

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620110

研究課題名(和文)多原子X線共鳴ラマンの実証

研究課題名(英文)MultiAtom X-ray Resonance Raman

研究代表者

朝倉 清高 (Asakura, Kiytoaka)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号：60175164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、表面金属の吸収端に共鳴させたX線を用いて、表面金属と結合した軽元素吸着種の周辺構造を選択的に観測できる手法として、多原子X線共鳴ラマン分光法を提案し、これを実証することを目的に実験を行う。本研究はX線自由電子レーザーなどの次世代高輝度X線を用いた新しい分光法につながるものとして期待される。TaNのTaL3吸収端に共鳴させ、NのRaman光を測定したところ、はっきりしたNの吸収を観測することができたが、同条件で、TaL3吸収端より低いエネルギーでRamanを測定したところ、ほとんどRaman信号を得ることができなかった。共鳴させることで数百倍の増強効果があったことを世界で初めて実証した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this work is to obtain Raman signal of low Z element using the resonance of metal absorption to which the low Z element is coordinated. We have tuned Ta L3 edge absorption peak of TaN compound. We found strong Raman signal. On the other hand, we have little raman signal of N when the excited X-ray is tuned to the energy less than absorption edge corresponding to non-resonant conditions. Thus we concluded Ta absorbed energy was transferred to N and N K-edge electron excited accompanied by the radiation similar to Radiative Auger process and Multi Atom Resonant Photo Emission(MARPE). This finding is the first and never reported before. The work has clearly demonstrated to open a new in situ spectroscopy for Low Z element and also bond-specific spectroscopy. The new technique is coined to MARXR (Multiatom resonant X-ray Raman)

研究分野：Surface Science

キーワード：MARX-R XAFS Raman Low Z in situ

1. 研究開始当初の背景

固体表面の触媒作用は、表面において物質の吸着、拡散、反応、脱離のプロセスをへて進行するものと考えられ、ナノ粒子表面についての吸着種の構造を直接調べることが重要である。XAFS (X-ray absorption fine structure) 法はナノ粒子触媒の解析に重要な役割を果たしている (K.Asakura, Catal.Survey.Asia,7,177,2003)。吸着種は軽元素であるため、軟 X 線領域の XAFS 法を用いることが必要になる。(Asakura et al., Jpn.J.Appl.Phys.32-2,368,1993;Phys.B 208&209,465,1995) 軟 X 線領域の XAFS には、克服すべき難問が 2 つ存在する。ひとつは、軟 X 線を用いることから、ガス共存下の in situ 測定が難しいと考えられていることである。もうひとつは、いくつかの化学種が共存しているときに、実際にナノ粒子と結合しているもののみを選択的に測定できないことである。

本申請のアイデアの元になった技術は、MARPE(Multi Atom Resonance Photoemission; 多原子共鳴光電子放出)法と X 線ラマン分光法である。MARPE 法は、隣接する二つの原子 (A と B) の間で、A 原子で X 線が吸収されると B 原子の光電子放出強度が増大する現象である。(A.Kay, Science, 281,679(1998).) また X 線ラマンは、原子中の電子遷移分だけシフトしたエネルギーの X 線が散乱される現象で、硬 X 線を用いて軽元素の XAFS 信号を得ることができる手法である (H. Hayashi, Y. Udagawa, ら Chemical applications of synchrotron radiation, T.-K. Sham, Editor, River Edge, 850,(2002).) この両者を組み合わせることで、多原子 X 線共鳴ラマンを実現し、XAFS 信号から原子 A に結合した原子 B の局所構造情報を選択的に得ることを目標とする。すなわち、表面原子 A の吸収端に励起 X 線の波長を合わせ、B の電子遷移分シフトしたラマン散乱の強度を測定する。MARPE 現象と同様な増強効果が期待される。しかし、この多原子 X 線共鳴ラマン散乱が起こること自体まだ確認されていない。

2. 研究の目的

本研究では、多原子 X 線共鳴ラマン散乱 (MARXR) を実証し、この手法を金属表面に吸着した吸着種の構造解析に応用することで、新しい表面分光法として確立することを目的とする。同時に我が国にできなかった XFEL を用いた新しい分光法を開発する。

3. 研究の方法

波長可変の放射光源により、共鳴、非共鳴の各エネルギーを用いて、励起し、発光を分光器で測定し、発光スペクトルを測定する。サンプルとしては、TaN を用いる。また、XFEL の性能を調べるため XFEL を用い

た超高速蛍光分光の実験を行った。

4. 研究成果

(1) **X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いた蛍光 X 線吸収微細構造 (FXAFS) 測定の可能性の検討**

MARXR 法では、XFEL を光源とする。MARXR 法を検討する中で、MARXR 法の基礎となる FXAFS が XFEL を光源として測定可能であるかを検証することが第 1 段階として必要であることが分かった。そこで、まず FXAFS の可能性を WO<sub>3</sub> を懸濁した溶液に入れ、溶液を循環させながら、測定を行った。様々な試行錯誤の結果、FXAFS を測定できることが分かった。さらに、1ps の高時間分解能を達成することもわかり、MARXR 法可能性の第 1 歩を築いた。(図 1 参照)

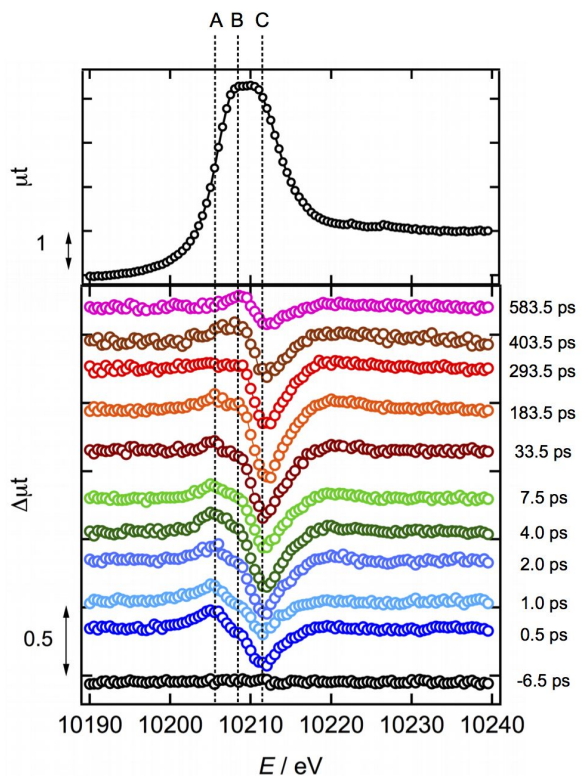


図 1 WO<sub>3</sub> の超高速 XAFS 測定結果 500 fs という超高速で電子状態の変化を簡素来することに成功 (固体試料では世界初の結果)

2) **MARXR プロセスの理論的検討**

千葉大学の藤川高志教授、レンヌ大学畑田圭介博士と議論し、MARXR 法が基本としている MARPE 法では、中心対称性では信号が出ないことが分かった。当初計画していた Pt(CO)<sub>6</sub> ではなく、別の物質を検討することになった。さらに MARPE 理論にしたがっているとすると、理論的には観測にかならないほど弱いはずという報告を受けた。

3) **MARXR の観測**

理論的にかなり難しいということであったため、XFEL での実験の前に、電気通信大学の岩澤康裕教授、宇留賀朋也教授と相談し、

Spring8で最新のビームラインでの測定をすることに許可を頂き、予備実験を行った。その結果、TaNのTaL3吸収端に共鳴させ、NのRaman光を測定したところ、はっきりしたNの吸収を観測することができたが、同条件で、TaL3吸収端より低いエネルギーでRamanを測定したところ、ほとんどRaman信号を得ることができなかった。(図2に実験配置図、図3、4に結果を示した。)共鳴させることで数百倍の増強効果があったことを世界で初めて実証した。

今後Ta N3 edgeとの干渉について検証を進めると共に、理論解析を進める予定である。また、他の元素によるMARXRも確認し、さらに触媒反応のin-situ測定を行い、新たな分光法として確立する。

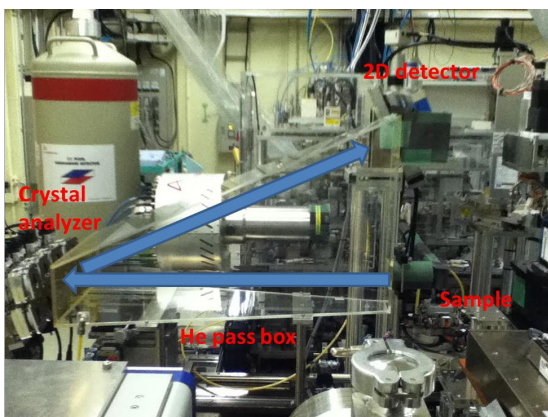


図2 MARXRの実験セットアップ

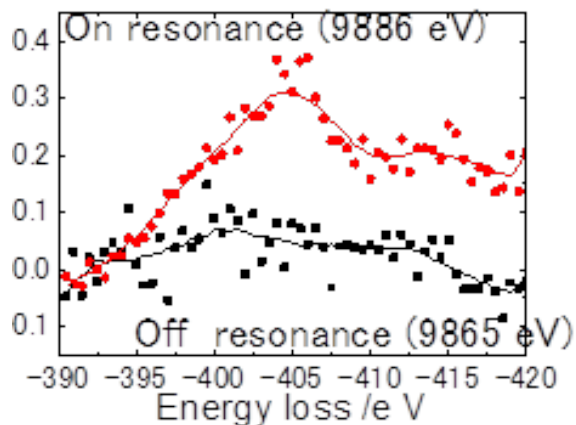


図3 MARXR (Multi atom resonance X-ray Raman)のスペクトル。

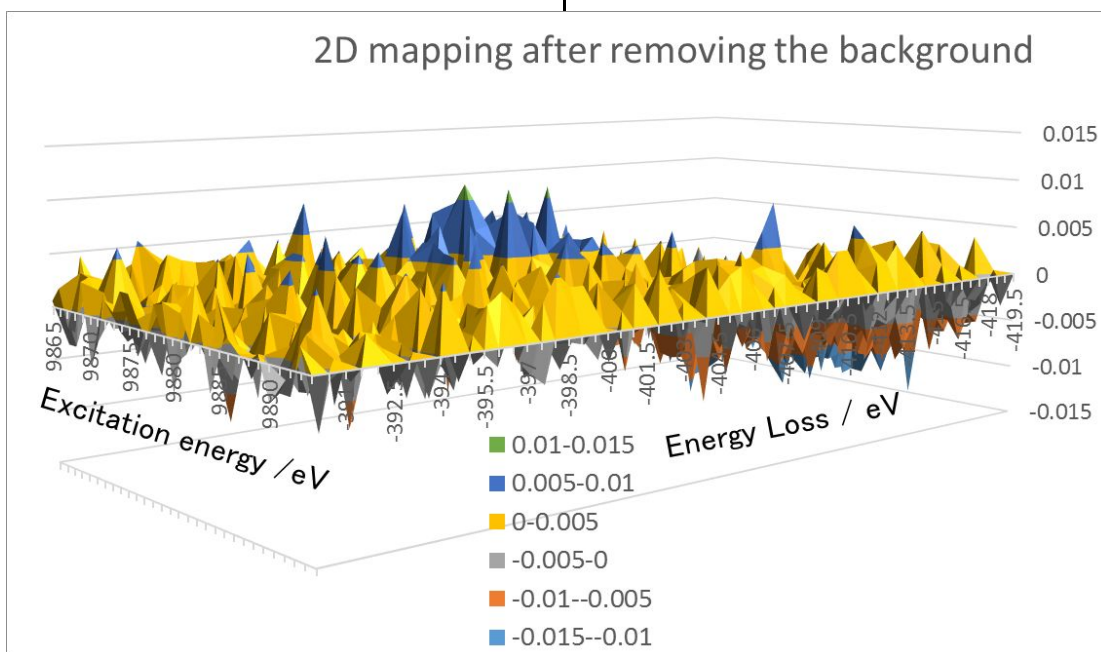


図4 MARXRの2Dmapping.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. H. Uehara, Y. Uemura, T. Ogawa, K. Kono, R. Ueno, Y. Niwa, H. Nitani, H. Abe, S. Takakusagi, M. Nomura, Y. Iwasawa and K. Asakura, In situ back-side illumination fluorescence XAFS (BI-FXAFS) studies on platinum nanoparticles deposited on a HOPG surface as a model fuel cell: a new approach to the Pt-HOPG electrode/electrolyte interface. Phys. Chem. Chem. Phys. 16,13748-13754(2014). DOI: 10.1039/C4CP00265B

2. Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichianagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusa, Y. Yokoyama, B. Ohtani and K. Asakura, Dynamics of photoelectrons and structural changes of tungsten trioxide observed by femtosecond transient XAFS. Angew. Chem. Int. Ed. 55,1364-1367(2015). DOI: 10.1002/anie.201509252 Open access paper.

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 上村洋平, 城戸大貴, 脇坂祐輝, 上原広充, 大場惟史, 丹羽尉博, 野澤俊介, 佐藤篤志, 一柳光平, 深谷亮, 足立伸一, 片山哲夫, 矢橋牧名, 高草木達, 大谷文章, 横山利彦, 朝倉清高, ピコ秒及びフェムト秒 XAFS による酸化タンゲステンの光励起状態のダイナミクス観測, 日本化学会第 95 春季年会(2015)2015年3月26日(木)~29日(日), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2015年3月26日, 2015 2015; pp 1H3-15\*.

2. Kido, D., Uemura, Y., Wakisaka, Y., Niwa, Y., Uehara, H., Ohba, T., Nozawa, S., Ichianagi, K., Hukaya, R., Sato, T., Adachi, S., Yokoyama, T., Ohtani, B., Ariga, H., S. Takakusagi and Asakura, K., Study of the structure change of WO<sub>3</sub> in photoexcited state using picosecond W L1-edge XANES, Pacificchem 2015, Honolulu, 2015 Dec 14.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/%CC%83q16691/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者 朝倉清高

(Kiyotaka Asakura)

北海道大学触媒科学研究所 教授

研究者番号: 60175164