

サイズ選別した気相クラスターに対する X 線吸収分光測定 X-ray Absorption Spectroscopy of Size-selected Gas-phase Clusters

早川鉄一郎^{1,*}, 江頭和宏¹, 荒川雅², 伊藤智憲², 猿楽峻², 安東航太², 寺寄亨²

¹株式会社コンボン研究所, 〒272-0001 市川市二俣 717-86

²九州大学, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

Tetsuichiro Hayakawa^{1,*}, Kazuhiro Egashira¹, Masashi Arakawa², Tomonori Ito², Shun Sarugaku²,
Kota Ando² and Akira Terasaki²

¹Genesis Research Institute, Inc., 717-86 Futamata, Ichikawa, 272-0001, Japan

²Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

1 はじめに

酸化セリウムは酸素吸蔵・放出特性を持つことから自動車排ガス浄化触媒の助触媒などに広く利用されている。この酸素吸蔵・放出はセリウムの荷電状態と深く関わっていることが知られている。我々は酸化セリウムの触媒作用の本質的な理解と物質設計の指針作成を目指しており、そのためには活性点近傍のセリウムおよび酸素原子の電子状態を調べる必要がある。こうした観点から我々は、活性点近傍のモデル系として酸化セリウムクラスターを測定対象として、X線吸収分光 (XAS) 測定により電子状態を調べる研究を開始した。

酸素吸蔵・放出をモデル化するため、クラスターはセリウムおよび酸素の原子数を 1 個単位で精密に制御して行う必要があり、クラスターをサイズ選別して真空中に孤立させた気相状態での測定が必須である。そのために試料密度がきわめて希薄になり、これまでは測定が困難だった。

本研究ではイオントラップを用いたクラスター XAS 測定装置を製作し、サイズの小さい酸化セリウムクラスターに対して XAS 測定を行った。

2 実験

サイズ選別クラスターイオンは希薄であるため、X線吸収量は非常に小さくなる。そこでクラスターイオンをイオントラップに蓄積することにより、密度を増すと同時にクラスターイオンと X 線との相互作用時間を長くして、X線吸収の確率を大きくした。また X線吸収係数を X線吸収クラスターの解離により検出する解離イオン収量法を用いて検出感度を高めた。解離イオン収量法は孤立クラスターであることを活かした検出法で、希薄試料における蛍光収量法と同様に、透過法と比較して著しく検出効率を高めることができる。なお X 線と相互作用するクラスターは予めサイズ選別されており、質量分析により解離イオンとの区別は容易である。

製作した実験装置の概要を図 1 に示す。酸化セリウムクラスターイオンはマグネトロンスパッタ・クラスターイオン源で生成し、質量選別器(QMS)でサ

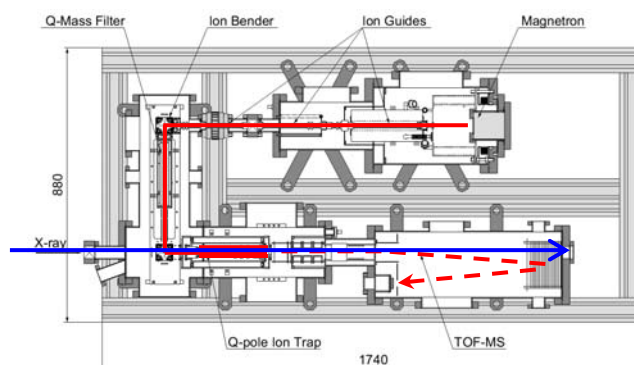


図 1. X線吸収測定装置の概略図。図中の赤線はクラスターイオンの飛行経路、青線はX線光路を表す。

イズ選別した後、X線光軸と合わせた線形四重極イオントラップに導入、蓄積してX線を照射した。測定手順 (図 2) は、(a)サイズ選別酸化セリウムクラスター (=親クラスター) のトラップへの導入と閉じ込め、(b)X線吸収による親クラスターの解離、(c)イオンの引き出しと飛行時間型質量分析による解離イオン収量の測定、となる。X線のエネルギー毎にこの手順を繰り返すことで親クラスターのX線吸収スペクトルを得ることができる。

測定のエネルギー領域はセリウム $M_{4,5}$ 吸収端 (880eV, 900eV) および酸素 K 吸収端 (530eV) 近傍とし、光源として BL-7A を用いた。イオントラップ真空容器は 10^{-3} Pa 程度の低真空であるため、クラスター装置は差動排気チャンバーを介して BL-7A のポートへ接続した。

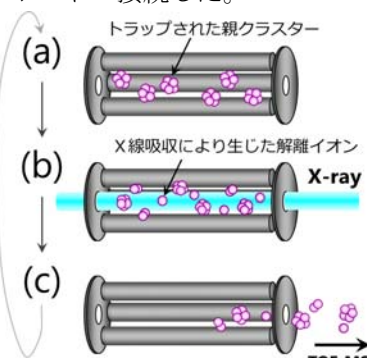


図 2. イオントラップを用いた X 線吸収測定の手順

3 結果および考察

生成したクラスタの質量スペクトルから、 Ce_2O_3^+ および Ce_2O_5^+ が安定種として生成していることが分かり、これらのクラスタに対してセリウム M 吸収端近傍でX線吸収分光測定を行った。X線吸収 (901 eV) による解離生成物の飛行時間スペクトルを図3に示す。解離イオンとして CeO^+ 、 Ce^+ 、 Ce^{2+} 、 Ce^{3+} などが観測された。なお Ar^+ は、クラスタイオン源から流入したバックグラウンドガスのイオン化で生じたものである。

X線吸収スペクトルは、これらの解離イオン収量の総和 (全イオン収量) をX線エネルギーに対してプロットすることで得られた。測定に必要な時間は1スペクトルあたり 10-20 時間程度であった。得られたスペクトルは十分な再現性を示し、長時間の測定でも安定した信号が得られることが確かめられた。

図4に Ce_2O_3^+ および Ce_2O_5^+ のセリウム M 吸収端領域におけるX線吸収スペクトルを示す。スペクトルにはセリウム M_5 および M_4 吸収に対応する明瞭なピークが観測された。 Ce_2O_3^+ と Ce_2O_5^+ のスペクトルには次のような差異が見られる。

- ・ピークエネルギーのシフト
- ・ピーク強度比の変化
- ・サテライトピークの有無

このような差異がセリウムの荷電状態と対応していることはバルクの研究からよく知られている。すなわち、これらX線吸収スペクトルから、 Ce_2O_3^+ 中のセリウム原子がCe(III)に近い荷電状態であるのに対し、 Ce_2O_5^+ ではCe(IV)に近いことが結論できる。

4 まとめ

イオントラップを用いたクラスタ-XAS 測定装置を製作し、解離イオン収量法によりサイズ選別した気相酸化セリウムクラスタのX線吸収分光測定を実現した。セリウム M 吸収端領域で測定したX線吸収スペクトルには明瞭なピークが見られ、クラスタ内原子の荷電状態について考察することが可能となった。

謝辞

製作した装置を持ち込む本研究を開始するにあたり、PFの雨宮健太教授には様々な面でお世話になりました。ここに感謝いたします。

* tetsu1@clusterlab.jp

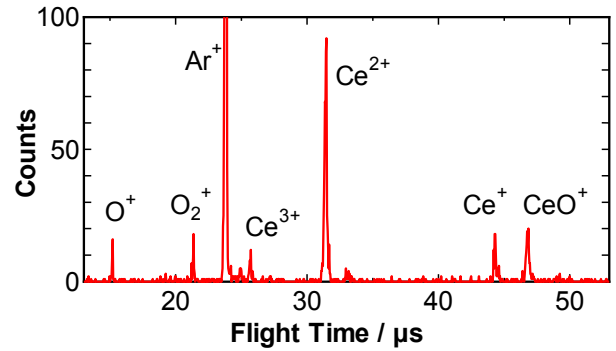


図3. X線(901 eV)吸収による Ce_2O_5^+ の解離スペクトル

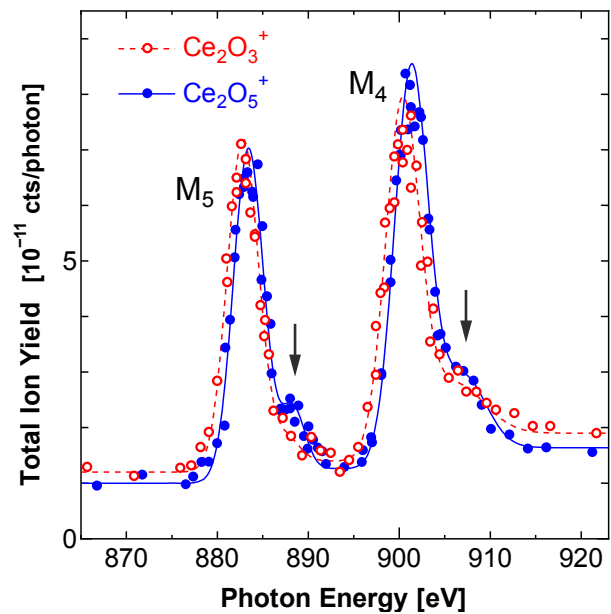


図4. Ce_2O_3^+ 、 Ce_2O_5^+ のセリウム M 吸収端におけるX線吸収スペクトル。図中の矢印はサテライトピークを示す。