

PTRF-XAFS 法による酸化物上金属ナノ構造の三次元可視化と触媒インフォマティクスへの挑戦

高草木達

北海道大学触媒科学研究所

X線吸収微細構造 (XAFS) は、回折法等の適用が困難な長距離秩序を持たない系から、吸収原子の対称性や電子状態 (XANES)、結合距離や配位数に関する情報 (EXAFS) が得られるため、物質構造解析に広く用いられている。EXAFS に関して、通常は一次元構造情報しか得られないため、結合の方向や配向に関する情報が得られない。すなわち、例えば、金属の周りに 4 つの原子が配位しているとの結果が得られた場合に、それが平面四角形型なのか、正四面体型なのか等はわからない。

一方、配向試料を用いた場合には、EXAFS 振動 $\chi(k)$ は、以下のような偏光依存性を持つ。

$$\chi(k) = 3 \sum_i \cos^2 \theta_i \cdot \chi_i(k) \quad (\text{K および L1 吸収端}) \quad (1)$$

$$\chi(k) = \sum_i (0.7 + 0.9 \cos^2 \theta_i) \cdot \chi_i(k) \quad (\text{L2 および L3 吸収端}) \quad (2)$$

ここで、 θ_i は結合と偏光方向のなす角度、 $\chi_i(k)$ は i 番目の結合に対応する EXAFS 振動である。放射光 X 線は直線偏光しており、単結晶等の方位の定まった基板を用いた場合、偏光方向に対して基板の方位を変化させて測定を行うことで、上式(1)または(2)に従い、基板上金属種の結合方向や配向に関する情報 (三次元構造情報) を得ることができる (Fig. 1)。しかし、基板上金属種の偏光 EXAFS 測定における困難な点は、吸収原子の濃度が極めて低いことである ($10^{13} \sim 10^{14}$ atoms/cm²)。我々は、多素子の半導体検出器 (SSD) やシリコンドリフト検出器 (SDD) を用い、吸収原子由来の蛍光 X 線のみを高感度検出することで、この問題に対処している (蛍光法)。さらに、X 線を基板表面で全反射させて X 線のバルクへの侵入を防ぎ、表面感性を上げる全反射法を採用することで、高い S/B 比の測定を可能にしている。以上、“偏光”、“蛍光”、“全反射”の 3 つの特徴を持つことから、本手法は XANES も含め偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS) 法と呼ばれる。^[1]

我々はこれまで本手法を用いて、酸化物単結晶上の種々の金属ナノ構造の三次元構造解析 (三次元可視化) を行ってきた。酸化物上の金属ナノ構造は、担持金属触媒、ガスセンサー、電子・磁気デバイスなど様々な分野におけるキーコンポーネントであり、その三次元構造と機能との相関の解明は、材料の更なる高性能化に不可欠と考えられる。講演では、酸化物上における金属のサブナノサイズ制御を目指した、分子修飾 TiO₂(110) 単結晶表面での金属単原子分散に関する結果を紹介する。^[2-5] また、近年注目を集めているマテリアルズ・インフォマティクスを、触媒材料へと適用した試みについても紹介する。^[6, 7]

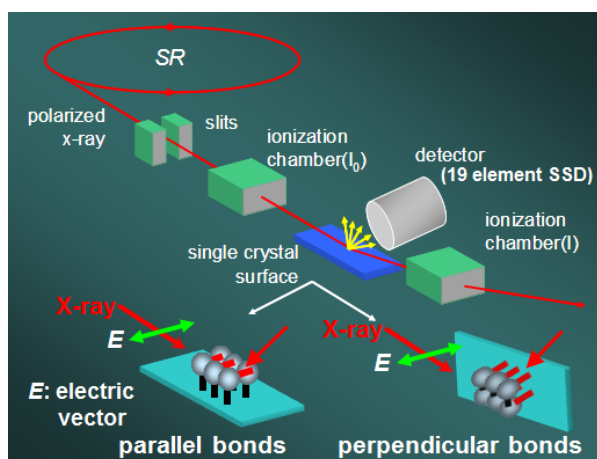


Fig.1 偏光全反射蛍光 XAFS 測定のセットアップ

- [1] S. Takakusagi et al., Top. Catal. 56, 1477-1487 (2013).
- [2] 高草木達, 朝倉清高, 表面と真空 Vol. 61, No. 5, 309-314 (2018).
- [3] S. Takakusagi et al., J. Phys. Chem. C 120, 15785-15799 (2016).
- [4] S. Takakusagi et al., Phys. Chem. Chem. Chem. 15, 14080-14088 (2013).
- [5] K. Asakura, S. Takakusagi et al., Faraday Discuss. 162, 165-177 (2013).
- [6] T. Toyao et al., J. Phys. Chem. C 122, 8315-8326 (2018).
- [7] I. Takigawa et al., RSC Adv. 6, 52587-52595 (2016).