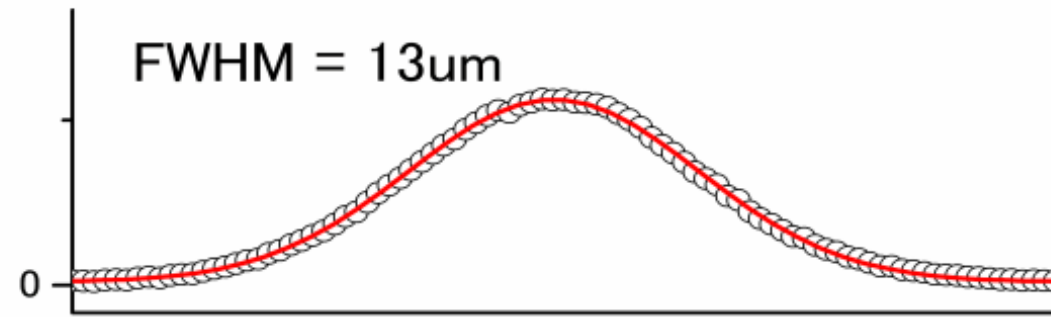
SPring-8 BL07LSU HORNET station



Extreme focusing by K-B type mirror

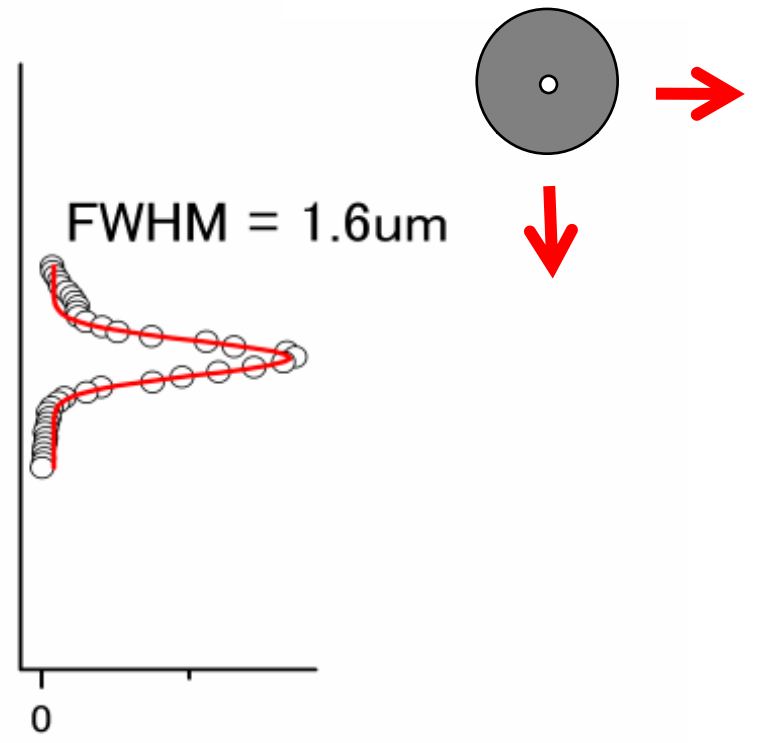
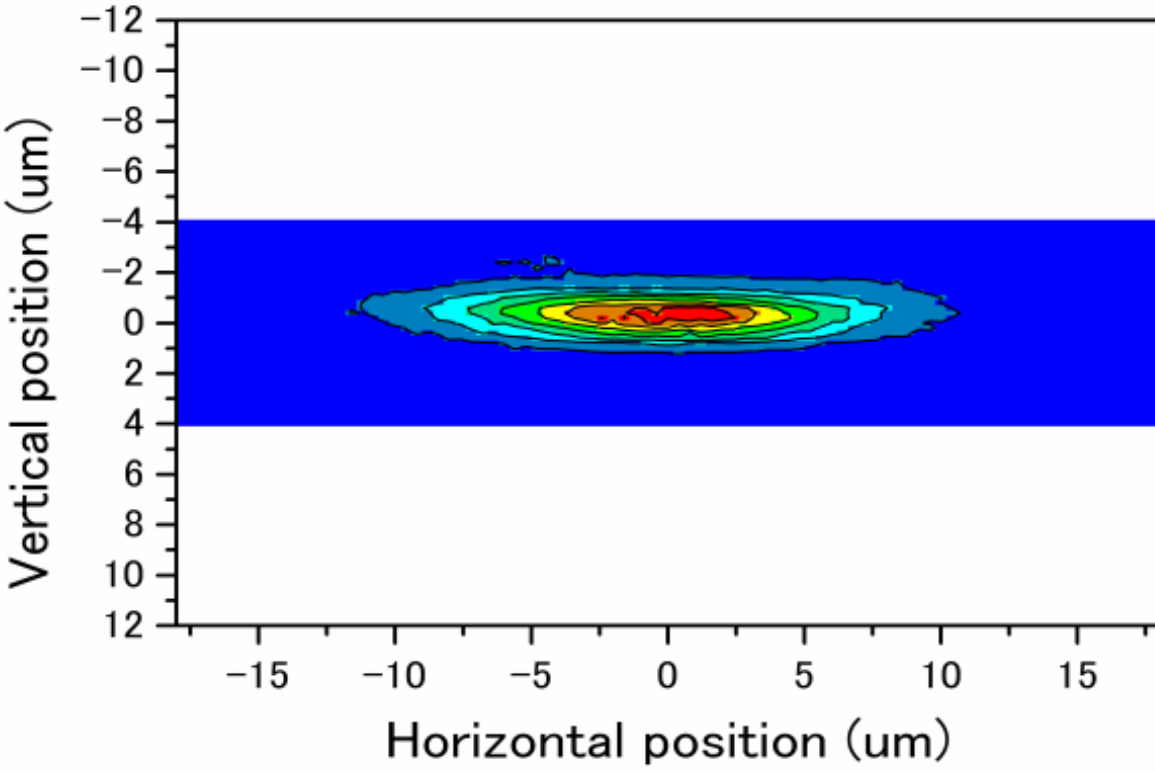


HORNET XES station Focused image @ sample position



Exit slit = 40 μ m
($E/\Delta E = 10000$)

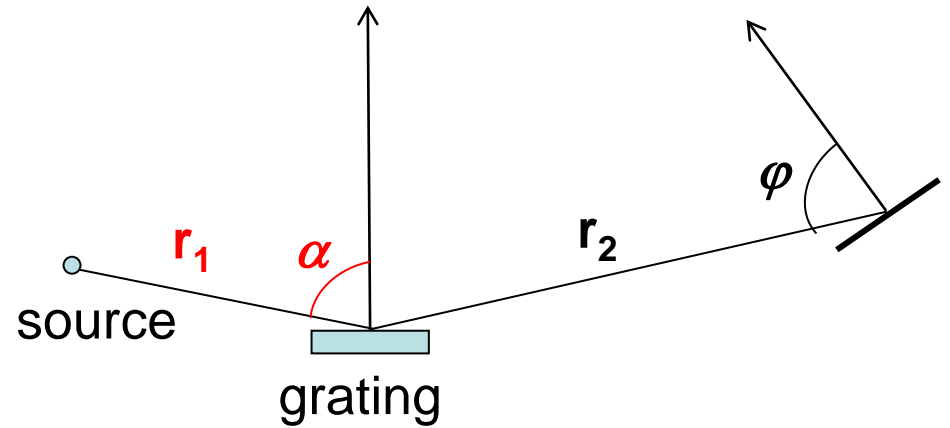
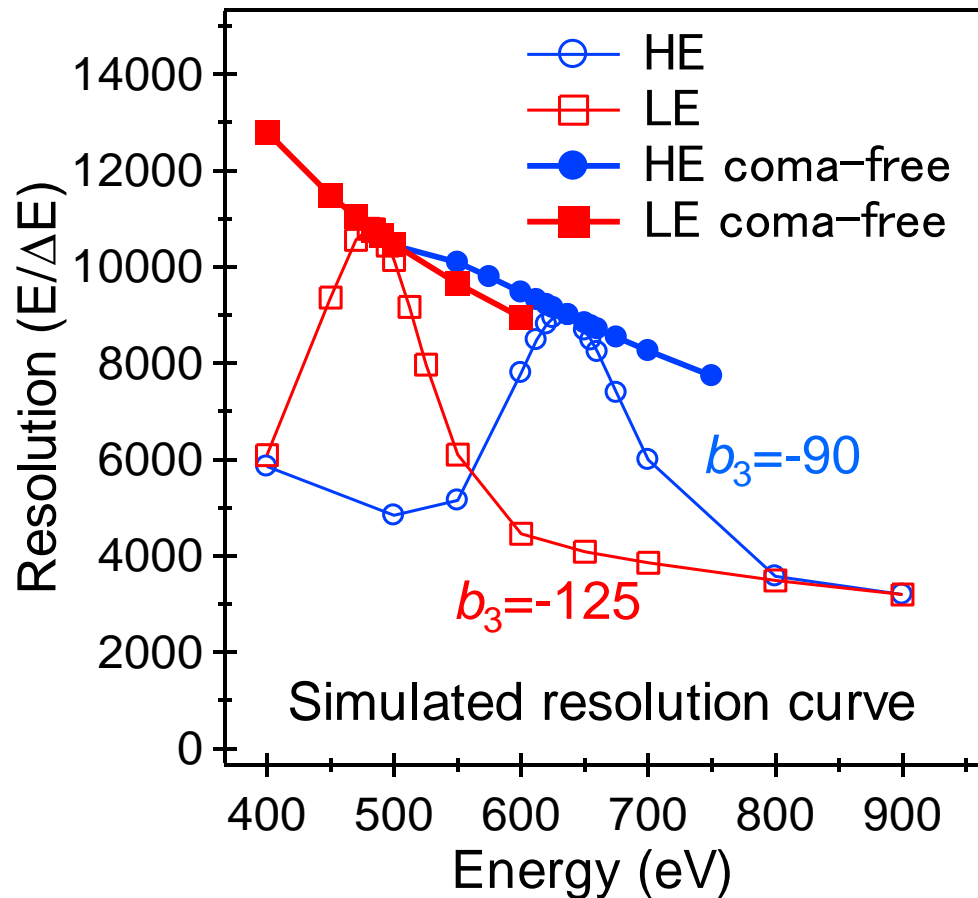
Detect PD current
by scanning
1 μ m ϕ pinhole



Simulated energy resolution

→ applying coma-free mode

V.N. Strocov *et al.*, J. Synchrotron Rad. **18**, 134 (2011).



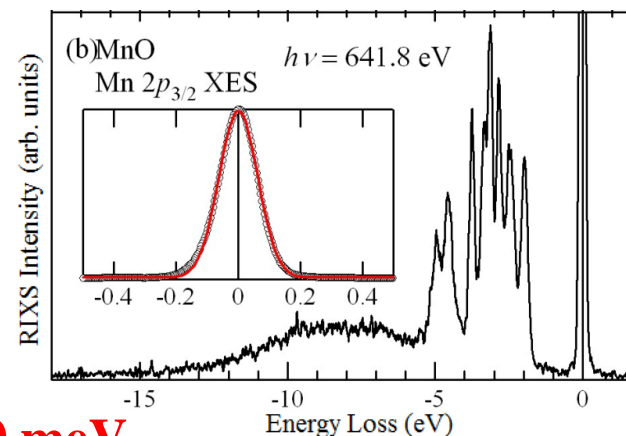
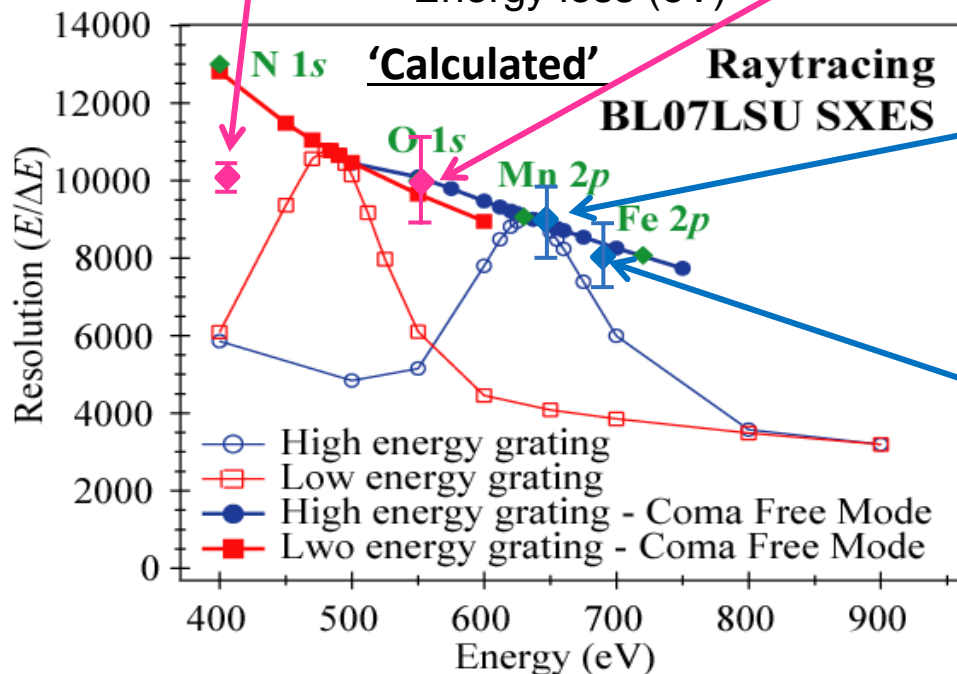
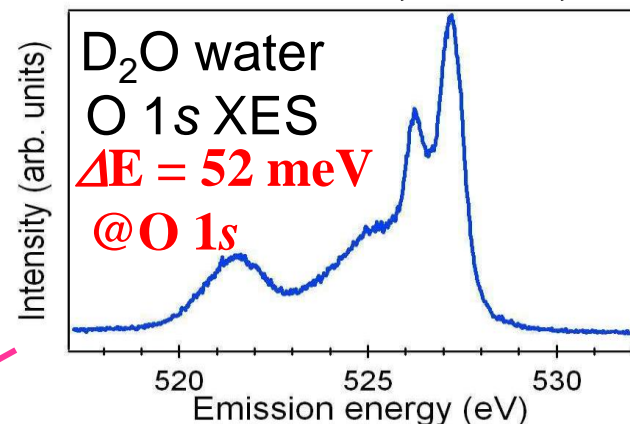
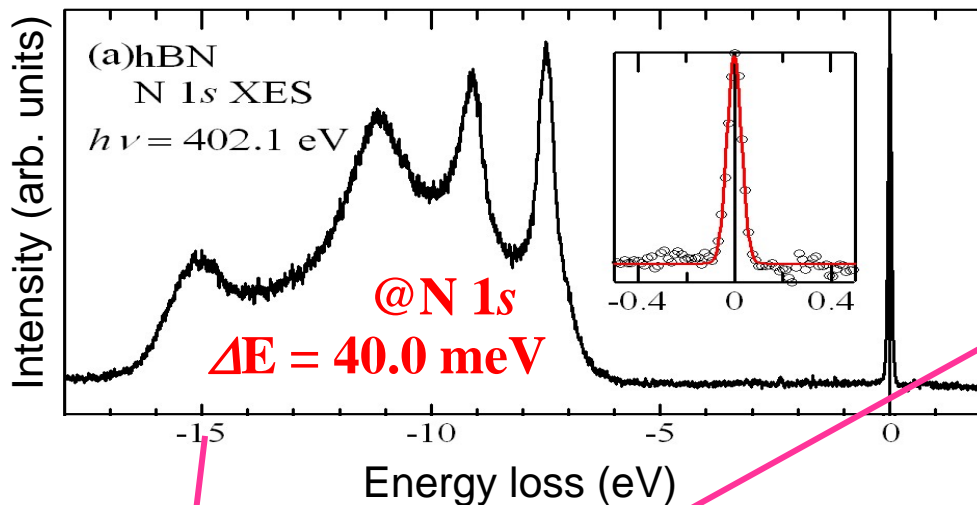
Only two parameters

r_1 & α

Ultrahigh resolution

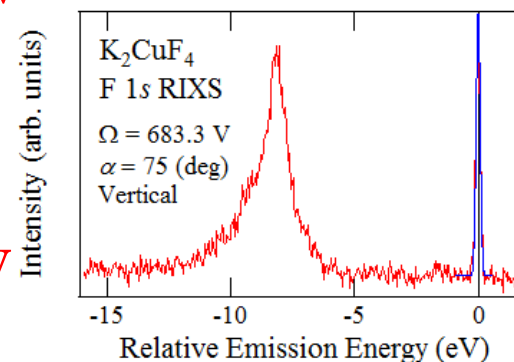
ほぼ計算通りの分解能を実現

Y. Harada et al., RSI 83, 013116.

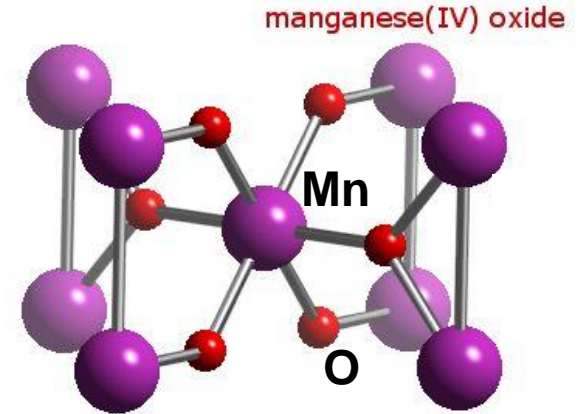
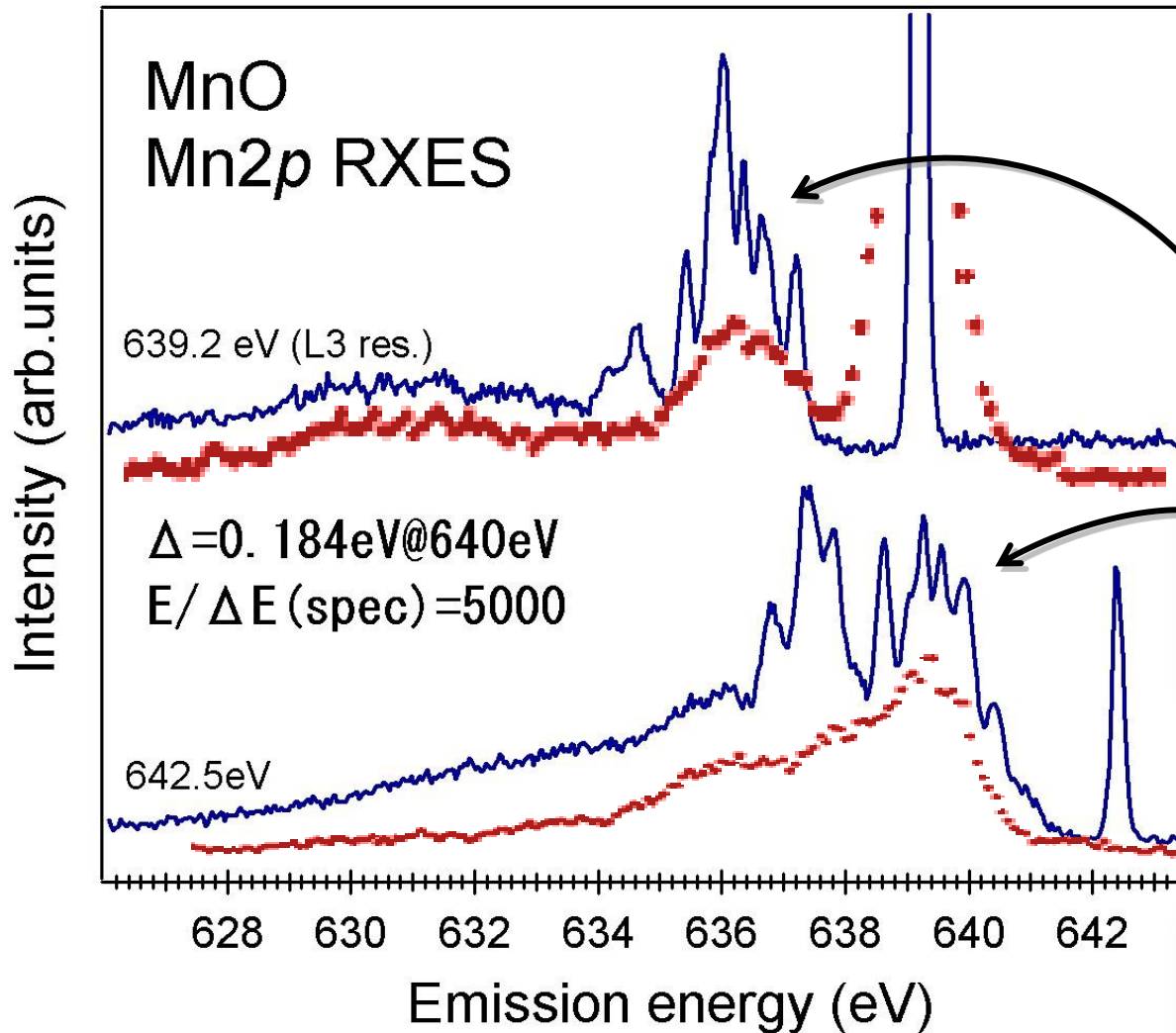


$\Delta E = 70$ meV
@Mn 2p

$\Delta E = 90$ meV
@F 1s



超高分解能化による微細構造観測



マンガンと酸素の結合により、結合に寄与するマンガンの3d電子が分裂

高分解能化によりMnの局所構造を反映する全てのピークを分離観測 (Tanabe-Sugano diagram)

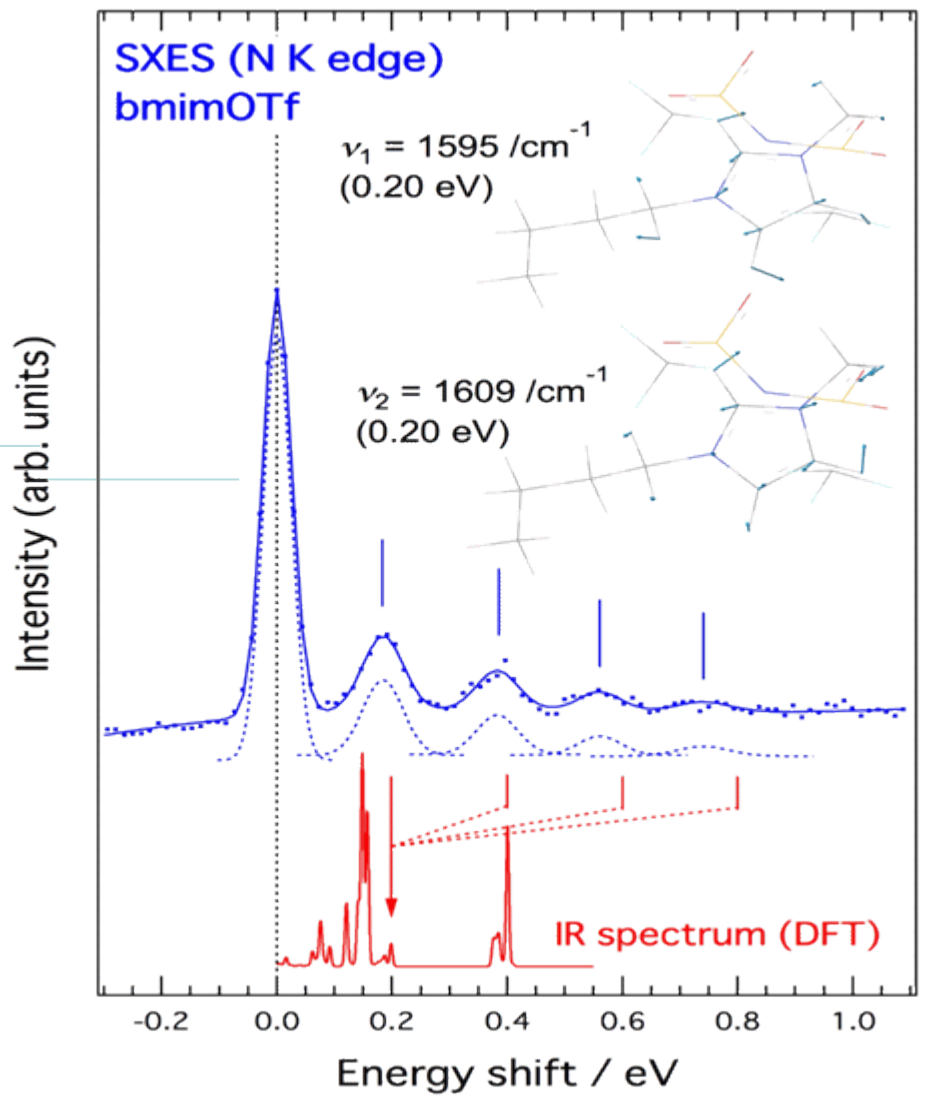
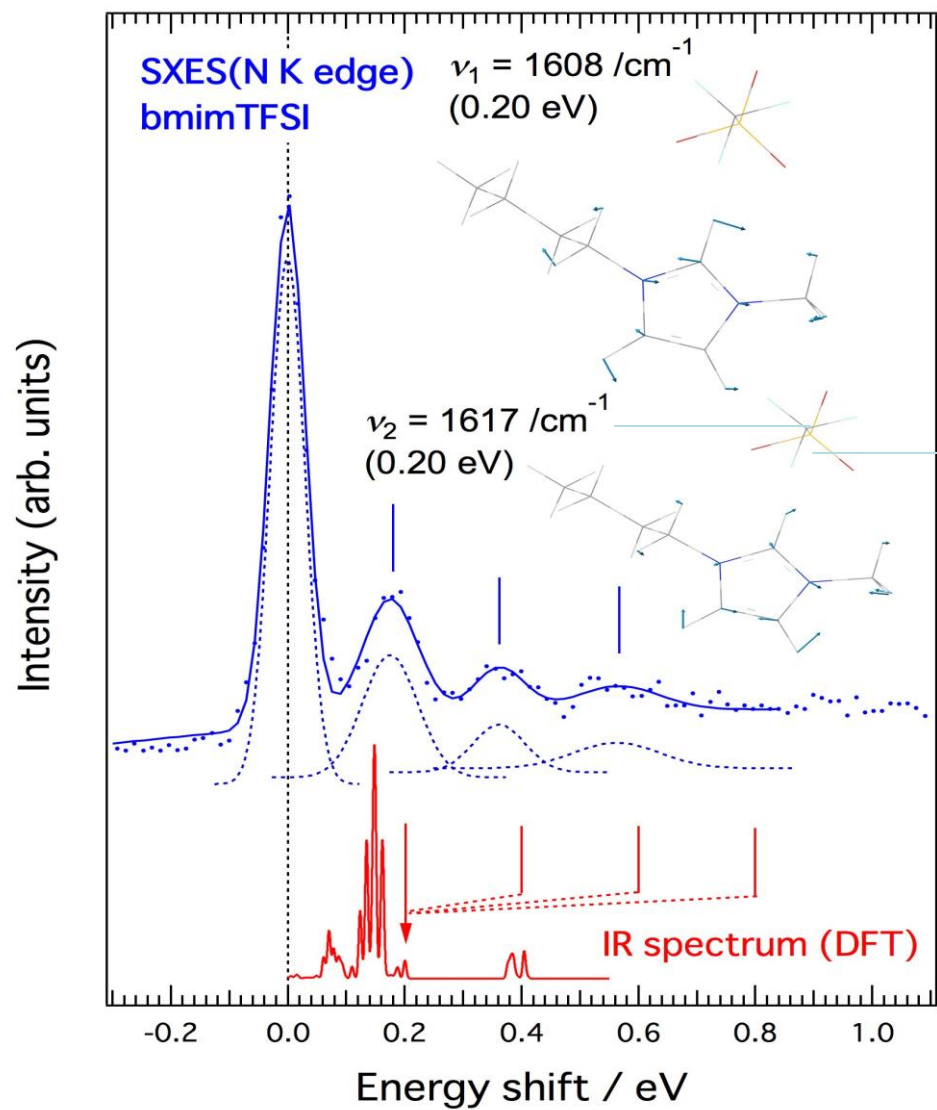
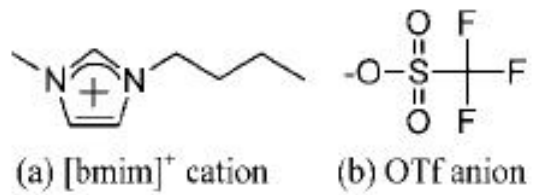
..... 我々の結果 14年前の結果※

※ S. M. Butorin et al., Phys. Rev. B **54**, 4405 (1996)

イオン液体の振動スペクトル

東理大 金井准教授
名大 大内准教授

2010B期 G課題



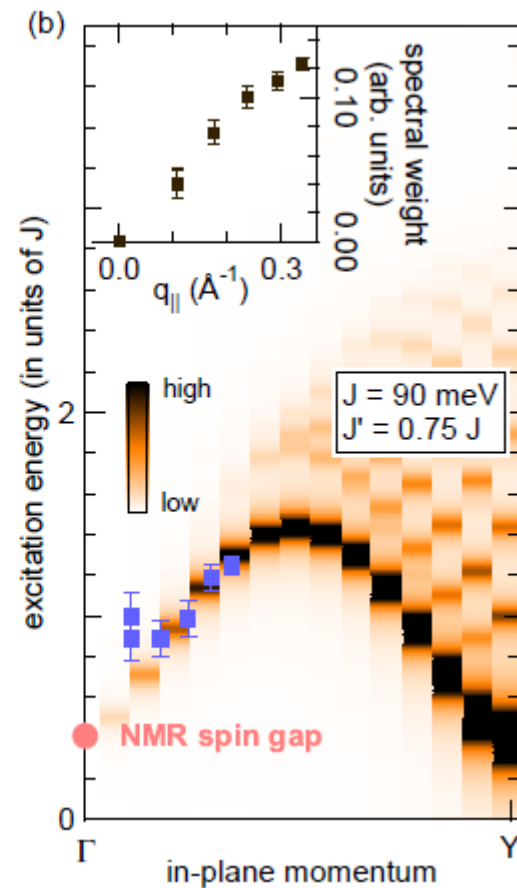
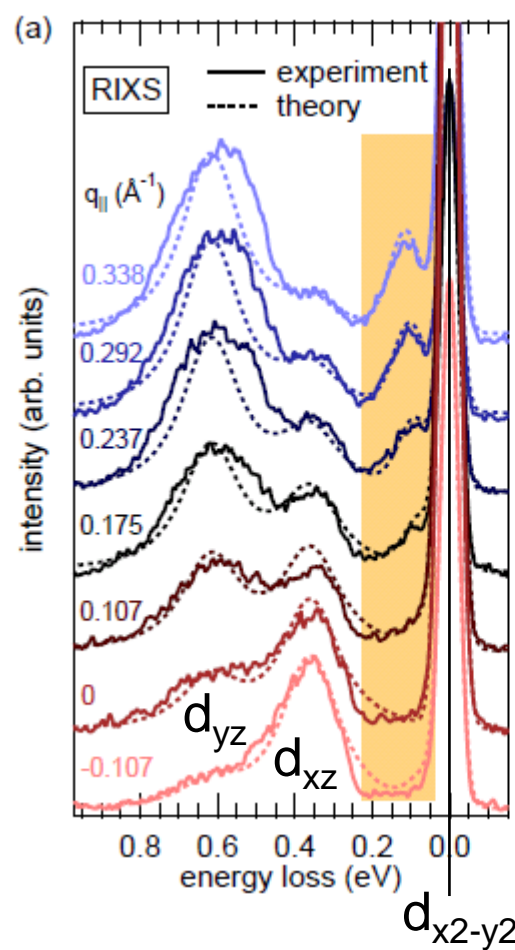
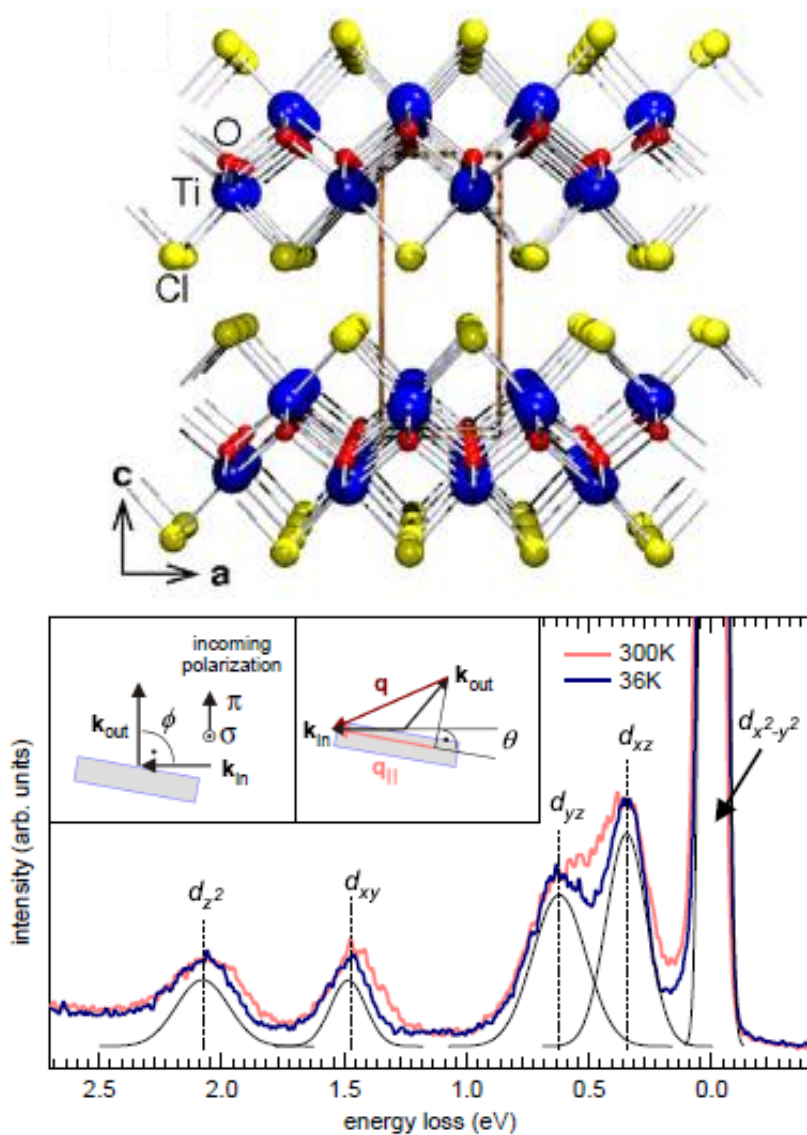
2011.4～

高輝度光源を用いた軟X線発光分光の研究

- 強相関物質における素励起の直接観測とその成因の研究
- 水溶性液体の電子状態とマイクロ不均一性、固液/気液/液液界面の相互作用、化学反応に関する研究
- 燃料電池触媒、次世代蓄電池材料、光触媒の反応メカニズム解析のための *in situ* 電子状態分析手法の開発

Ultra-high resolution \otimes Q-dependence \rightarrow spinon & orbital excitations (~ 0.1 eV)

Ti 2p RXES of TiOCl



Cr metal CDW by Cr

東北大

山田和芳教授

平賀晴弘助教

京大

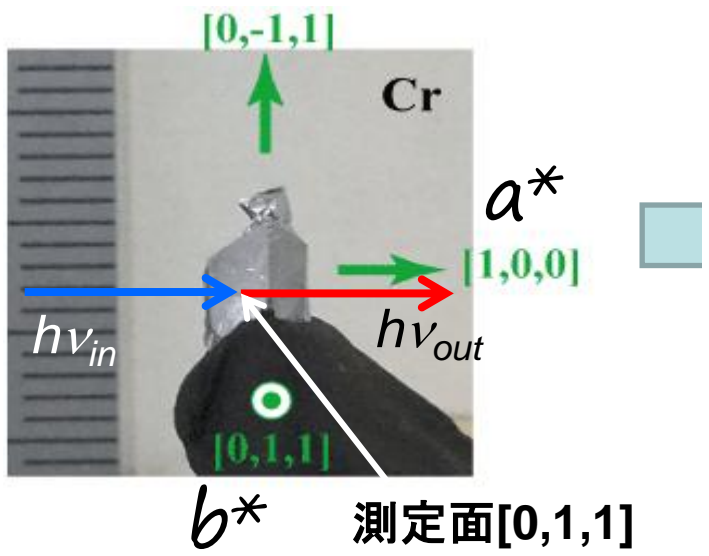
遠山貴己教授

関西学院大

水木純一郎教授

東大物性研

辛埴教授

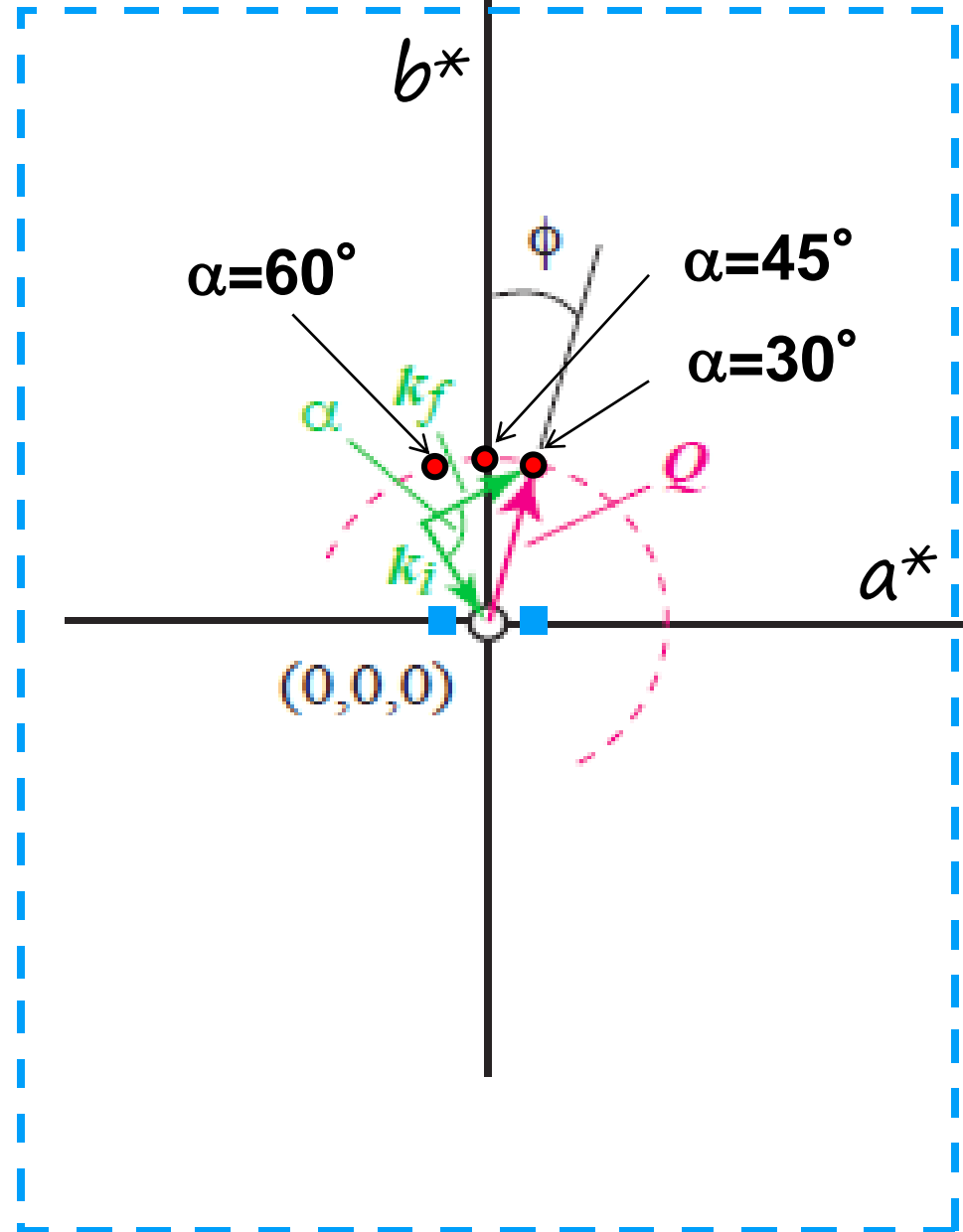


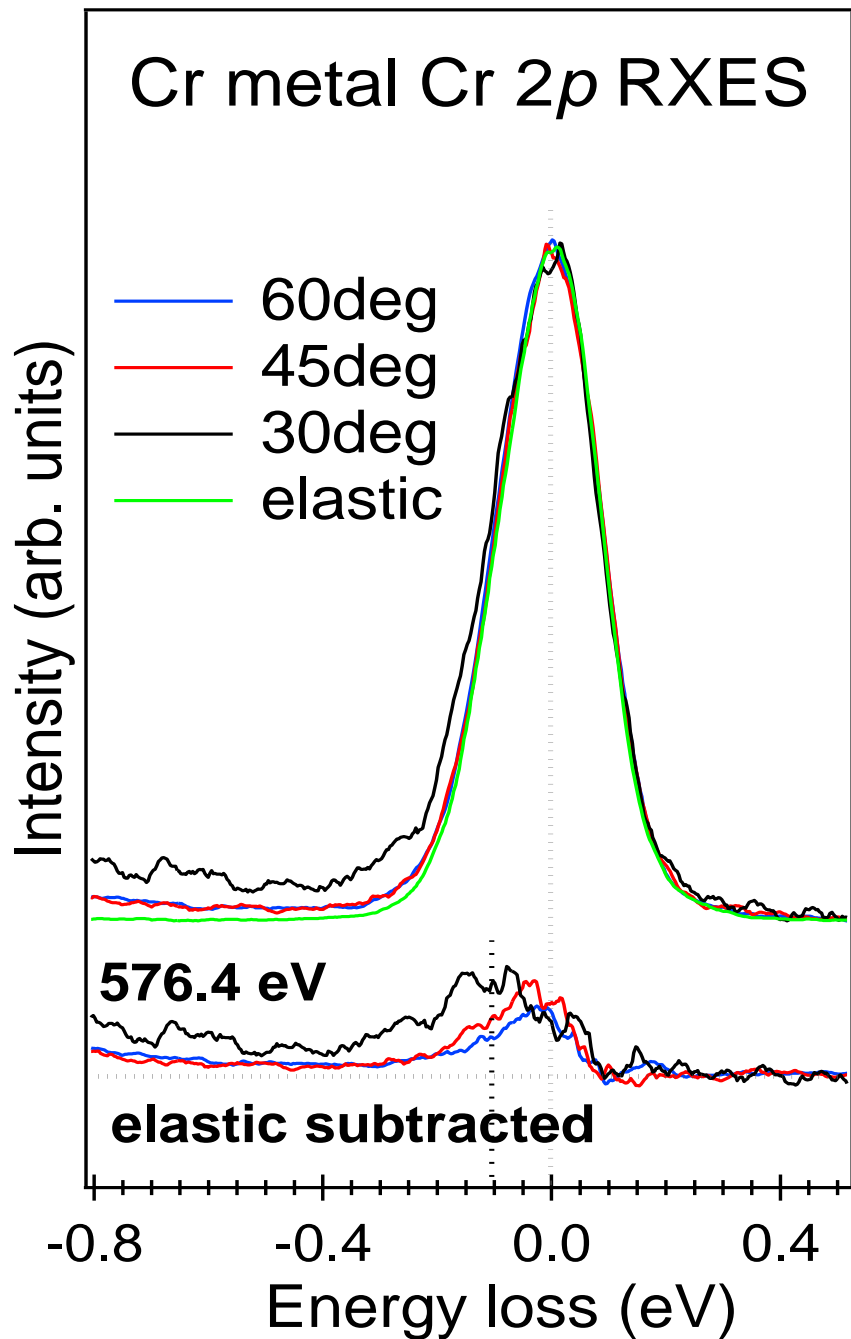
観測点

$\alpha=30^\circ: Q=(0.05a^*, 0.129b^*)$

$\alpha=45^\circ: Q=(0.00a^*, 0.134b^*)$

$\alpha=60^\circ: Q=(-0.05a^*, 0.129b^*)$

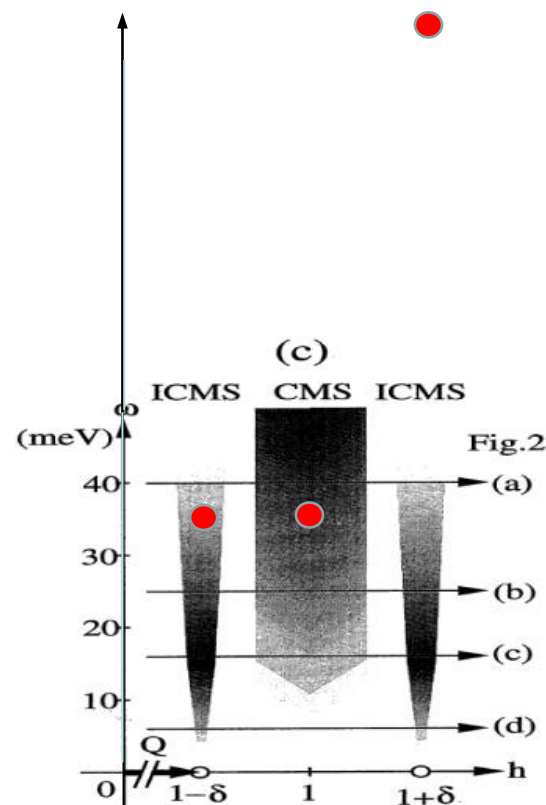




$$\alpha=30^\circ: Q=(0.05a^*, 0.129b^*)$$

$$\alpha=45^\circ: Q=(0.00a^*, 0.134b^*)$$

$$\alpha=60^\circ: Q=(-0.05a^*, 0.129b^*)$$



JPSJ **65**, 1418 (1996).

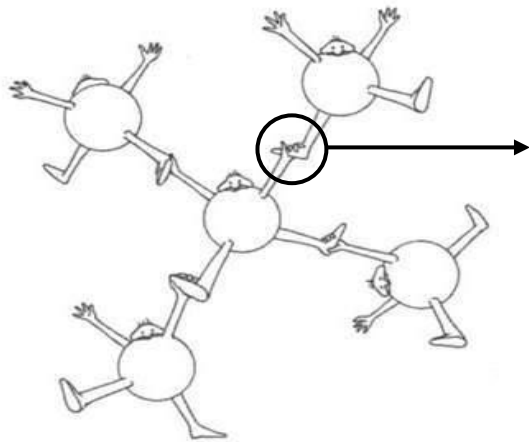
2011.4～

高輝度光源を用いた軟X線発光分光の研究

- 強相関物質における**素励起の直接観測**とその成因の研究
- **水溶性液体の電子状態とマイクロ不均一性、固液/気液/液液界面の相互作用、化学反応に関する研究**
- 燃料電池触媒、次世代蓄電池材料、光触媒の反応メカニズム解析のための***in situ*電子状態分析手法の開発**

水の水たる所以：水素結合

水の局所構造

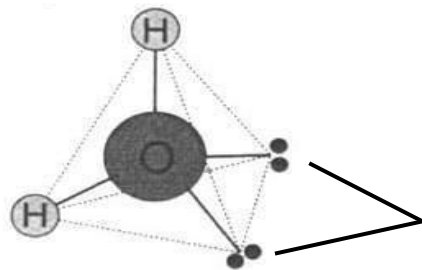


水素結合

体 = 酸素

手 = 余った電子

足 = 水素



孤立電子対(酸素が水素との結合に使わなかった余った電子)

P. Ball, "H₂O: The Biography of Water"
Newton Press (1999)

水素結合

水素結合とは：

結合が形成されていることが証明されている、XがHよりも電気陰性度が高い分子または分子断片X-H中の水素原子と、同じまたは異なる分子中の原子または原子のグループとの間の引力的相互作用である。

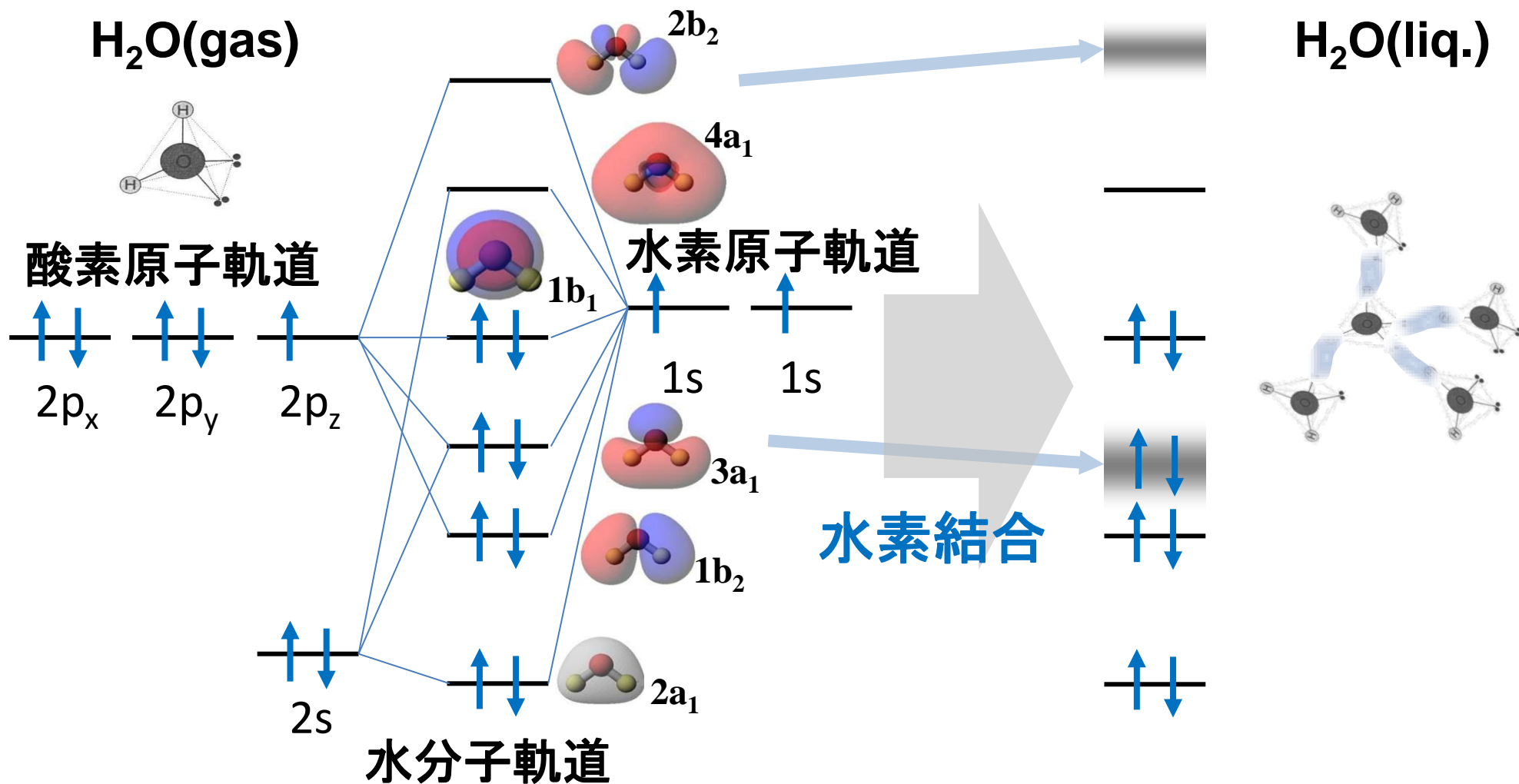
IUPAC, Technical Report, 2011



水素結合によって、方向性を持った結合が起こる。

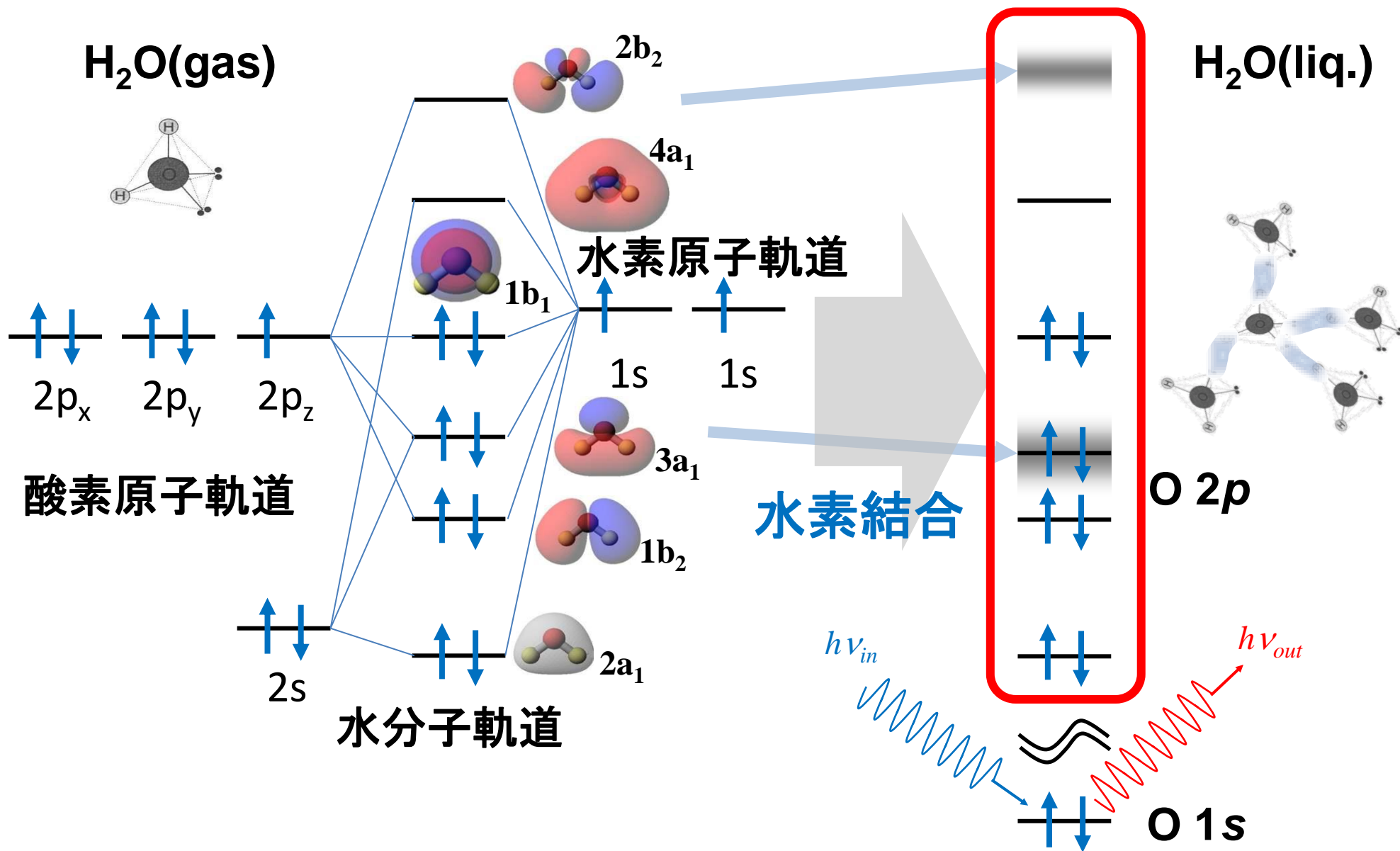
→氷のダイヤモンド構造の起源

電子状態で見える水と水素結合

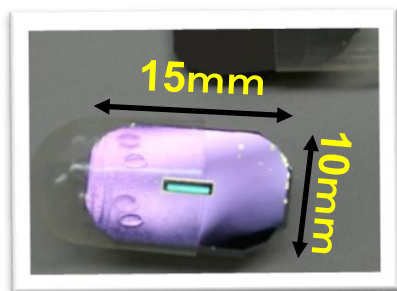
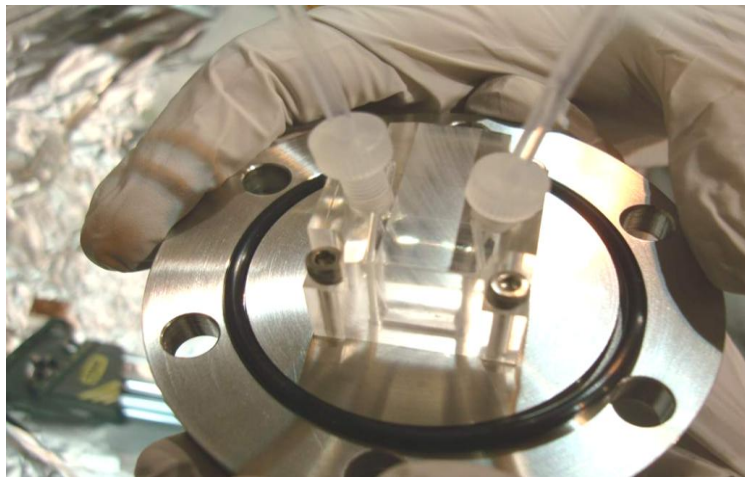


電子状態こそが『水素結合の指紋』である

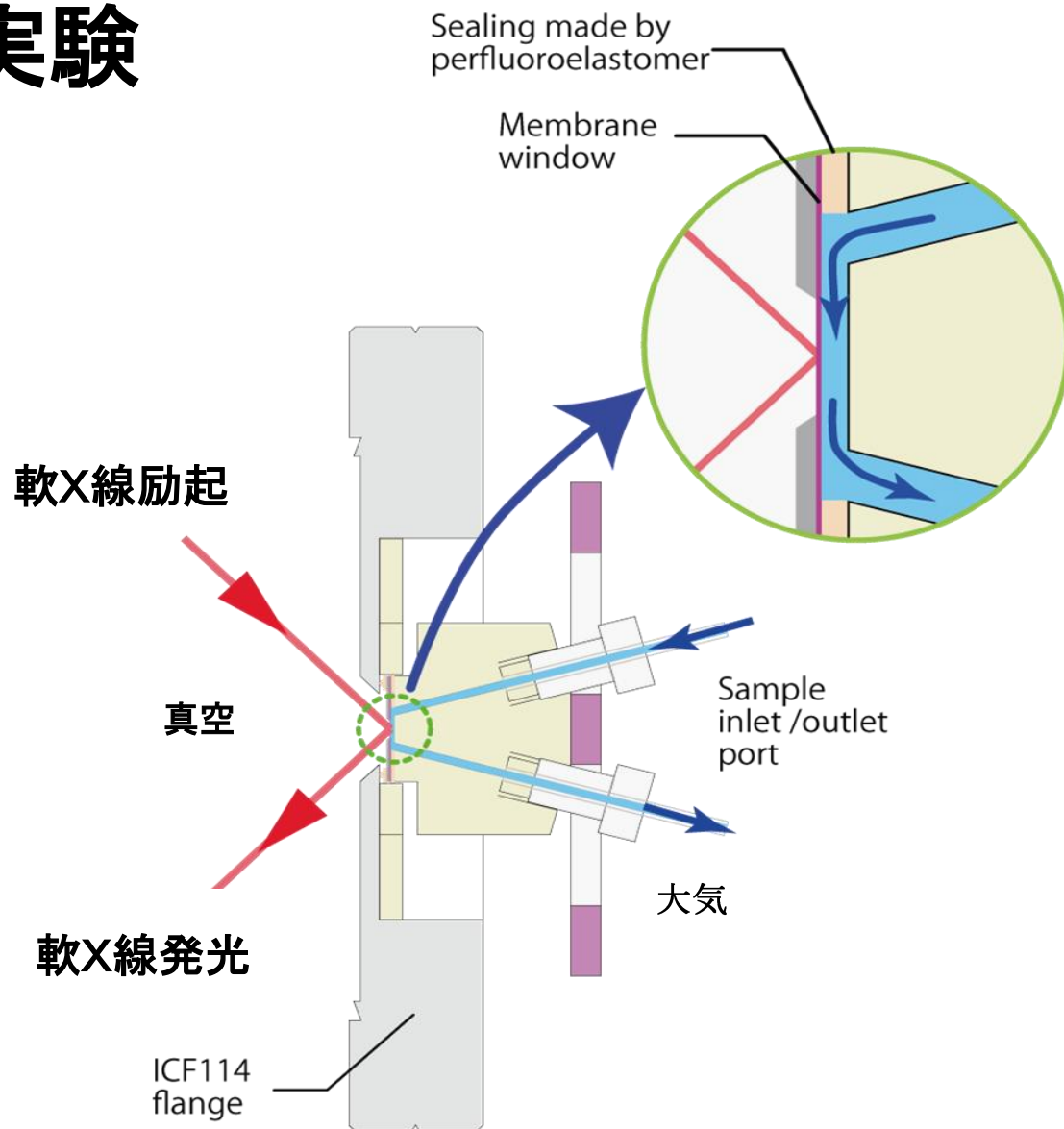
電子状態で見える水と水素結合



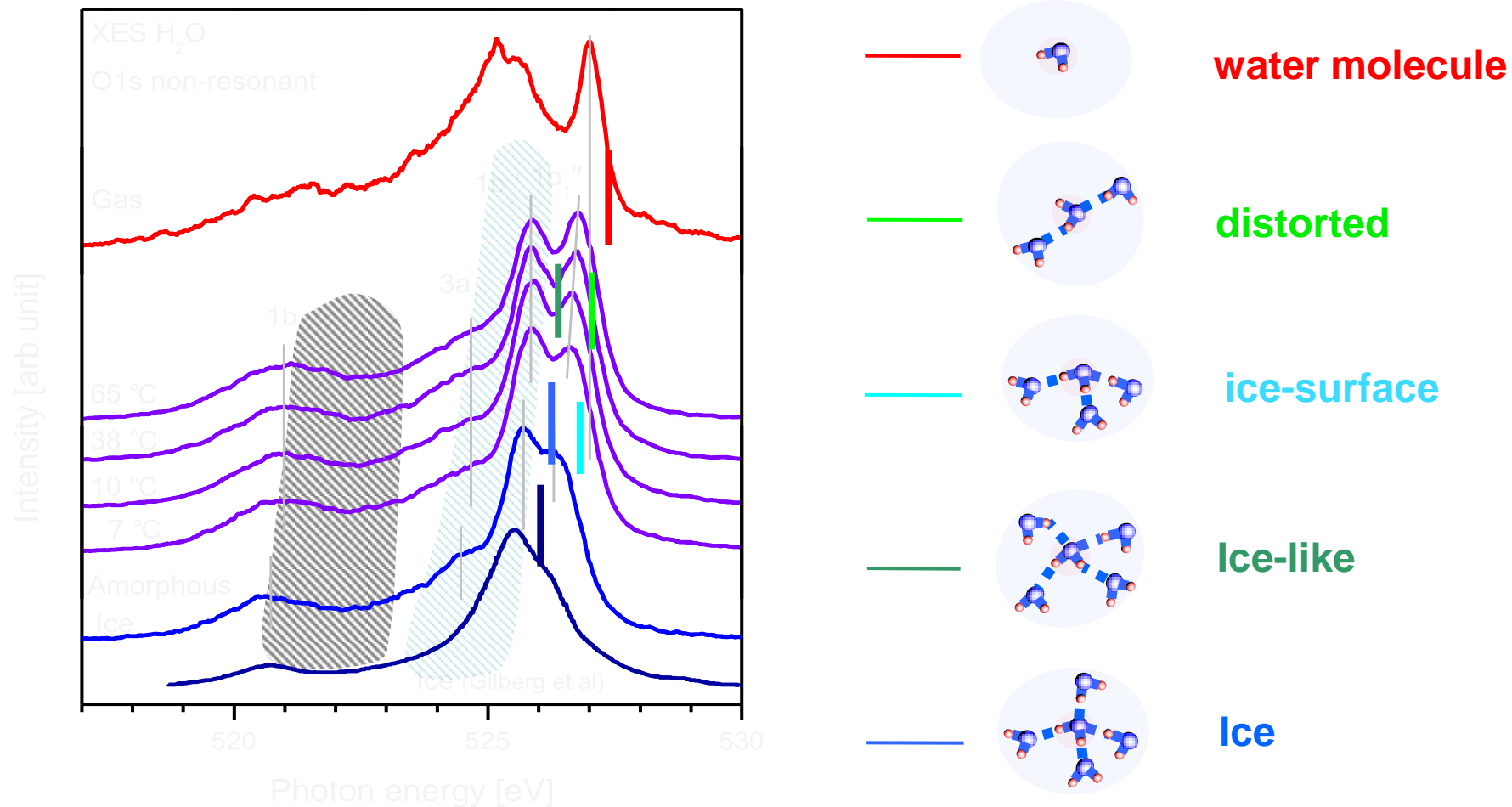
溶液セルを用いた 液体の軟X線発光実験



SiN or SiC薄膜
(膜厚150nm)



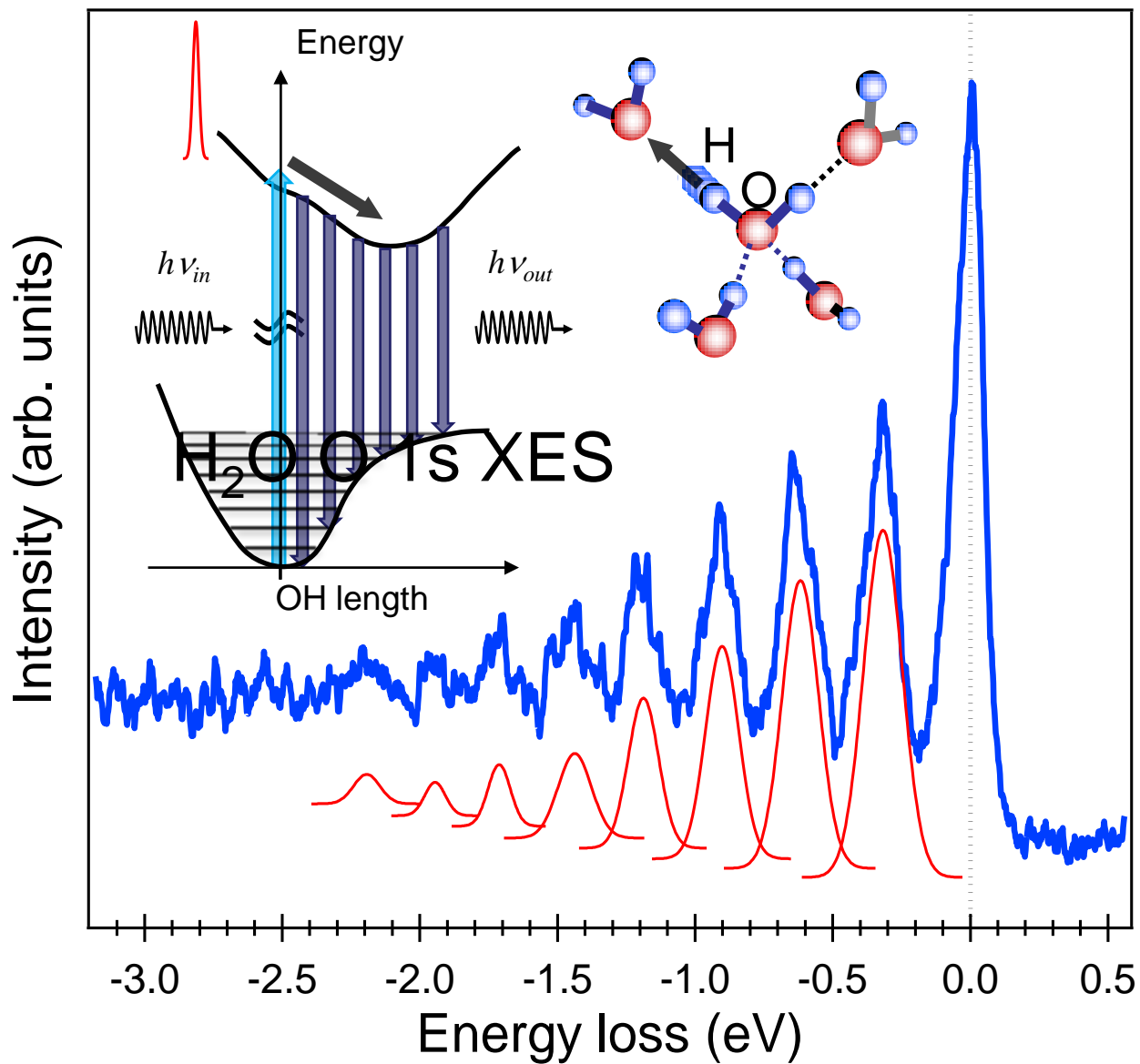
水、水蒸気、氷の高分解能軟X線発光分光



液体の水の中に、はっきり区別できる2つの状態がある！

1b₁ の位置 が水素結合の**非対称性**を測る有効なマーカーとなる！

T. Tokushima *et al.*, Chem. Phys. Lett **460**, 387 (2008).

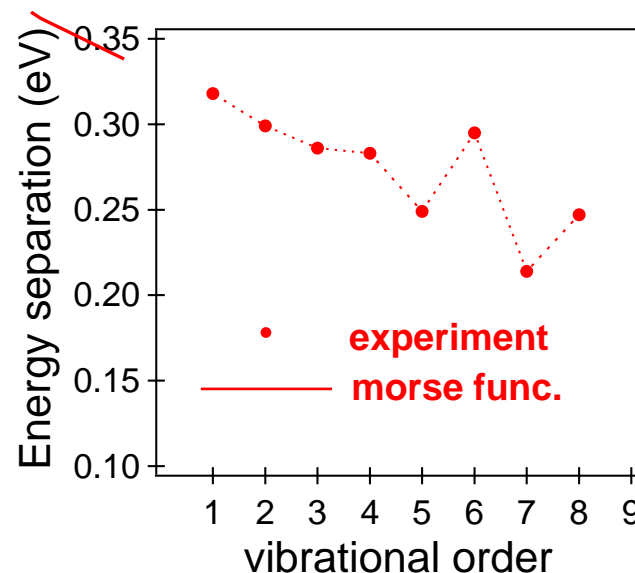


Y. Harada *et al.*, in preparation

多重振動構造



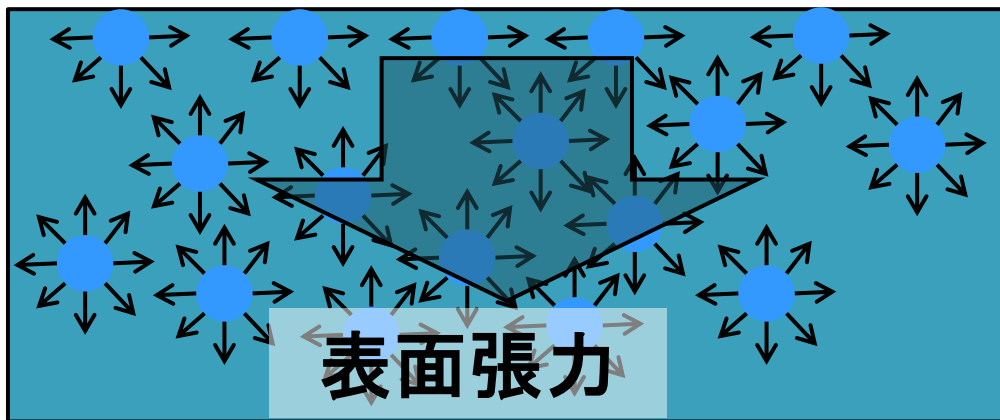
水素結合による
ポテンシャル変化



単純なmorse型関数
からの乖離

界面、表面の水の相互作用

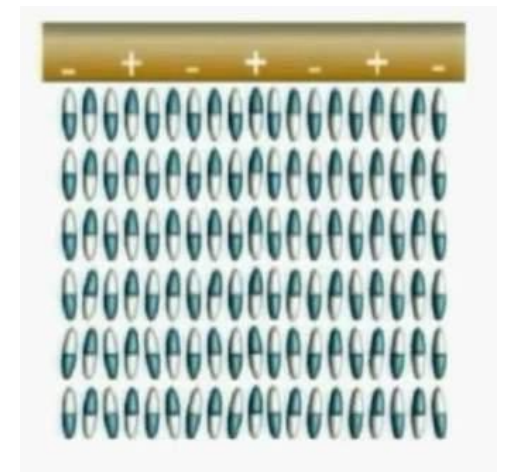
東大 北森武彦教授
馬渡和真准教授



$< 1\text{nm}$



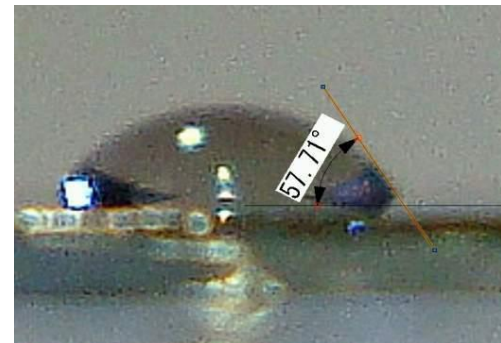
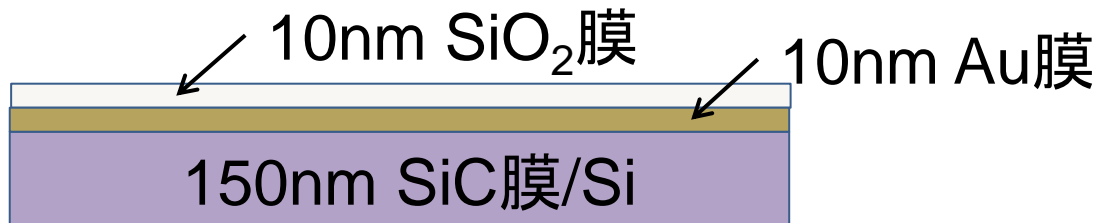
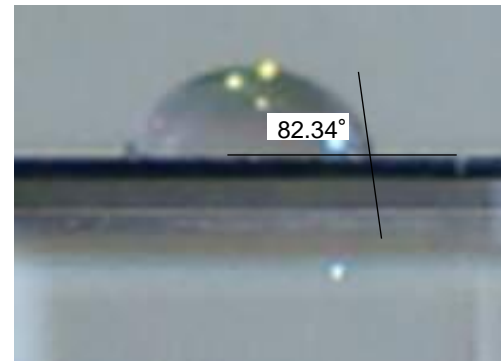
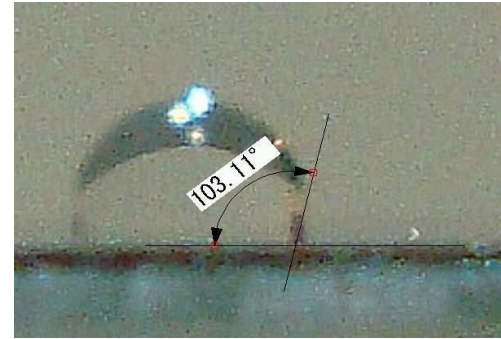
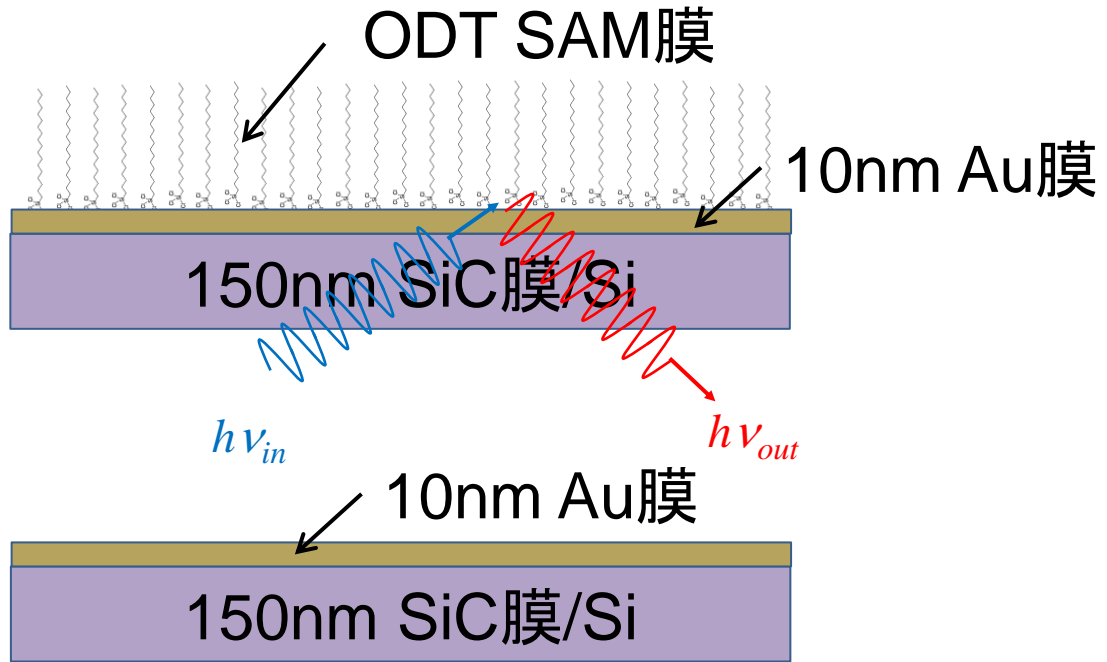
$> 10\text{nm}$



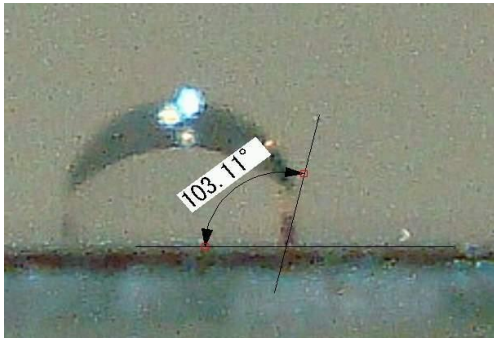
SPring-8 BL07LSU HORNET station



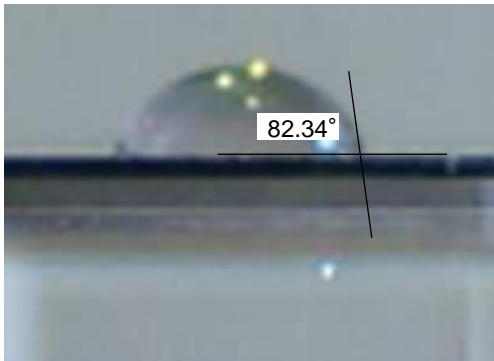
X線分析用疎水・親水膜



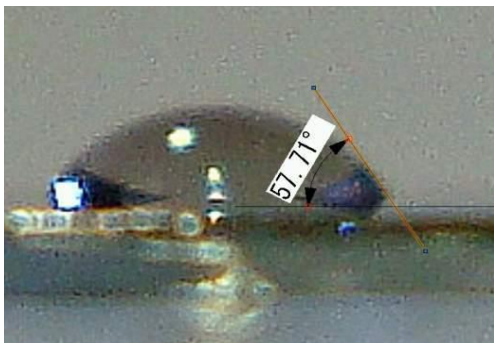
疎水・親水膜表面の水の軟X線発光分光



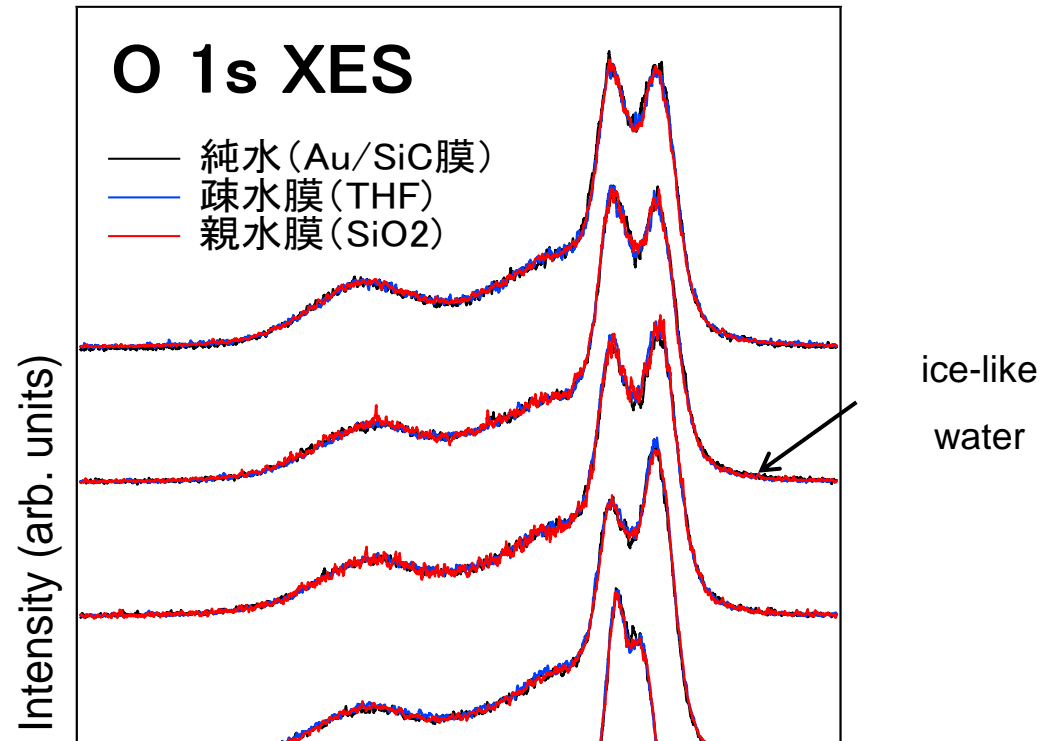
疎水膜



Au/SiC膜

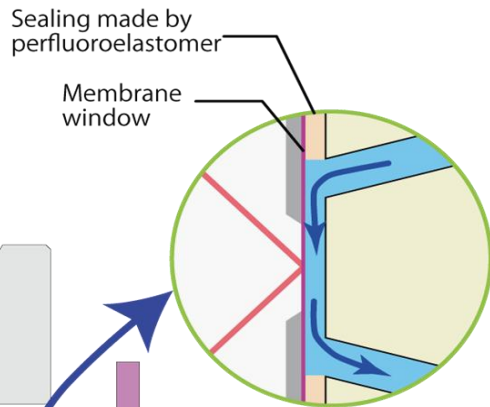
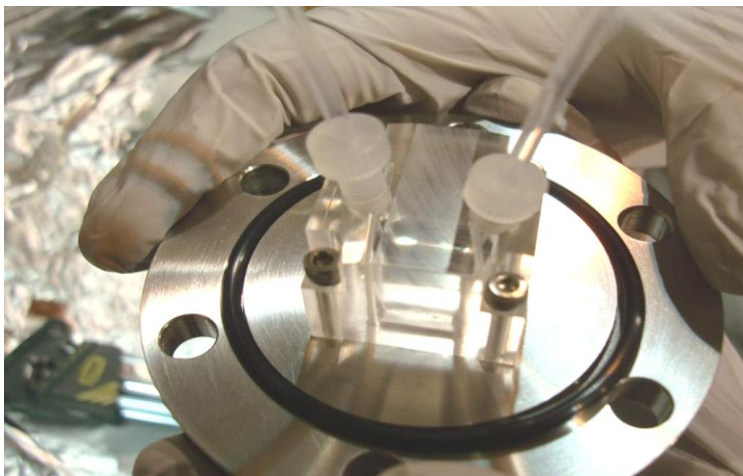


親水膜



全く変化が捉えられなかった。
→膜表面のごく近傍 (< 1nm) しか
水は変化しない…?
それとも…?

X線照射破壊の影響を防ぐための速い送液が構造化を阻害している？



軟X線励起

真空

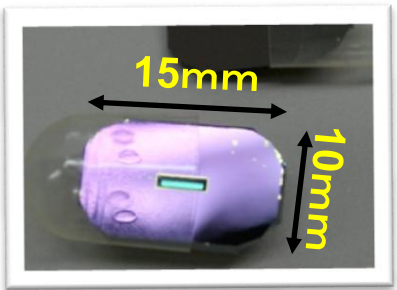
軟X線発光

Sample inlet/outlet port

大気

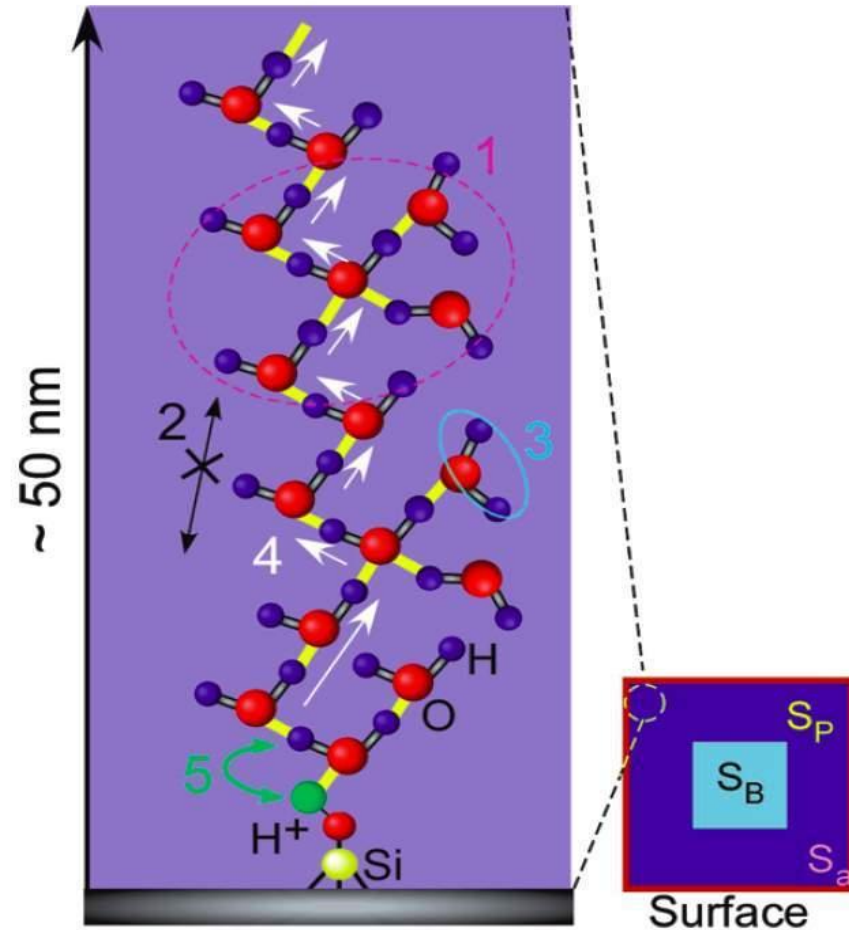
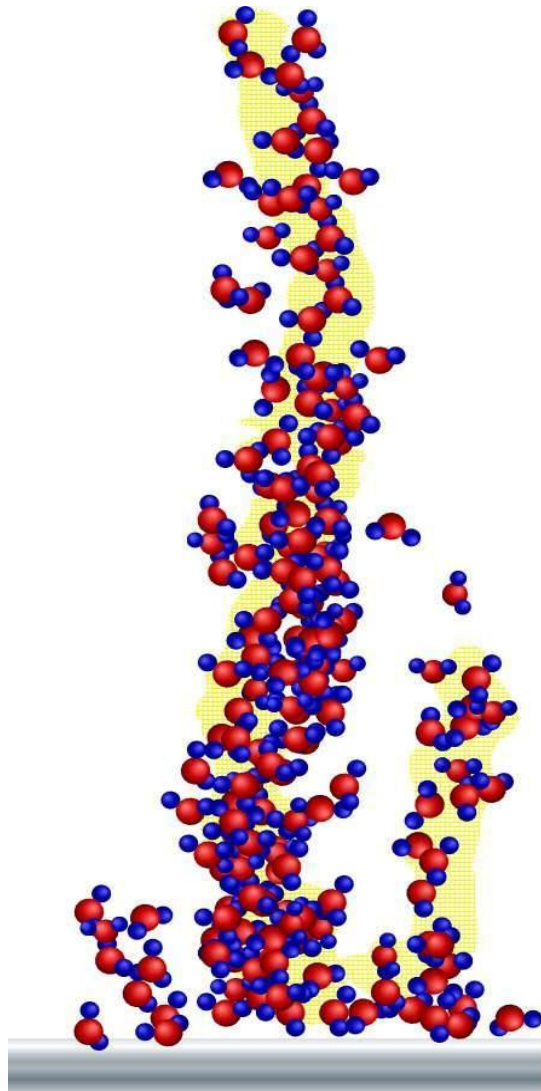
ICF114 flange

送液量
3 ml/min
膜表面では
50 mm/s



SiN or SiC薄膜
(膜厚150nm)

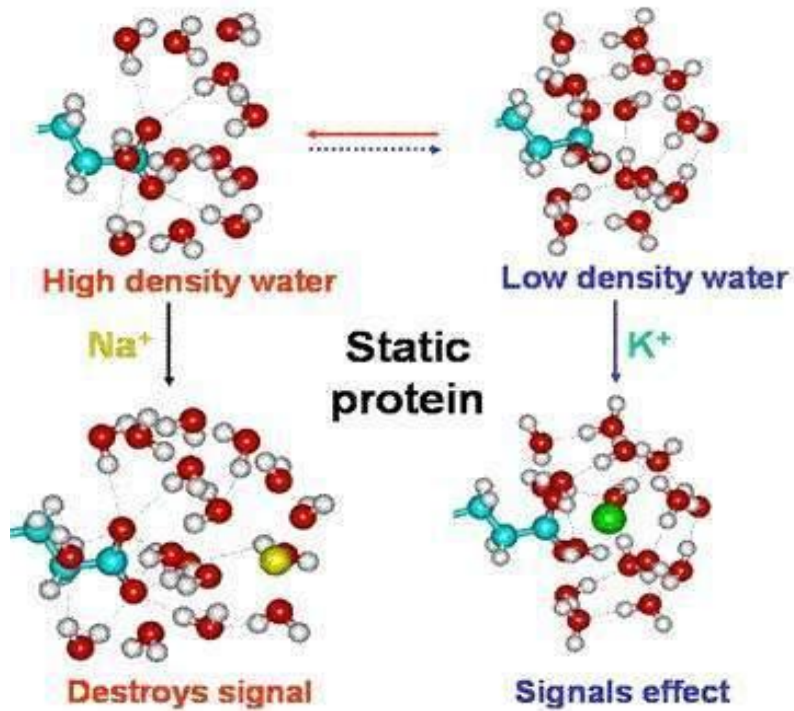
拡張ナノ空間の水 (50nm-1 μ m)



T. Tsukahara *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1180 (2007).

T. Tsukahara *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 10808 (2009).

細胞と水

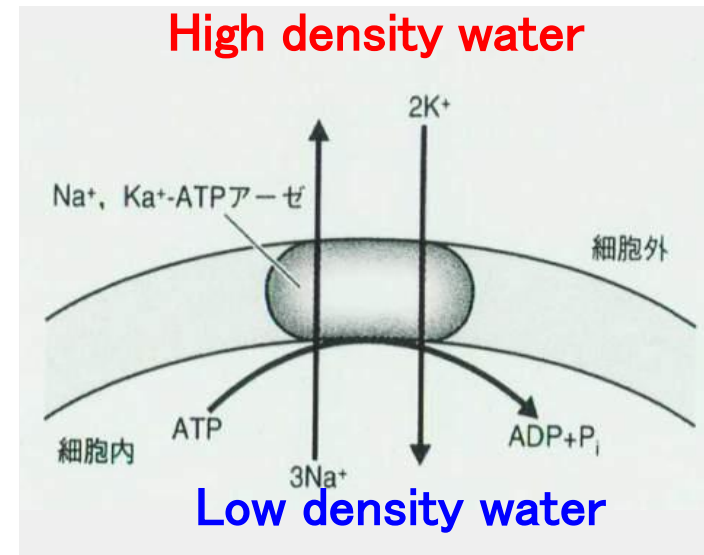


Cation radius



Structure breaking \leftarrow \rightarrow Structure making

イオン半径と水の構造



Comparison of key cellular ions

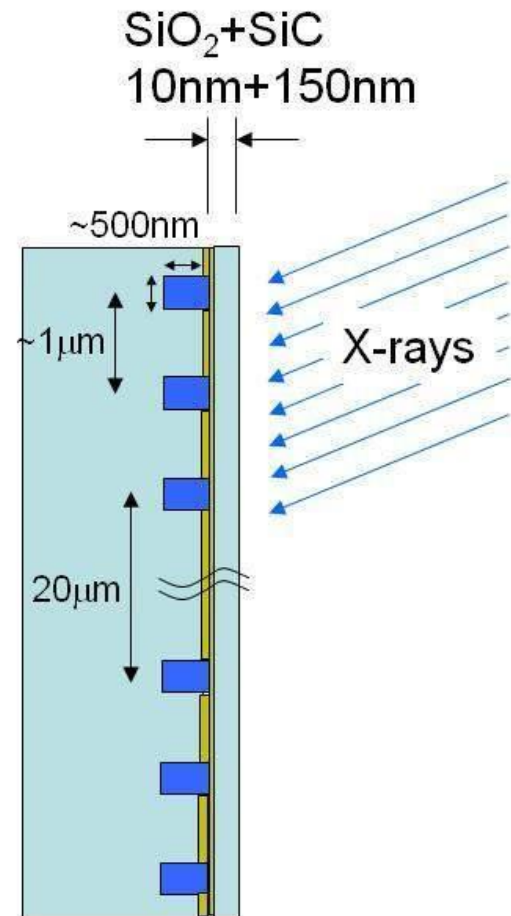
Ion	Ionic radius	Surface charge density	Molar ionic volume	Intra-cellular	Extra-cellular	Water preference
Ca ²⁺	100 pm	2.11	-28.9 cm ³	0.1 μ M	2.5 mM	High density
Na ⁺	102 pm	1	-6.7 cm ³	10 mM	150 mM	High density
K ⁺	138 pm	0.56	+3.5 cm ³	159 mM	4 mM	Low density

Martin Chaplin, <http://www.lsbu.ac.uk/water/cell.html>

イオン濃度勾配の生成要因
イオンポンプ と 水の構造化

閉じ込められた水

Extended nano-space
(50nm~1000nm)
in collaboration with
Kitamori lab. @ Univ. of Tokyo



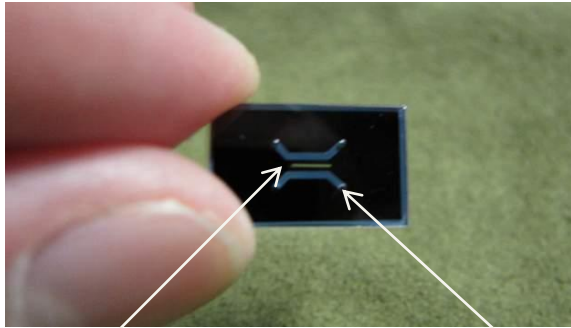
Comparison of key cellular ions

Ion	Ionic radius	Surface charge density	Molar ionic volume	Intra-cellular	Extra-cellular	Water preference
Ca^{2+}	100 pm	2.11	-28.9 cm^3	0.1 μM	2.5 mM	High density
Na^+	102 pm	1	-6.7 cm^3	10 mM	150 mM	High density
K^+	138 pm	0.56	+3.5 cm^3	159 mM	4 mM	Low density

Martin Chaplin, <http://www.lsbu.ac.uk/water/cell.html>

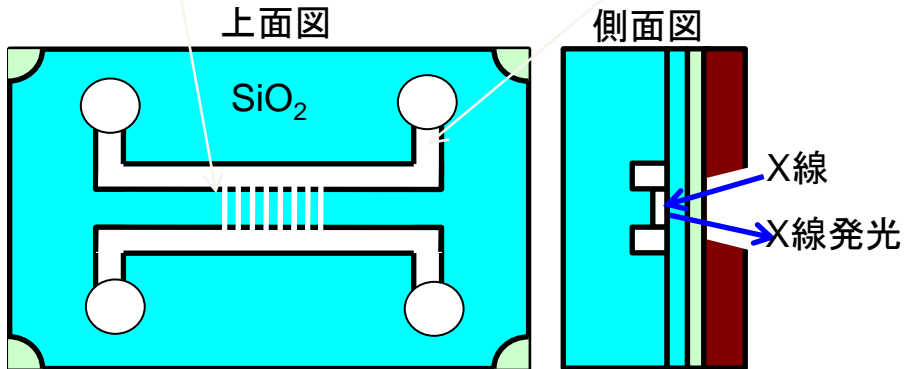
拡張ナノ空間に閉じ込められた水の軟X線発光

東大 北森武彦教授
馬渡和真准教授

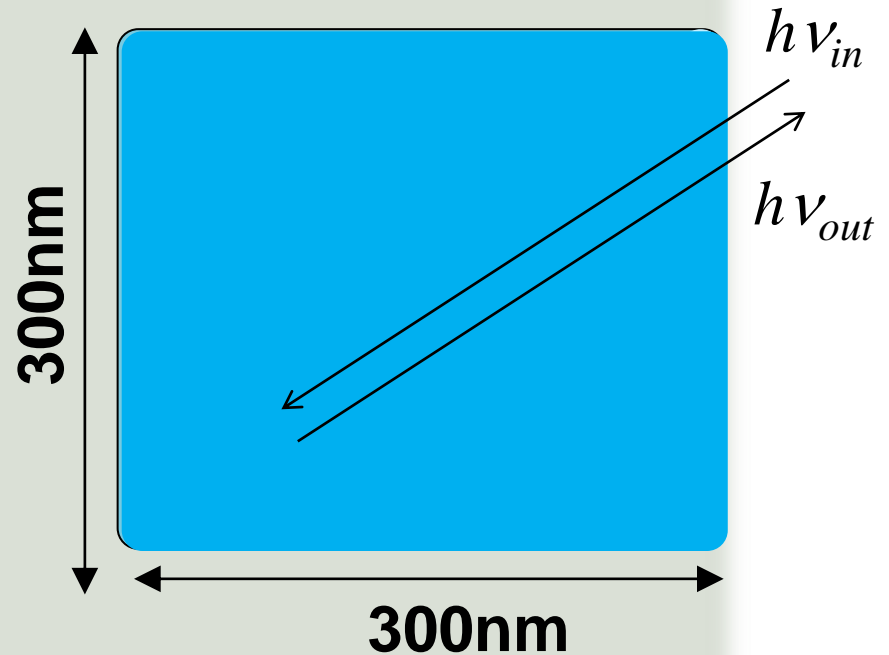


拡張ナノ流路 (R=300nm)

マイクロ流路



送液速度
膜表面で
約1 mm/s

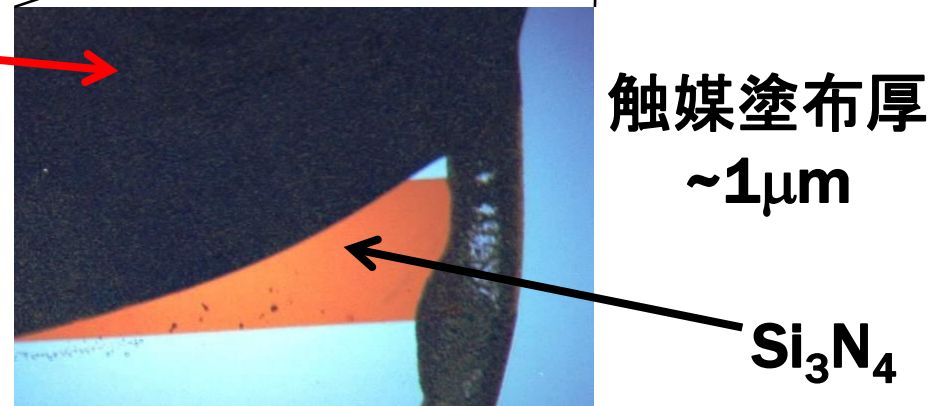
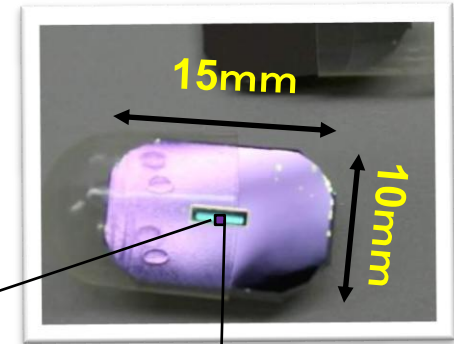
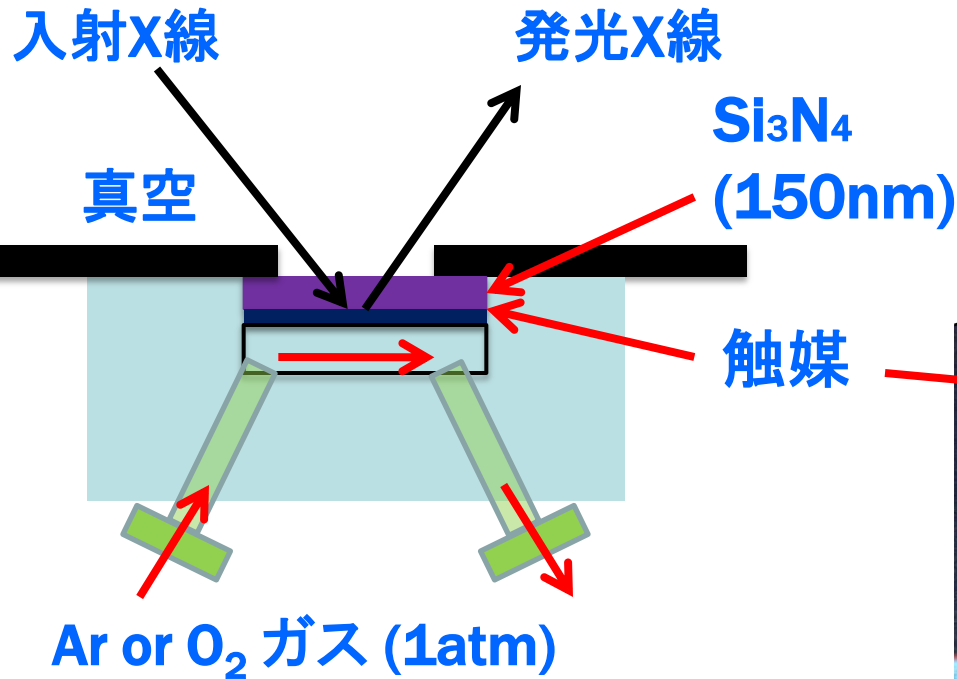


2011.4～

高輝度光源を用いた軟X線発光分光の研究

- 強相関物質における**素励起の直接観測**とその成因の研究
- 水溶性液体の電子状態と**マイクロ不均一性**、**固液/気液/液液**界面の相互作用、**化学反応に関する研究**
- **燃料電池触媒、次世代蓄電池材料、光触媒の反応メカニズム**解析のための***in situ*電子状態分析手法の開発**

ガス吸着実験



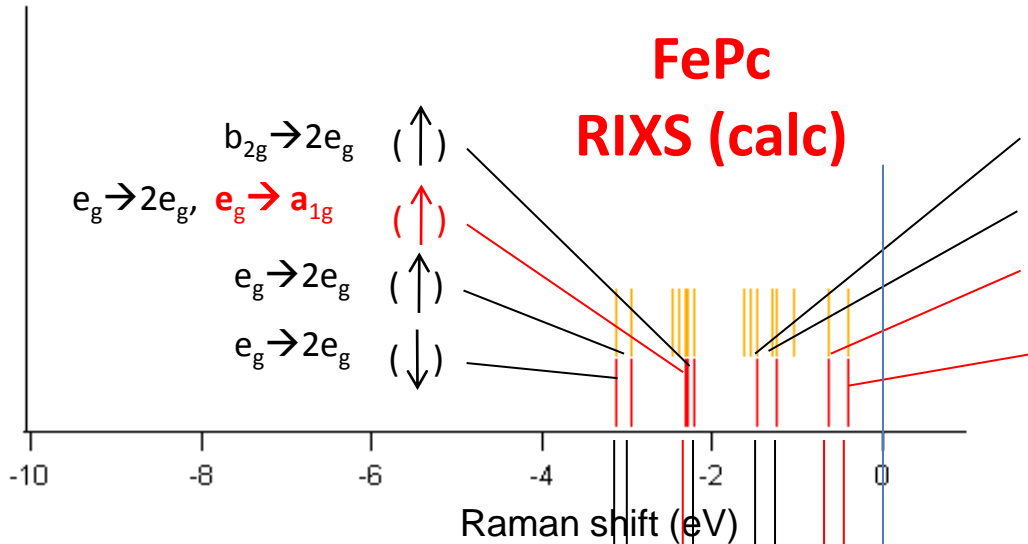
触媒塗布インク試料作製条件

Nafion 50 μl , エタノール 50 μl , 水 150 μl , 触媒 5.0mg

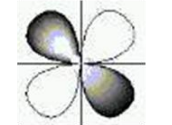
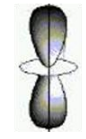
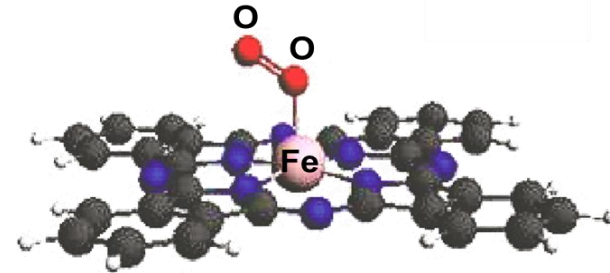
ドロップキャスト法により4 μl を Si_3N_4 薄膜上に塗布

=>触媒塗布層はPorousなため酸素吸着が観測可能。

鉄フタロシアニン錯体の酸素吸着実験



$b_{2g} \rightarrow 2e_g$ (\downarrow)
 $e_g \rightarrow 2e_g$ (\downarrow)
 $b_{2g} \rightarrow a_{1g}$ (\downarrow)
 $e_g \rightarrow a_{1g}$ (\downarrow)



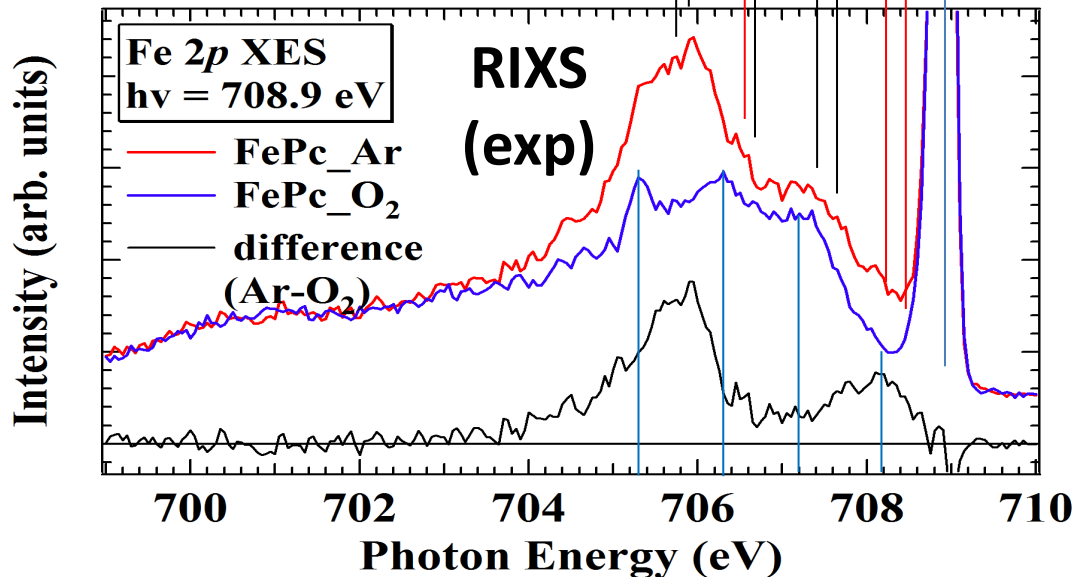
$a_{1g}(d_{z^2})$

$e_g(d_{xz}, d_{yz})$

$b_{2g}(d_{xy})$

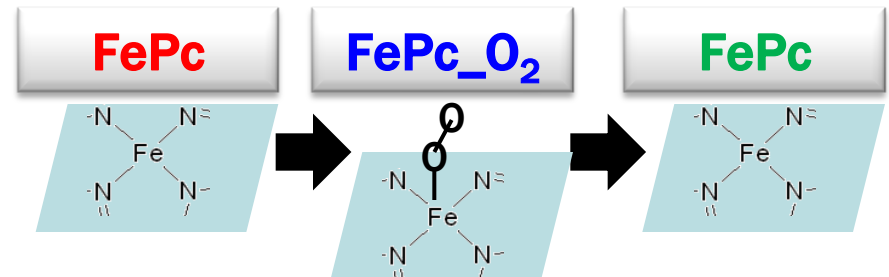
$b_{1g}(d_{x^2-y^2})$

S. Sun *et al.*,
J. Phys. Chem. C
115, 9511 (2011).



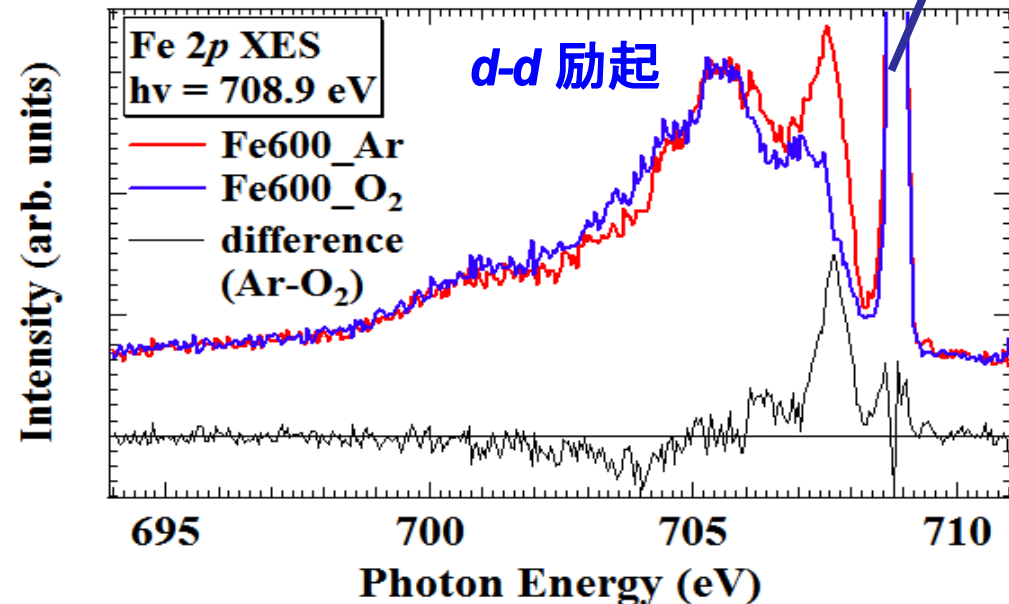
Adsorbed oxygen can dissociate.

=> weak Fe-O₂ bonding



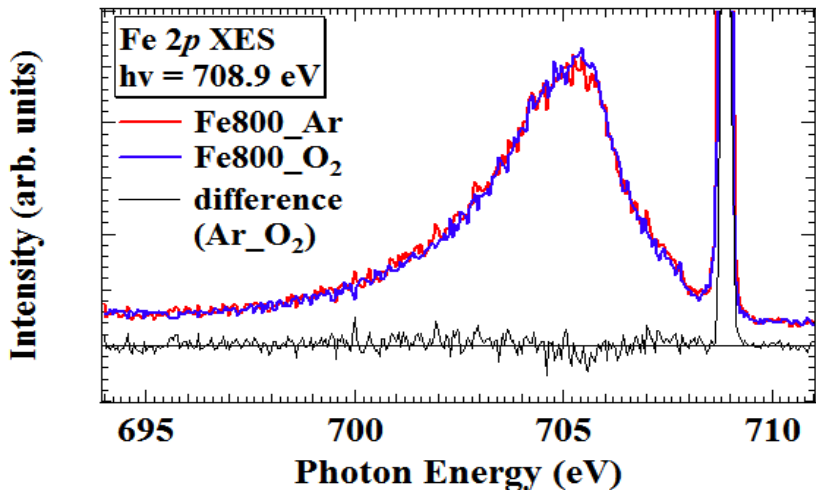
Fe600: 高ORR活性触媒

弾性散乱



- Feから酸素 π^* 軌道への電子逆供与 (バックドネーション)が直接観測された。
- 前駆体FePcとの比較から、Fe600の酸素吸着サイトは前駆体とは異なる。
⇒ sp^2 カーボンネットワーク中のFe-N_x構造が酸素吸着活性サイト

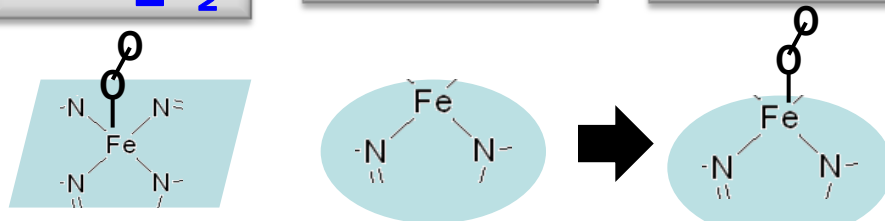
Fe800: 中ORR活性触媒



FePc_O₂

Fe600_Ar

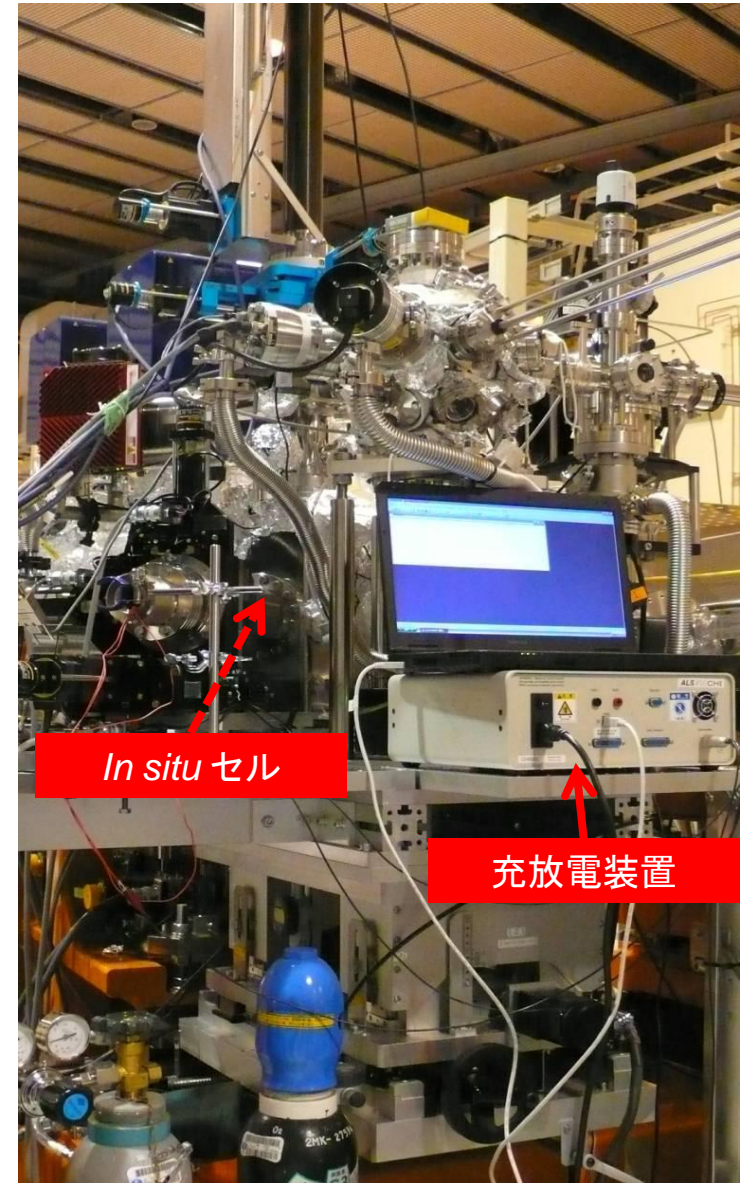
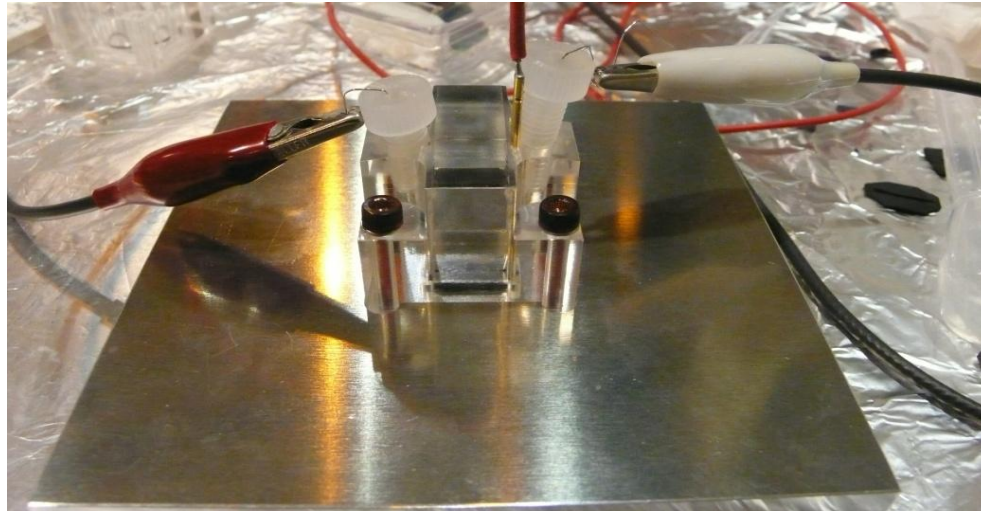
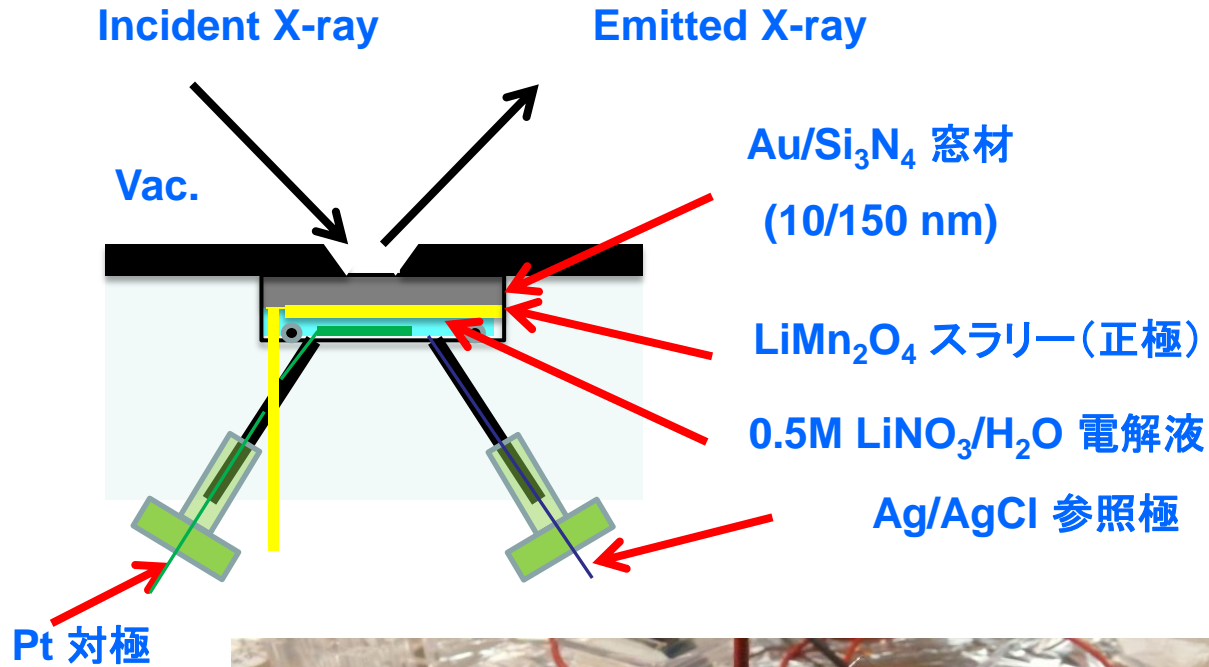
Fe600_O₂



Fe800のFe 2p XESスペクトル形状はFe₃Cと類似。

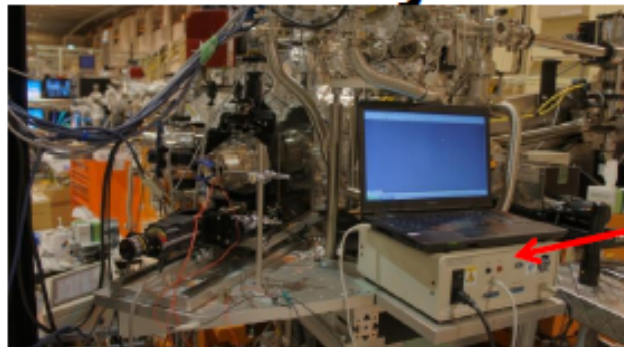
- 酸素分子はFe800のFeサイトには吸着しない。
- ⇒ Fe800のFeは酸素吸着活性サイトではない。
- ⇒ 別の酸素吸着活性サイトが存在するはず (例. エッジ炭素など)。

電気化学 *In situ* セル



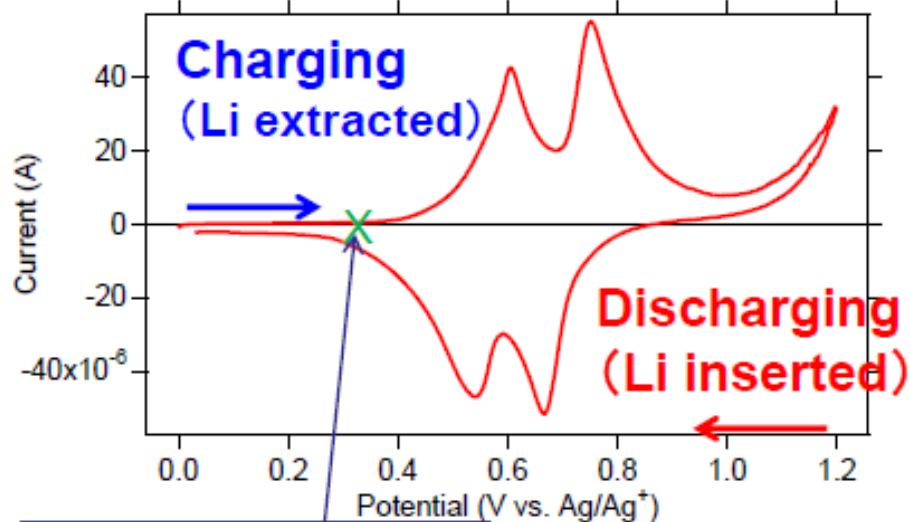
Highlight: XES measurements under potential

In situ XES of LiMn_2O_4 cathode material of Li-ion battery



P/G stat

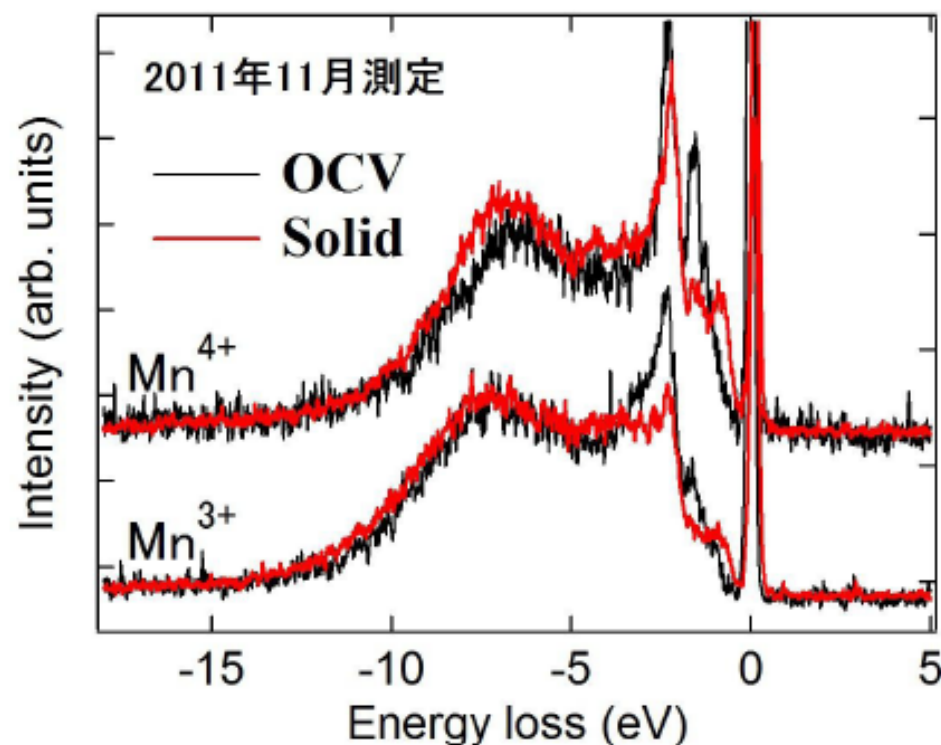
Cyclic voltammogram
with *in situ* cell



Open circuit
potential: 0.3 V

Scan rate:
1 mV/sec

In situ XES @ 0.3 V

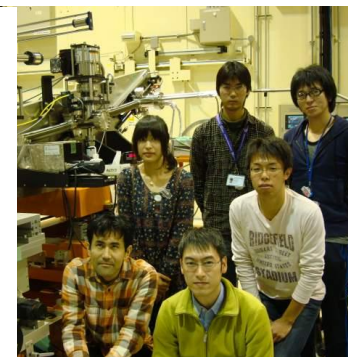
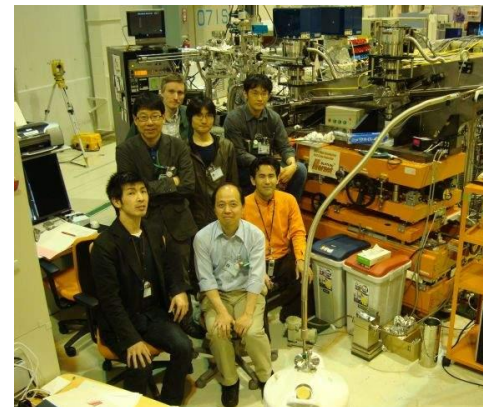
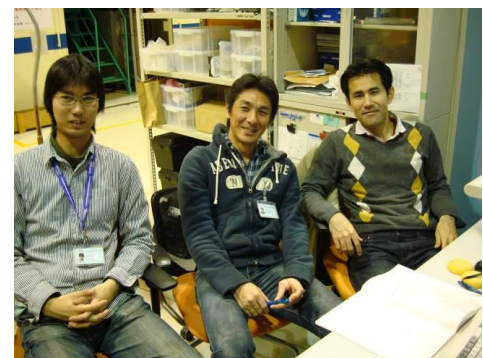


XES measurements under
potential were succeeded!

AIST Dr. D. Asakura, Dr. E. Hosono,
Dr. M. Okubo, Dr. H. Matsuda

研究プロジェクト(2010～)

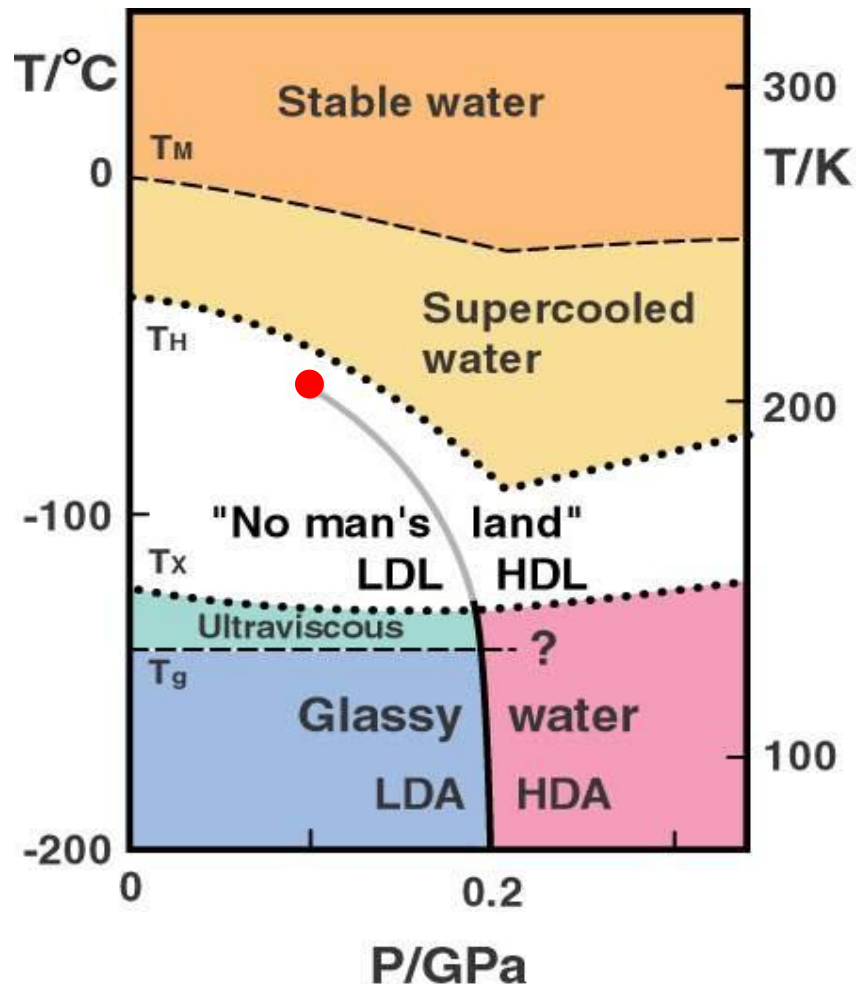
1. 燃料電池触媒の*in situ*状態分析(S型:丹羽、NEDO)
2. 光触媒の界面電子状態(G型:東大物性研吉信先生)
3. 拡張ナノ水、溶液解析(S型:丹羽、東大馬渡先生)
4. 水素吸蔵合金の水素吸蔵機構(G型:筑波大関場先生)
5. イオン液体の振動分光(G型:東京理科大金井先生)
6. Orbiton/magnon励起の観測(S型:KEK、JAEA、東北大
JASRI、京大、理研)
7. リチウムイオン電池の*in situ*状態分析(G型:産総研朝倉先生)
8. ナノダイヤモンドの遷移金属ドーピング機構(G型:阪大森田先生)
9. 金属タンパク質の*in situ*状態分析(G型:小林、東邦大大胡先生)



方向性を持った水素結合とその帰結

エンタルピー(ΔH)とエントロピー(ΔS)の競合

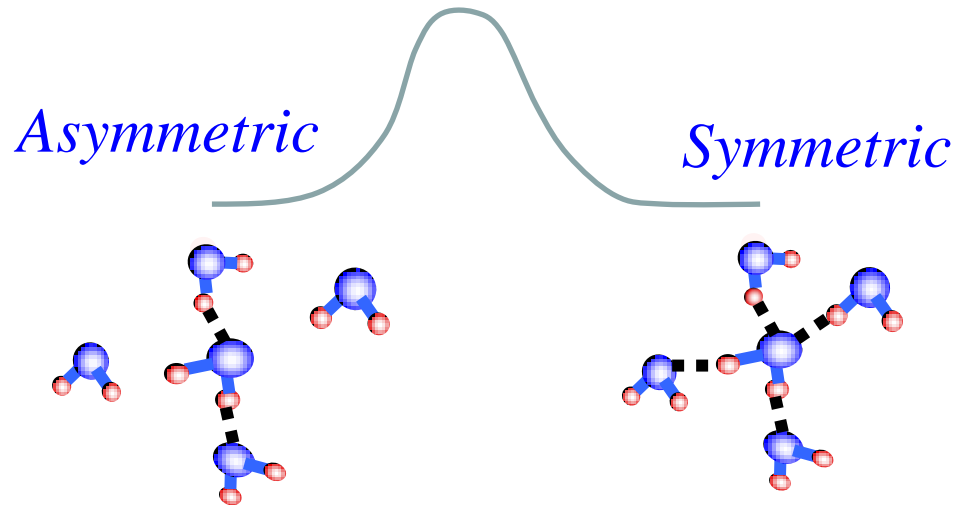
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



- 氷の正四面体構造
density ordering
エンタルピー(ΔH) 支配
- 水の歪んだ水素結合
bond ordering
エントロピー(ΔS) 支配

方向性を持った水素結合とその帰結

①マイクロ不均一性を生み出すためにはエネルギー障壁が必要



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

■氷の正四面体構造

density ordering

エンタルピー(ΔH) 支配

■水の歪んだ水素結合

bond ordering

エントロピー(ΔS) 支配

②マイクロ不均一構造の空間スケール、時間スケールの情報が必要

空間スケールは1nmオーダー？

Huang *et al.*, Proc. Nat. Acad. Sci. 106, 15214 (2009).