

イオントラップに蓄積した 酸化セリウムクラスター($\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$) のX線吸収分光

(コンボン研^a, 九大院理^b, 豊田工大^c)

○早川鉄一郎^a・荒川雅^b・猿楽峻^b・安東航太^b・飛田健一朗^b・寺寄亨^{b,c}

X-ray Absorption Spectroscopy of Cerium Oxide Clusters ($\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$) in an Ion Trap
(Genesis Res. Inst. Inc.^a, Kyushu Univ.^b, Toyota Tech. Inst.^c) Tetsuichiro Hayakawa^a,
Masashi Arakawa^b, Shun Sarugaku^b, Kota Ando^b, Kenichiro Tobita^b, Akira Terasaki^{b,c}

X-ray absorption spectroscopy was carried out for size-selected cerium oxide clusters ($\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$) as model systems of active sites of ceria catalysts. X-ray absorption spectra in Ce M-edge region consisted of two prominent peaks corresponding to Ce M_{5-} and M_{4-} "white lines". The local charge state of Ce atoms was probed via spectral shift, which was dependent on the number of oxygen atoms in the clusters. Electronic and geometric structures of the clusters will be discussed on the basis of both Ce M-edge and O K-edge spectra.

X線吸収分光は元素選択性という特長を持ち、多元素からなる分子やクラスター、バルクに対して元素ごとの電子状態や幾何構造に関する知見を得ることができる。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材料で、バルクにおいては酸素吸蔵・放出とセリウムの電荷状態が対応していることが知られている。我々は局所モデル系としてサイズ選別酸化セリウムクラスターを取り上げ、X線

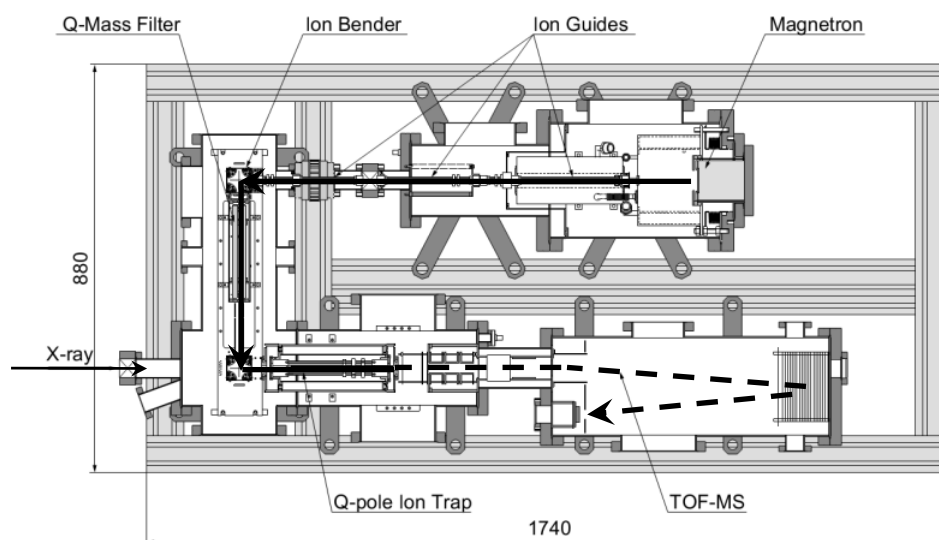


図 1. X線吸収測定装置の概略図。図中の太線はクラスターイオンの飛行経路を表す。

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により、酸素貯蔵性の理解・制御を目指している。

試料密度が極めて希薄な気相クラスターに対して断面積の小さい内殻吸収を測定するため、信号強度は微弱である。本実験では、(1)サイズ選別クラスターイオンをイオントラップに蓄積して長時間のX線照射を可能にするとともに、(2)X線吸収の検出を解離イオン収量法により高感度に行うことで測定を可能にした。装置の概略図を図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、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収量のX線エネルギー依存性を取ることで得られる。測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 Photon Factory の BL-7A で行った。

測定は $Ce_3O_n^+$ ($n=4-7$) に対して、セリウム M 吸収端と酸素 K 吸収端付近のエネルギー領域で行った。X線吸収後に生じる解離生成物としては CeO^+ 、 Ce^+ 、 Ce^{2+} が観測された。これらのイオンは内殻励起クラスターがオーグメント過程を繰り返して多価イオンクラスターとなり、その解離

によって生じたものと考えられる。得られたX線吸収スペクトルにはセリウム M_4 、 M_5 および酸素 K 吸収によるピークが見られた。セリウム M 吸収端におけるX線吸収スペクトルを図2に示す。X線吸収スペクトルにはセリウム M_5 、 M_4 吸収によるピークが見られる。これらのピークは酸素数の増加と共に高エネルギー側にシフトしており、Ce 原子の電荷が増加していることを示している。このようなピークエネルギーの変化に加え、 M_5 と M_4 ピークの強度比や、ピークの高エネルギー側に見られるサテライトの強度なども、酸素数の増加と共に Ce 原子の価数が大きくなっていることを示している。講演では酸素 K 吸収端スペクトルについても示し、これらのクラスターにおける各原子の荷電状態や幾何構造について議論を行う予定である。

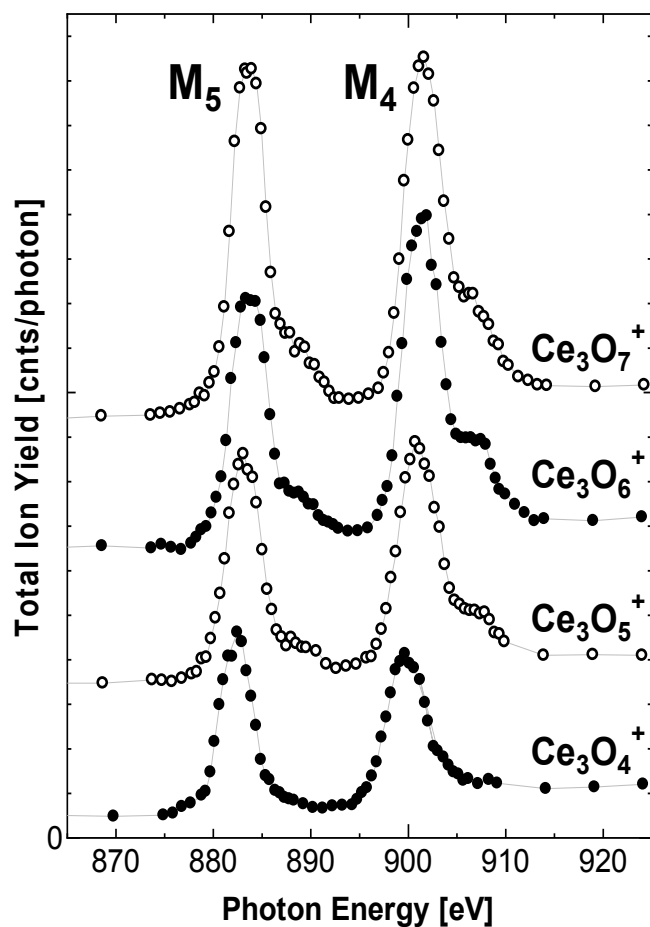


図2. セリウム M 吸収端領域における $Ce_3O_n^+$ ($n=4-7$) の X 線吸収スペクトル。