

アンジュレーター光による dispersive NEXAFS 法の高度化

慶應大学大学院理工学研究科 小宇佐友香, 近藤 寛

1. はじめに

現在、私たちのグループは波長分散光を用いて NEXAFS スペクトルを高速で測定する dispersive NEXAFS 法の高度化とその応用に取り組んでいる。この高度化には BL-16A の高輝度アンジュレーター光が必要不可欠なものになっている。今回はこの dispersive NEXAFS 法の高度化、さらにこの手法を用いた最近の実験について述べたいと思う。

2. dispersive NEXAFS 法の高度化

dispersive NEXAFS 法 [1] は Auger 電子収量の NEXAFS スペクトルを高速で測定できる手法である。この手法では通常の NEXAFS 測定のように単色光を掃引してスペクトルを得るのではなく、ある幅の波長分散 X 線を照射して、出てくる Auger 電子を位置敏感な検出器で一度に測定することによってスペクトルの取得時間を短縮している。

従来、この手法を行ってきた BL-7A は、偏向電磁石ビームラインとしては世界でもトップクラスの大フラックスビームを供給するビームラインであるが、それでも S/N との兼ね合いで、定量的な解析が可能なスペクトルを取得するには最速でも数秒程度の積算が必要であった。しかし BL-16A では、アンジュレーター光の利用によってビデオレート (33 ms で 1 スペクトル) で測定が可能となった。これは、アンジュレーター光におけるフラックスの増加とビーム径の縮小による効率の良い放出電子の取り込みと共に、電子エネルギー分析器の MCP 蛍光スクリーン電子像のライン積分値をリアルタイムで記録する高速測定システムによるものである。

そもそもこの dispersive NEXAFS 法を使った実験は、先に述べたように BL-7A で行われており、そのときは最速で 1 スペクトル当たり数秒程度、典型的には 10 秒から 30 秒程度のデータ取得時間を要していたが、これは MaxLAB などの第三世代放射光施設のアンジュレーター光を用いた高速 XPS 測定とほぼ同じ時間であった。従って、BL-16A におけるアンジュレーター光を用いて dispersive NEXAFS 法を行えば、さらに高速での測定ができるようになり、これまでは難しかった高温での反応追跡、あるいは表面での滞在時間が比較的長い中間体の検出が直接表面をモニターしながら可能になるだろうという狙いがあった。

3. dispersive NEXAFS 法を用いた Pt(111) 上の CO 酸化反応の研究

実際に行った実験は良く知られている系として Pt(111) 上の CO 酸化反応をとりあげた。この実験は初めに原子状酸素を Pt 表面に吸着させ、CO を流すことによって減少し

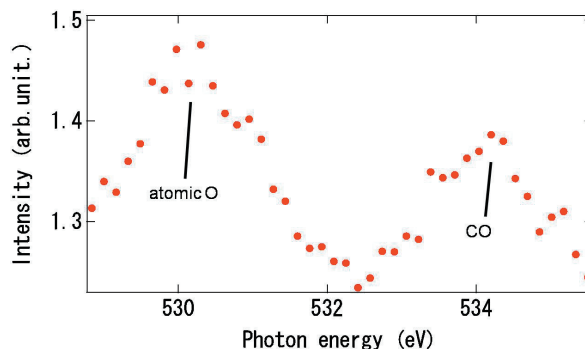


Figure 1 O-K NEXAFS spectra obtained by 33 ms accumulation.

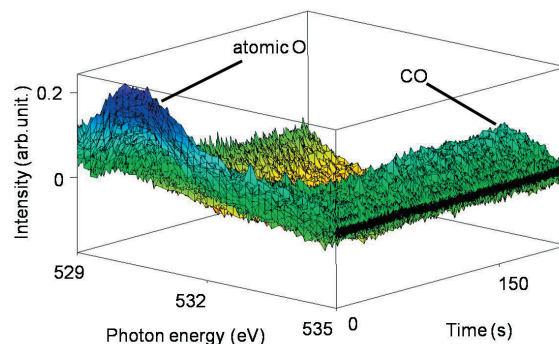


Figure 2 O-K NEXAFS spectra measured by the dispersive mode during the titration of an O overlayer with CO on Pt(111) ($T = 400 \text{ K}$, $P_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$).

ていく原子状酸素と吸着してくる CO をモニターする。この系についての実験は以前に BL-7A でも行われており、その時はスペクトルを得る測定時間の関係から室温以下での反応追跡が中心になっていた [2]。今回、BL-16A を使った実験では数十ミリ秒で 1 スペクトルの測定が行えることから 500 K 程度までの反応追跡が可能となった。Fig. 1 に 33 ms で得た NEXAFS スペクトル、Fig. 2 に反応温度 400 K で測定した NEXAFS の時間変化の結果を示す。この結果から Fig. 3 で示すような原子状酸素と CO の表面被覆率を見積もることができ、この原子状酸素の被覆率変化から反応速度を得た。このような測定を 300-500 K まで 50 K ごとに行った結果、今回の実験では低被覆率での活性化エネルギーが 1 eV であるということが求められた。これは、この温度領域において、表面分光によるキネティクス直接観測によって得られた初めての値であると考えているが、第一原理計算によって得られた希薄極限の活性化エネルギー [3] と良い一致を示している。これまで、この系に対しては、分子線を用いて生成物の分圧測定を行うことによっても活性化エネルギーが求められてきたが、論文によ

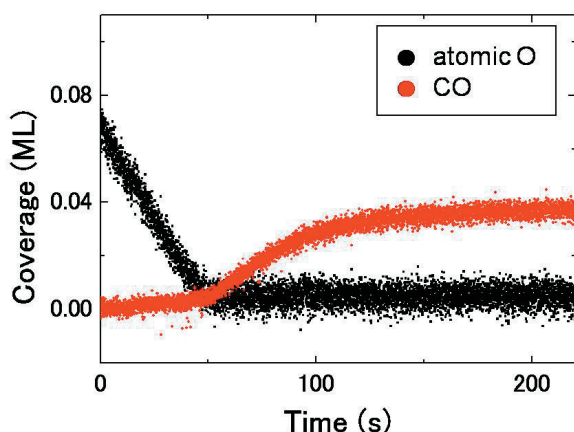


Figure 3 Time evolution of the coverages of O and CO observed by dispersive NEXAFS spectroscopy at T = 400 K.

って大きなばらつきがある。このことは表面の吸着状態が異なるためと考えられるが、今回のように表面を直接観測しながら反応を解析することは、表面状態をきちんと把握できるという点で優れている。

4. 実験でのあれこれ

このように表面分光法を用いて高速で反応解析を行えるということが確認できたが、このような結果を得るまでには、実験につきものの山やら谷やらが存在した。まず、BL-16Aの実験ではアナライザーでの検出の関係から、波長分散光の分散方向を縦から横に変えてサンプルに照射する必要がある。そのため分散回転ミラーを測定チェンバーに取り付けて用いているが、このミラーの調整がなかなか技術を要してとても難しい。毎回この調節にはビームライン担当者の雨宮先生にお世話になっている。

次にこの系では測定範囲 (O-K edge) を決定するために、あらかじめ $\text{CO}\pi^*$ への遷移ピークが強く検出される CO ピークから探すが、ここにも問題が存在した。Pt 表面に CO を飽和吸着させてピーク探しを開始したが、いくら探してもピークが存在するであろうエネルギー範囲にピークは見つからず、XPS を測定したところ CO のピークが消えていた。もしや、ということでもう一度 CO を吸着させて XPS を測定し、吸着を確認してから光を照射したまま数分間放置して再度 XPS 測定したところ、ピークが明らかに減っていた。そして、存在していなかったはずの原子状炭素のピークが現れていた。さすがアンジュレーター光である。CO が解離していた。CO が解離してしまうのはさすがに実験にならないので、泣く泣くアンジュレーターのレゾナンス条件からずらし、強度を 1 割程度まで落として dispersive NEXAFS の測定を行うこととなった。それでも 33 ms での測定結果は得られたので、やはりその強度は強かった。

また、33 ms で 1 スペクトルというのは高速測定という点では良いことだが、得られるデータは膨大な量になる。例えばちょっと 5 分測定してみると、得られるスペクトルは約 1 万スペクトルになる。実際に実験で得た生データは

清浄表面に対するデータで割って規格化しないとどのようなデータが得られたのかよくわからない。この 1 万枚のスペクトルのデータ処理には、通常の PC で 3 時間ほどかかってしまう。このように高速で測定できる実験ではすぐに次の測定に進めてしまえるところが嬉しいやら悲しいやらというところで、次の実験に進む前に測定したデータの確認作業が追いつかなくてはならないので、効率的なデータ処理を行うことが必要となってくる。

ここまでは実験を行う上での苦勞を少し紹介したが、BL-16A を使用させてもらって良い点は多々あった。もちろんアンジュレーター光の性能もそうだが、他にもアンジュレーターのパラメーター変更が簡単であったということ、またブランチの切り替えが行えるので、ベーク中など光を使わない時はもう一方のグループに使用してもらうことができるので貴重なビームタイムをお互い無駄にしないで済むという点がある。

5. おわりに

BL-16A を使って高度化された dispersive NEXAFS 法の現状を紹介した。BL-16A を使用していく上での今後の展望として、今回の実験で用いた系では CO が解離してしまったため強度を落として実験を行ったが、そのようなことが起こらない系でもっと強い強度で測定が行えて、更に、S/N 比が良いデータが得られるはずである。また、分散光を照射するときのエネルギー幅は現在の出射スリットの最大開口幅で制限を受けているが、シャットダウン中にこれを大幅に広げてもらったので、プレエッジ・ポストエッジを含めた広いエネルギー領域の測定が可能になる。さらに、偏光スイッチングが可能となれば、反応中の表面種の偏光依存性を測定できるようになるので、中間体を含めた反応種の配向情報が得られるのではないかと期待している。

謝辞

この実験は BL-16A ビームライン担当者の雨宮健太先生と共同で行いました。この実験に必要な分散回転ミラーの作成、ビームの最適化、高速測定システムの作成を初め実験のあらゆる面でお世話になりました。また、研究室の阿部仁博士と学生の皆さんにも実験を手伝っていただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 太田俊明, 雨宮健太, 近藤寛: 放射光 **16** 巻 1 号 34 (2003).
- [2] I. Nakai, H. Kondoh, K. Amemiya, M. Nagasaka, A. Nambu, T. Shimada and T. Ohta: *J. Chem. Phys.* **121**, 5035 (2004).
- [3] A. Alavi et al, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3650 (1998).