

# X線反射率曲線の時分割測定法の開発と応用

## Development of Time-Resolved X-Ray Reflectometry and Its Applications

松下 正 (Photon Factory, KEK)  
 荒川悦雄 (東京学芸大学)  
 Wolfgang Voegeli (東京学芸大学)  
 岩見 隆太郎 (東京学芸大学)  
 亀沢 知夏 (東京学芸大学)  
 矢野 陽子 (近畿大学)  
 西直哉 (京都大学)  
 池田 陽一 (京都大学)

S2型課題: 2013S2-001

有効期間: 3年間 (2013.4-2016.3)

実験ステーション: PFAR-NE7A

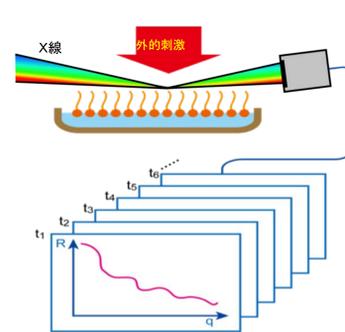
これまで使用したビームタイム

2013年4月19日~4月26日 (7日間)

2013年5月10日~5月17日 (7日間)

2013年12月11日~12月20日 (9日間)

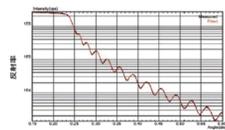
2014年1月17日~1月25日 (8日間)



### 研究の目的

鏡面X線反射率曲線の時分割測定をし、外的刺激による薄膜や表面・界面の構造変化をサブ秒~ミリ秒の時間分解能で実時間追跡することを実現すること、を目的としている。より具体的にはこれまでの実績を踏まえて方法論を確立しユーザーフレンドリーな装置技術および実験環境を整えユーザーを受け入れることができる水準まで技術の熟成度をあげるとともに、実際にいくつかの興味あるサンプルを対象に時分割X線反射率曲線の実例を示すことを目指す。

### ① X線反射率曲線

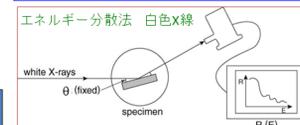
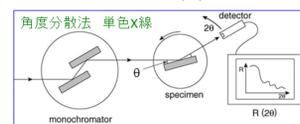


これまでの測定法では、測定時間  
 数分 ~ 数十分

薄膜、表面・界面の静的構造研究に  
 広く利用

臨界角 → 密度  
 振動の周期 → 膜厚  
 振動の振幅 → 各層の密度差  
 強度減衰 → 界面粗さ  
 表面垂線方向の電子密度分布

$$R(q), q=4\pi \sin(\theta)/\lambda$$



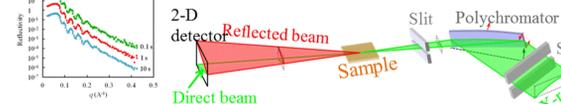
Scopusで検索	2000-2005	2006-2011
X-ray reflectivity	2076	2238
X-ray reflectivity & time resolved	35 (1.7%)	51 (2.3%)
X-ray reflectivity & in-situ	160 (7.7%)	242 (10.8%)

### ②

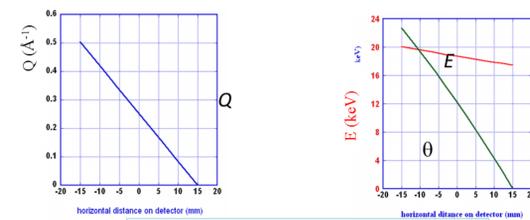
### Simultaneous multiple angle-wavelength dispersive method

- Time resolution: sub-seconds – milliseconds (irreversible reactions)
- No mechanical movement of any components of the system during the measurement
- Whole  $q$  range measured at once with a 2-dimensional pixel array detector (PILATUS 100K)
- Sample surface to be horizontal → liquid surfaces

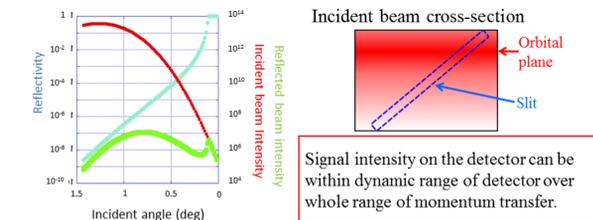
- Momentum transfer  $q = 4\pi \sin\theta/\lambda = 4\pi \sin\theta E/(hc)$
- $\theta$  and  $E/\lambda$  change as a function of beam direction toward the focus  $F_s$
- A bent-twisted polychromator produces a convergent X-ray beam with a range of incident angles  $\theta$  and energies  $E$  / wavelengths  $\lambda$ .



### ③



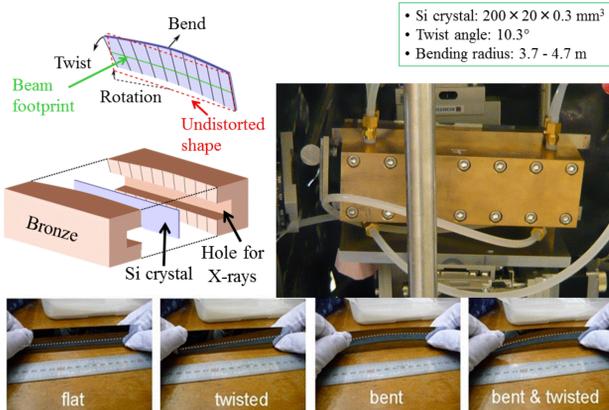
$$Q = 4\pi \sin\theta/\lambda = 4\pi \sin\theta/(E/12.398 \text{ keV}\text{\AA})$$



Signal intensity on the detector can be within dynamic range of detector over whole range of momentum transfer.

### ④

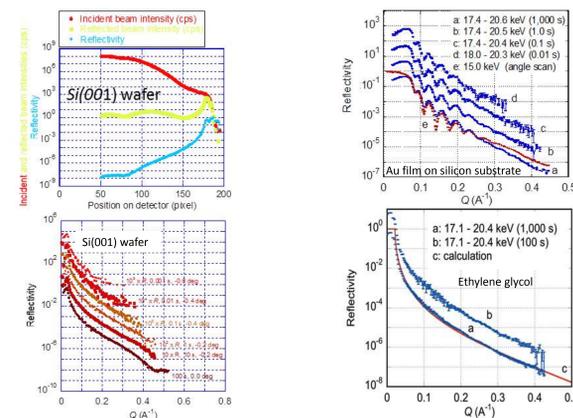
### Crystal bender



- Si crystal: 200 × 20 × 0.3 mm<sup>3</sup>
- Twist angle: 10.3°
- Bending radius: 3.7 - 4.7 m

### ⑤

### Static sampleでの測定例



$$Q_{\max} = 0.53 \text{ \AA}^{-1} \quad R_{\min} = 9 \times 10^{-9}$$

### ⑥

### 4種類の応用実験(時分割測定)

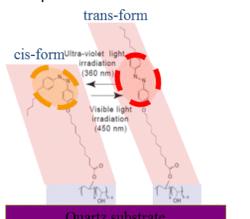
- (1) 光照射中の光応答高分子LB膜: ⑦, ⑧
- (2) 固液界面での反応: ⑨, ⑩
- (3) 水表面でのタンパクのunfolding: ⑪, ⑫
- (4) イオン液体-金属界面での電圧変化に伴うRの変化: ⑬, ⑭

### ⑦

### Time resolved X-ray reflectometry of photo-responsive Langmuir-Blodgett films under ultraviolet irradiation

Etsuo Arakawa, Tokyo Gakugei University  
 Samples from S. Nagano and T. Seki, Nagoya University

Photoresponsive LB films 6Az10-PVA



D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, Thin Solid Film, 499 (2006) 229-233.

未発表データ

### ⑧

未発表データ

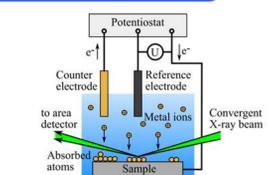
中間状態の存在

反射率曲線の第二ディップの位置を説明するために、各状態の存在割合を求め、中間状態の反射率曲線を計算した。

### ⑨

### Electrochemical Cu growth on Si(111)

- Investigate electrochemical thin film growth with *in-situ* X-ray reflectivity
- Cu growth on Si(111) from CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at -0.3 V



Intensity I(t) normalized with I(t=0)

Time dependence of normalized I

未発表データ

### ⑩

### Anodic oxidation of Si(111)

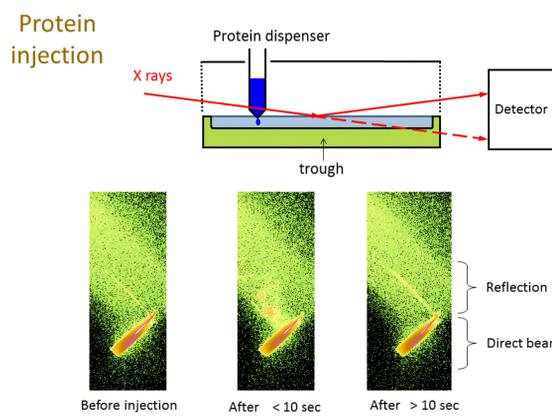
- Investigate oxide growth during anodic oxidation with *in-situ* X-ray reflectivity
- Oxidation at 3 V and 6 V in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Oxidation at 3.0 V → Little oxide growth

Oxidation at 6.0 V → Fringes indicate oxide growth

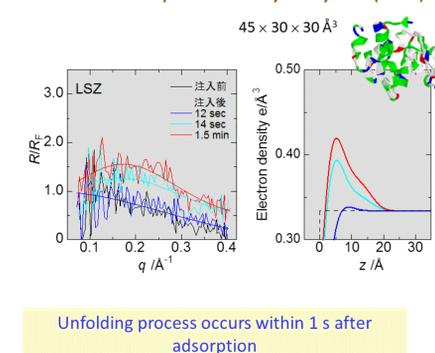
未発表データ

### ⑪



### ⑫

### Initial adsorption of Lysozyme(LSZ)

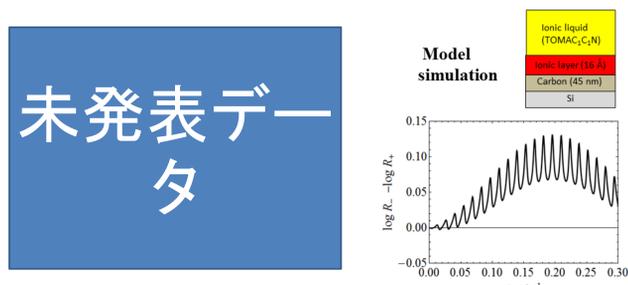


Unfolding process occurs within 1 s after adsorption

### ⑬

### Slow relaxation at an ionic liquid – electrode interface

- A slow relaxation process at the TOMAC1CN/C/Si interface after potential changes has been observed by surface plasmon resonance (SPR).
- Goal: Determine the structural changes during the relaxation.



### ⑭

### Time constant, τ, for dynamics of ions at interface

未発表データ

Slow dynamics of ions with fast structural transition

Asymmetry of t to E step direction

Negative step: 2.0 s slow

Positive step: 15 s ultraslow

### ⑮

### 学会発表・論文発表等

- 基礎原理などを述べた(課題有効となる前に発表した)論文
- (1) "A Simultaneous Multiple Angle-Wavelength Dispersive X-Ray Reflectometer Using a Bent-Twisted Polychromator Crystal", Tadashi Matsushita, Etsuo Arakawa, Wolfgang Voegeli, and Yoshiko F. Yano, Synchrotron Rad. (2013) 20, 80-88.
  - (2) "A method for measuring the specular X-ray reflectivity with millisecond time resolution", Wolfgang Voegeli, Tadashi Matsushita, Etsuo Arakawa, Tetsuro Shirasawa, Toshio Takahashi and Yoshiko F. Yano, Journal of Physics: Conference Series (JPCS) (2013) 425, 092003.
  - (3) "Quick X-Ray Reflectometry in the Simultaneous Multiple Angle-Wavelength Dispersive Mode", E. Arakawa, W. Voegeli, T. Matsushita, Y. F. Yano and T. Hattori, Journal of Physics: Conference Series (JPCS) (2013) 425, 092002.
- 課題有効後に発表した論文
- "Real-time investigation of protein unfolding at an air-water interface at the 1 s time scale", Yoshiko F. Yano, Etsuo Arakawa, Wolfgang Voegeli and Tadashi Matsushita, J. Synchrotron Rad. 20 (2013) 980-002.
- 学会発表
- 2014年日本放射光学会年会・合同シンポジウムポスター発表, 荒川悦雄, フォルツォルツォン, 松下 正, 矢野陽子, 亀沢知夏, 永野裕子, 「厚膜角分散X線反射率測定による水表面に吸着した6Az10-PVA単分子LB膜の紫外光照射及び可視光照射に伴う構造変化の時分割測定」, 1307/4, 2014年11月13日, 立川国際会議場.
  - [2013年真空・表面科学学術講演会(第33回) 表面科学学術講演会・第5回真空に関する連合講演会(2013) 依頼講演] 荒川悦雄, フォルツォルツォン, 松下 正, 矢野陽子, 亀沢知夏, 永野裕子, 「厚膜角分散X線反射率測定による高分子の界面構造」, 28Cpos, 2013年11月28日, 放射光科学国際研究会, 立川国際会議場.
  - [12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures & 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy] ポスター発表, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Matsushita and Y.F. Yano, "Quick X-ray Reflectivity Measurements Using a Laboratory X-ray Source", November 5, 2013, Tsukuba, Japan, SPN-78.
  - 4th International Symposium on Diffraction Structural Biology (ISDB2013), ポスター発表, Yoshiko Yano, Etsuo Arakawa, Wolfgang Voegeli and Tadashi Matsushita, "Real-time investigation of protein unfolding at an air-water interface at the 3-second time scale 26-29 May 2013, Nagoya, Japan.
  - Light and Particle Beams in Material Sciences 2013 (LPMS2013), 口頭発表, E. Arakawa, T. Matsushita, W. Voegeli, Y. F. Yano, S. Nagano and T. Seki, "Time resolved X-ray reflectometry from photoresponsive polymer monolayer Langmuir-Blodgett films under ultraviolet irradiation", Light and Particle Beams in Material Science 2013, August 29-31, 2013, Tsukuba.
  - Light and Particle Beams in Material Sciences 2013 (LPMS2013), ポスター発表, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Matsushita, Y. F. Yano, O. Sakata and Y. Wakabayashi, "Formation of an ionic liquid – gold interface studied by time-resolved X-ray reflectivity", Light and Particle Beams in Material Science 2013, August 29-31, 2013, Tsukuba.
  - J5AP-MRS Joint Symposium 2013 ポスター発表, Yoshiko F. Yano, Etsuo Arakawa, Wolfgang Voegeli, and Tadashi Matsushita, "X-ray reflectivity from liquid surfaces using a simultaneous multiple angle-wavelength dispersive x-ray reflectometer", 2013 joint JSAP-MRS joint symposium in: Exploring the Science of Exposed and Buried Interfaces with Advanced X-ray Techniques, September 16-20, 2013, Doshisha Univ., Kyoto.
  - 日本物理学会ポスター発表, Voegeli Wolfgang, 荒川悦雄, 松下 正, 飯田博, 「イオン液体-水界面における電気二重層形成の構造変化の時分割測定」, 日本物理学会第95年会, 2013年9月13-17日, 立川国際会議場.