

# サイズ選別した気相クラスターのX線吸収分光

早川 鉄一郎

コンポン研究所 東東京研究室

クラスターはそのサイズ（構成原子数）によって物性や反応性が著しく変化するという特徴（サイズ依存性）を示し、新たな材料としての期待や凝縮系の局所構造のモデル系として重要な研究対象となっている。これまでクラスターの物性や反応性のサイズ依存性を調べるために、サイズ選別した孤立クラスターに対して様々な測定が行われてきた。内殻分光は元素選択性という強力な特長を持つ一方で吸収断面積が小さく、試料密度が希薄となるサイズ選別クラスターに対する測定は長らく困難であった。こうした困難は、近年発展したイオントラップ技術と解離イオン収量法による高感度検出を組み合わせることにより克服され、サイズ選別クラスターに対してX線吸収分光測定が可能となった。測定をしているグループは世界的にも多くはないが、現在では磁気円二色性(XMCD)測定も実現されており、磁性体クラスターなどに対する研究がおこなわれている。

これに対して我々はクラスターを触媒の活性サイトのモデル系と捉え、酸化セリウムクラスターおよび金属添加酸化セリウムクラスターを対象として研究を行っている。酸化セリウムは酸素吸蔵・放出特性を持ち、触媒担体などに利用されている。酸化セリウム表面は担持された触媒金属との相互作用により、酸素吸蔵・放出特性などが変化していることが考えられる。我々はX線吸収分光測定を用いてクラスター内の各元素の荷電状態を調べることで、酸素貯蔵性の理解・制御を目指している。

測定は主に Photon Factory の BL-7A を用いて、セリウムM吸収端および酸素K吸収端領域で行った。装置の概略図を図1に、解離イオン収量の測定手順を図2に示す。クラスターイオンはマグネトロンで生成、四重極質量フィルターでサイズ選別し、線形四重極RFイオントラップに蓄積してX線を照射した。約1秒間の照射の後、トラップからイオンを引き出して、飛行時間型質量分析計でX線吸収による解離イオンを分析した。X線吸収スペクトルは解離イオン(主に  $Ce^{2+}$ ,  $Ce^{+}$ ,  $CeO^{+}$ )収量のX線エネルギー依存性を取ることで得られる。

$Ce_3O_n^{+}$  ( $n=4-7$ )の酸素K吸収端におけるスペクトルを測定したところ、 $n=5-7$ のスペクトルには  $Ce_3O_4^{+}$ には見られないピークが見られた。クラスターの幾何構造との比較から、このピークはクラスター表面部に付加した反応性の高い酸素原子と対応していると考えられる。このようにX線吸収分光により、酸化セリウムの活性サイトにおける酸素原子の状態を調べることができる。

本測定は信号強度が微小であるためX線の強度が非常に重要である。我々は本年度から共同利用できるようになった BL-2B を用いた測定を開始した。BL-2B はアンジュレータ光源であり、偏向電磁石を光源とする BL-7A に比べて数十倍のX線強度が得られる。予備的な測定では、これまでの10-20%の測定時間で高品質のスペクトルが得られており、光源の重要性を裏付ける結果となっている。

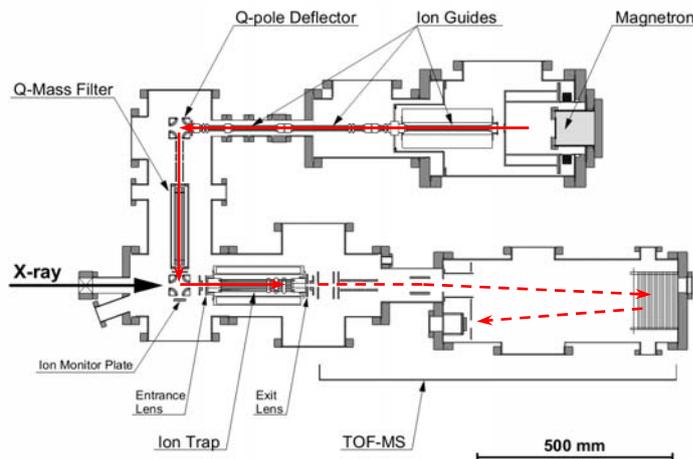


図1. クラスターのX線吸収分光測定装置

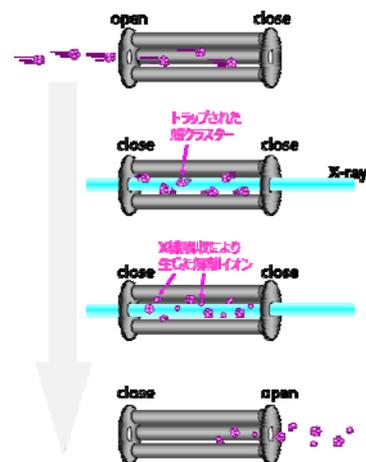


図2. イオントラップを用いた解離イオン収量測定手順