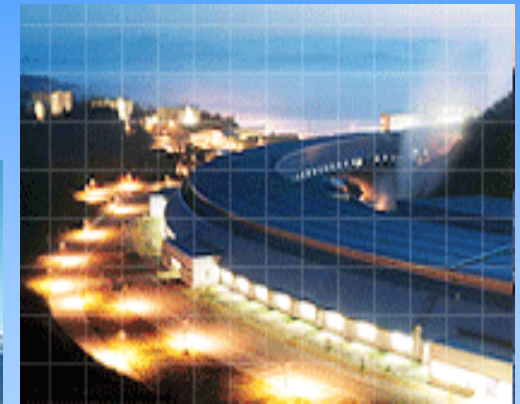
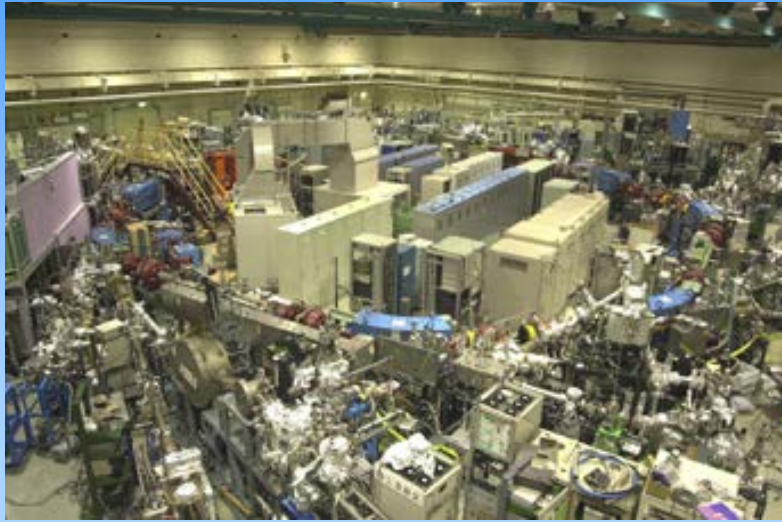


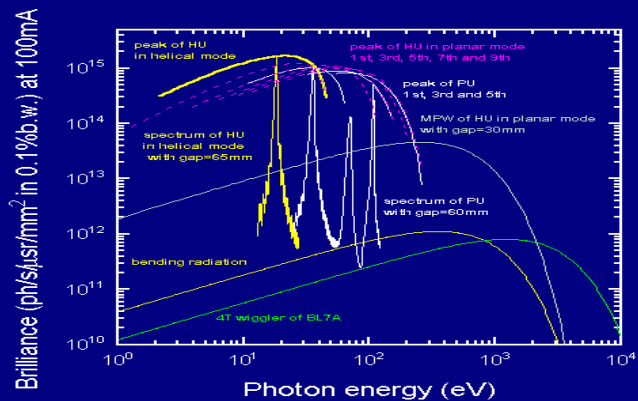
# 放射光を利用した機能性材料のキャラクタリゼーション

名古屋大学 エコトピア科学研究所 吉田朋子



19 April '95 by S. K.

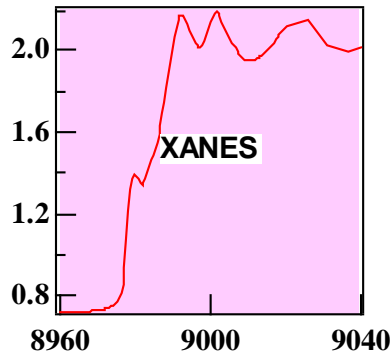
Brilliance distribution from several devices of the UVSOR 0.75GeV storage ring



HU: helical undulator ( $\lambda_u=110\text{mm}$ ) of BL5A  
PU: planar undulator ( $\lambda_u=80\text{mm}$ ) of BL3A  
MPW: multipole wiggler operation ( $K=9$ )



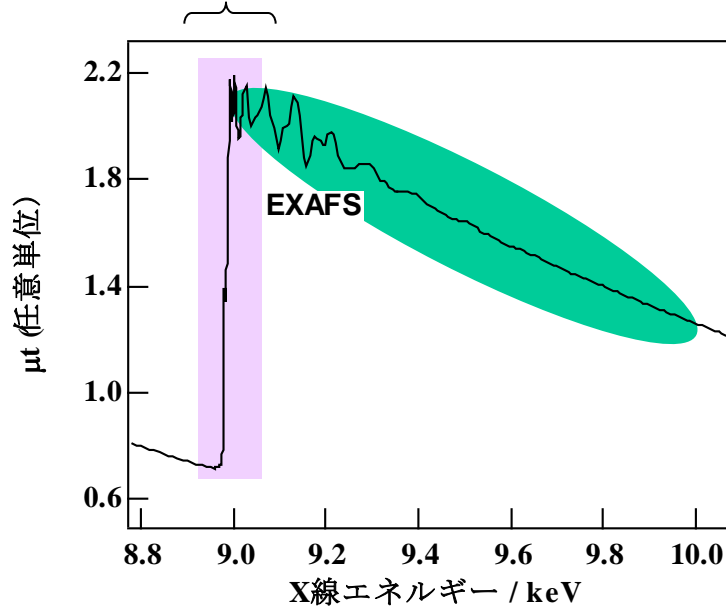
# X線吸収スペクトル(XAFS)



## XANESとEXAFS

### XANES:

X-ray Absorption Near Edge Structure  
X線吸収端近傍構造



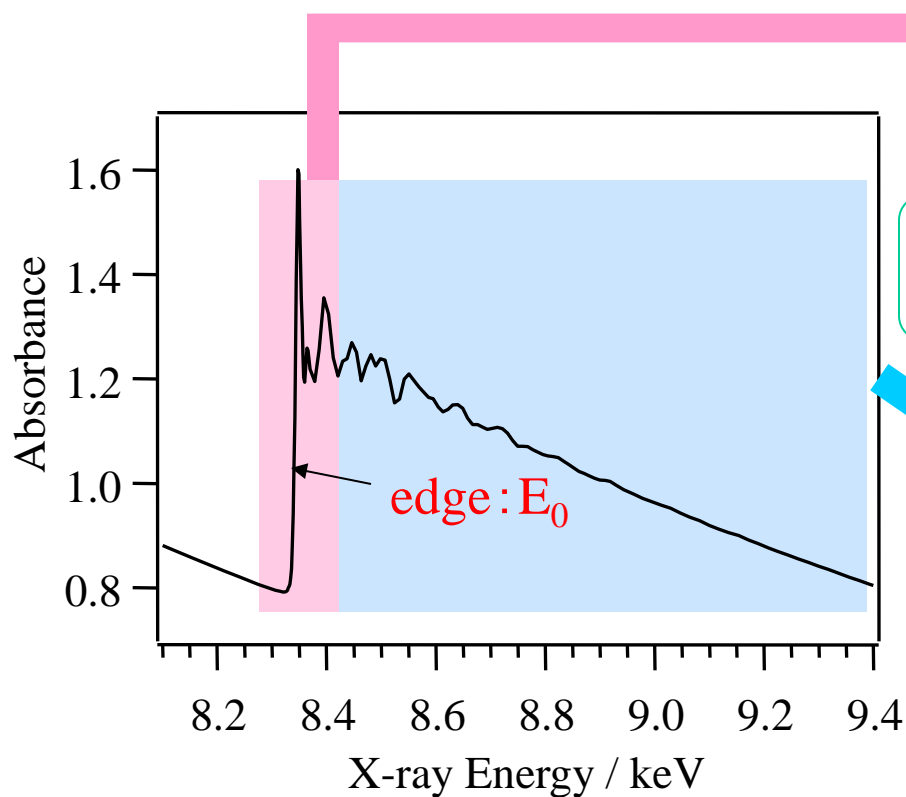
### EXAFS:

Extended X-ray Absorption Fine Structure  
広域X線吸収微細構造

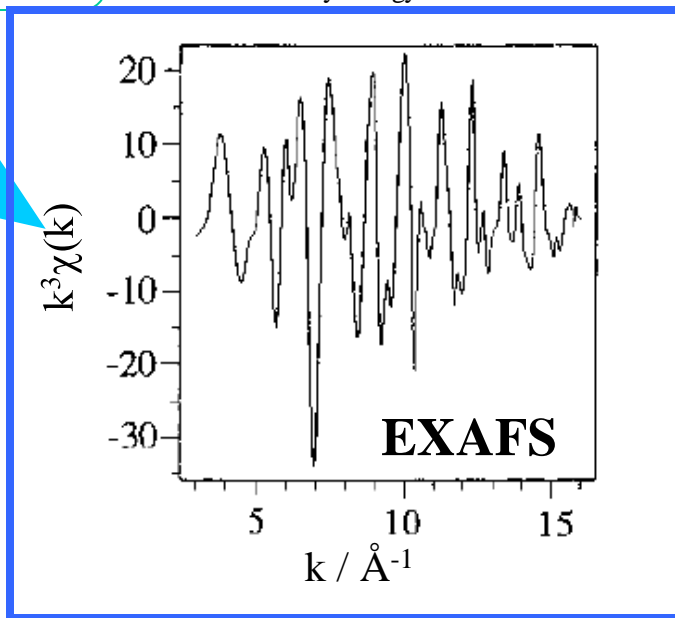
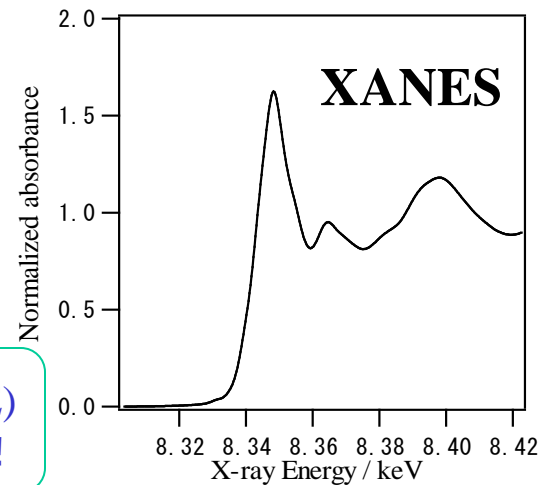
対象原子の内殻電子イオン化エネルギーに相当するX線を入射させる  
→ 原子によるX線の共鳴吸収が起こり、内殻電子の励起が起こる

Cuの1s電子の励起 → Cu K殻吸収端(Cu K-edge)スペクトル

# X-ray Absorption Fine Structure

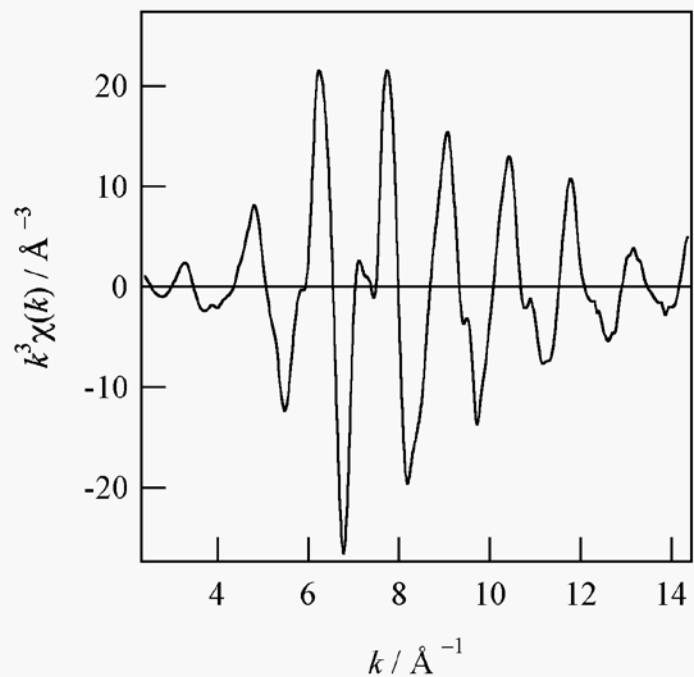


エネルギー(E)  
が波数(k)に!



$$k(\text{\AA}^{-1}) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} = \sqrt{0.2625(E - E_0)}(\text{eV})$$

# EXAFS

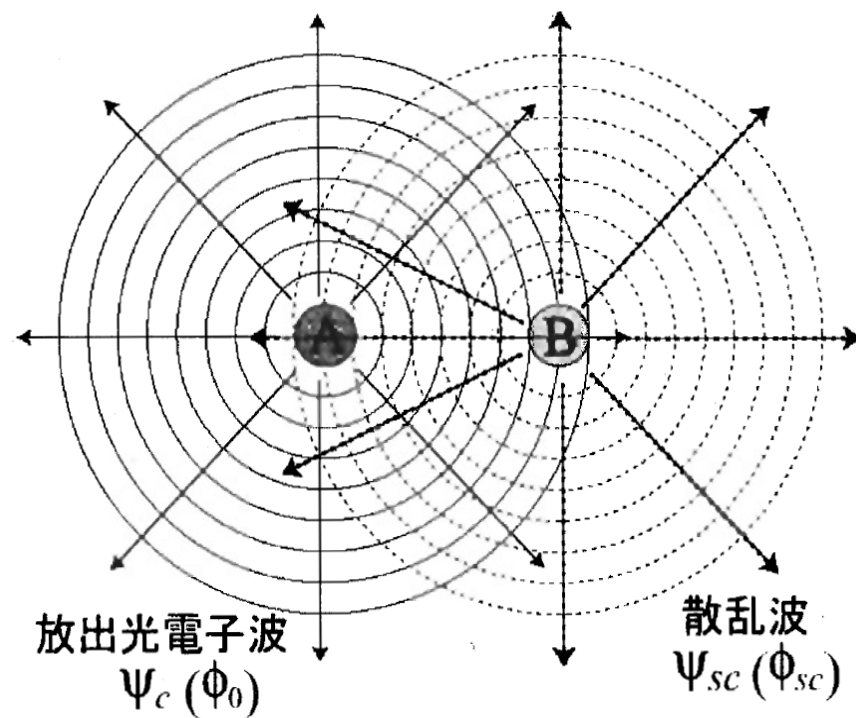


## 散乱電子による電子の励起確率の変調

光電子が他の原子により散乱する

X線吸収原子の内殻電子の励起確率変化

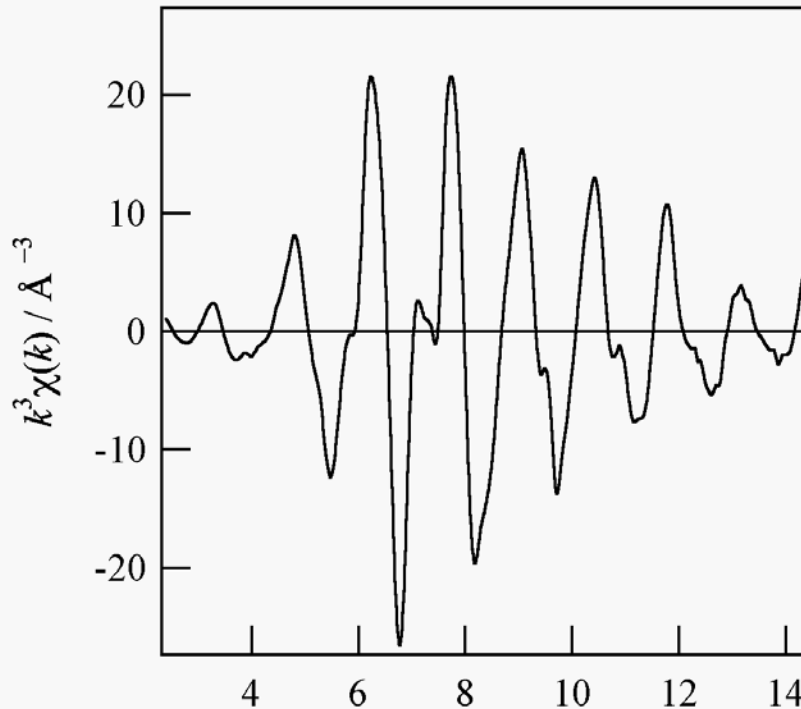
吸収原子の吸光係数が変化



X線吸収原子 A からの放出光電子波  $\psi_c$  (または  $\phi_0$ ) と周囲の原子 B による散乱波  $\psi_{sc}$  (または  $\phi_{sc}$ ) との干渉。

(吸収原子から飛び出した電子が近接原子によって後方散乱される: 干渉効果)

# EXAFS spectrum



EXAFS: 注目する原子に近接する原子の種類、配位数、原子間距離の情報

$-S_0^2$ : intrinsic loss factor  $k / \text{\AA}^{-1}$

$\sigma_j$ : Debye-Waller 因子

$N_j$ : 配位数

$f$ : 後方散乱因子

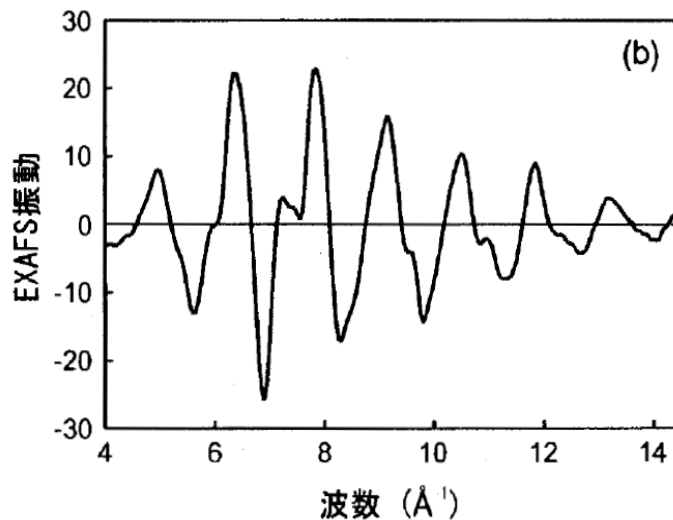
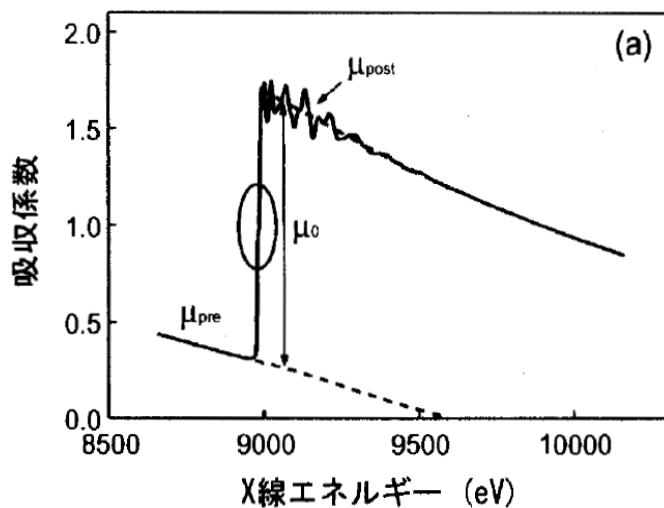
$r_j$ : 原子間距離

$\delta(k)$ : 位相シフト

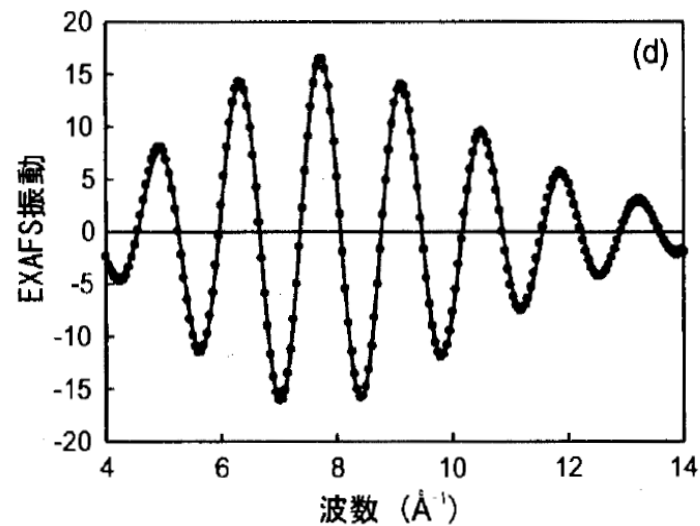
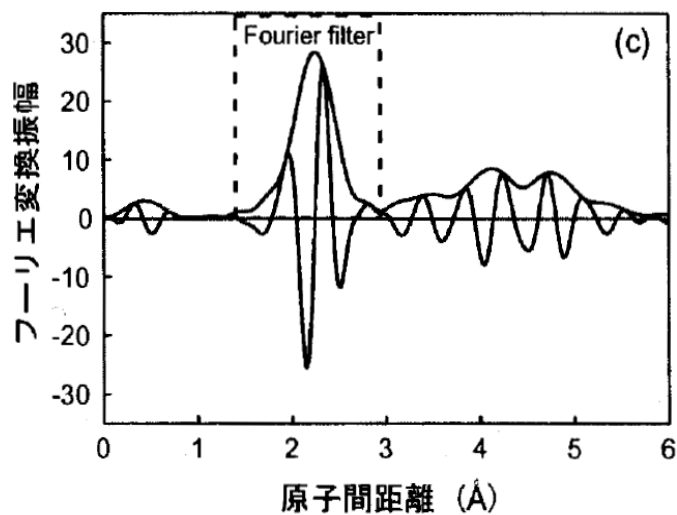
$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{k^2 r_j^2} S_j(k) f(k; \pi) \exp(-\lambda_j / 2r_j) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \sin(2kr_j + \delta(k))$$

**A**

# EXAFS解析



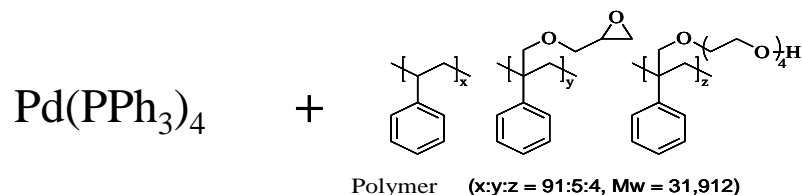
## Cu-Cu対



EXAFS 解析に伴って現れるスペクトル. (a) 生データ, (b) バックグラウンド除去・規格化後 ( $k^3$  の重みがかかっている), (c) フーリエ変換後, (d) 第1ピークにフィルターをかけ, 逆フーリエ変換し, カーブ・フィッティングを行った図.

# XAFSによるマイクロカプセル化Pd触媒の状態解析

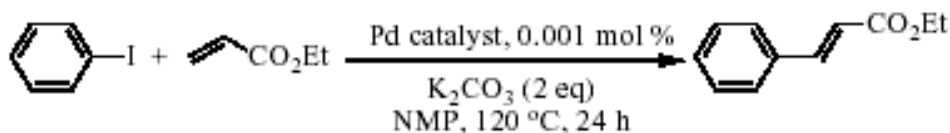
## マイクロカプセル化Pd触媒(PIPD)



分離回収・再使用が可能

水素化反応やHeck反応に優れた活性

Table Heck reaction using palladium containing micelles



Entry	Pd Catalyst <sup>d</sup>	Solvent system <sup>e</sup>	Observed structure <sup>c</sup>	Diameter of micelles (nm) <sup>c</sup>	Yield of cinnamate (%)	TON <sup>f</sup>
1	4	<i>t</i> -AmOH-DCM	sphere	200-500	81	81 400
2	5	<i>t</i> -AmOH-DCM	<i>broken</i> <sup>g</sup>	-	19	19 400
3	6b	MeOH-DCM	networked	20-50	83	82 500
4	10	Hexane-THF	sphere <sup>h</sup>	200-500	78	78 200
5	11	Hexane-THF	sphere, rod <sup>h</sup>	100-500	65	64 500



触媒中でのPdの構造(size)、電子状態

Pd担持量やPd化合物の種類で活性が変化する原因

# Pd K-edge EXAFS & RSF

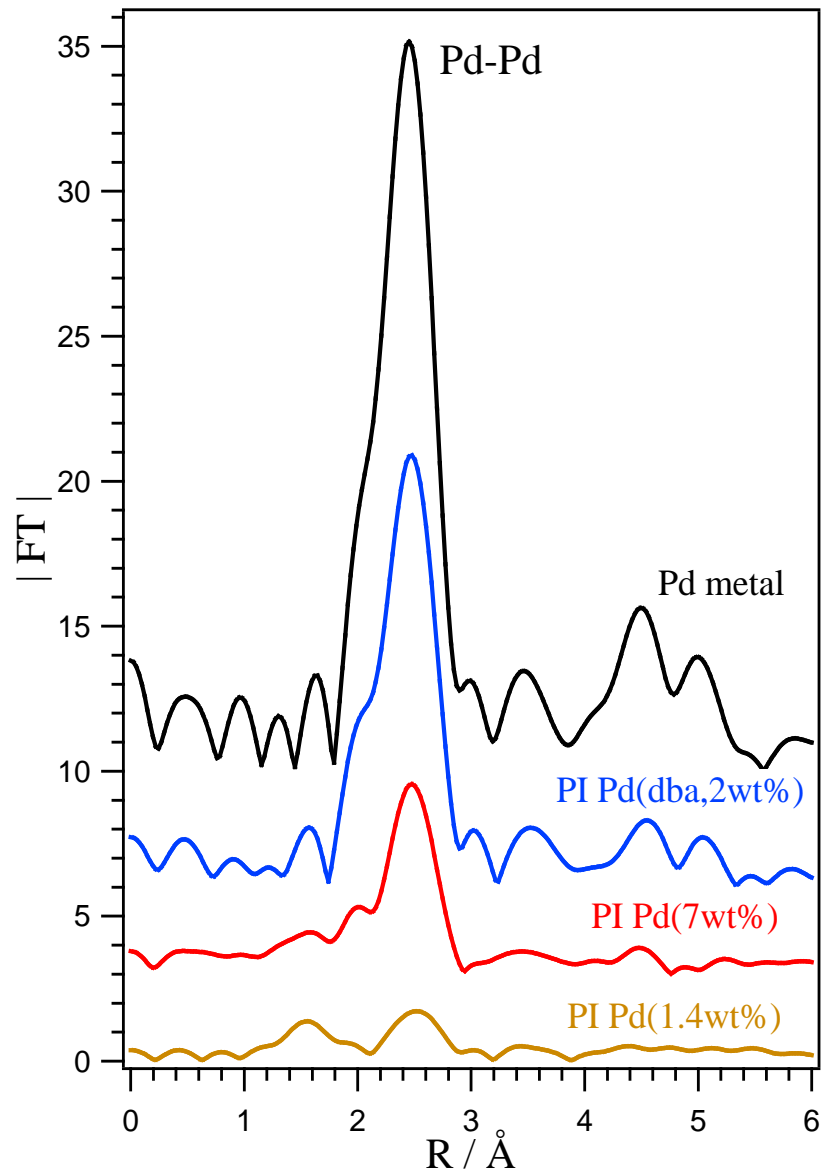
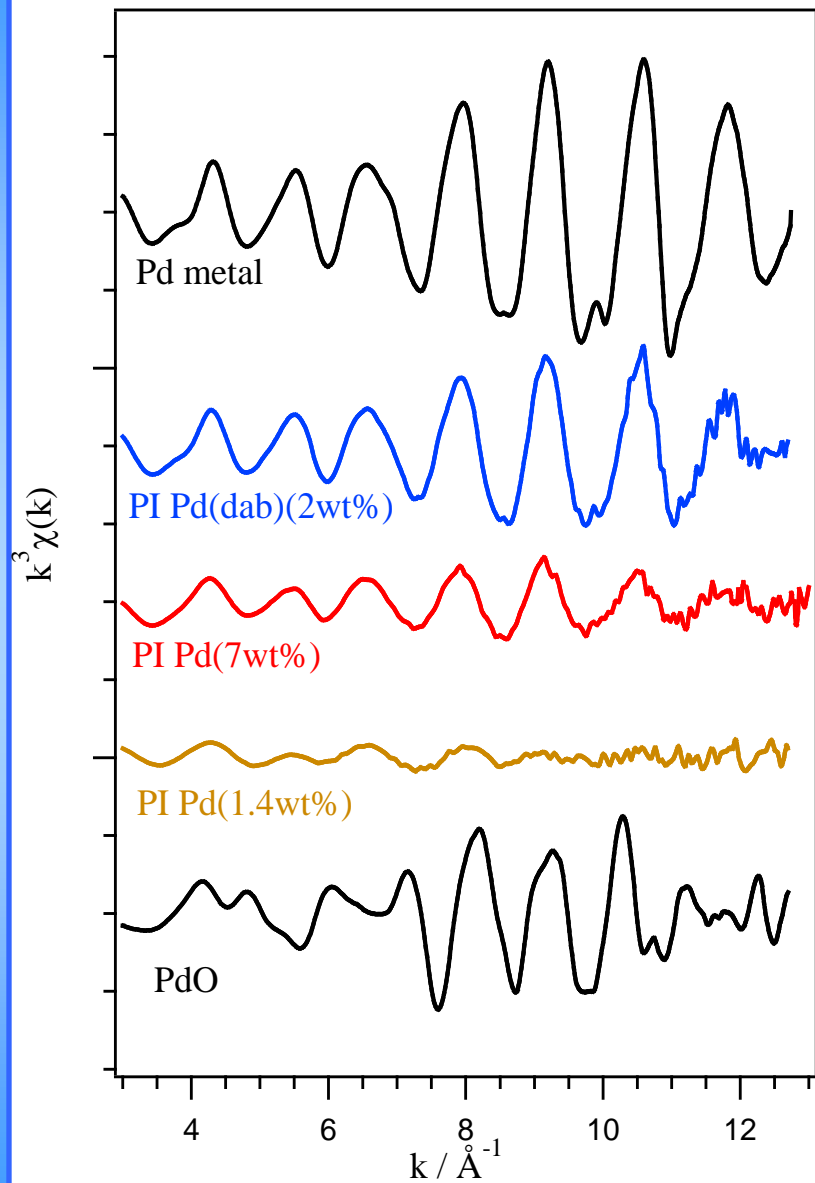




Table 1 Results of curve-fitting analyses

Sample	Shell	coordination. number	interatomic distance(Å)	$\Delta\sigma^2$ <sup>a)</sup> (Å <sup>2</sup> )
PIPD(1.4wt%)	Pd-O(C)	1.0	1.99	-0.00093
	Pd-O(C)	1.1	2.14	0.00025
	Pd-O(C)	2.4	2.92	-0.00274
PIPD(7wt%)	Pd-O(C)	1.2	1.96	-0.00172
	Pd-O(C)	1.0	2.14	-0.00159
	Pd-Pd	4.4	2.76	0.00192
PIPD(dba,2wt%)	Pd-O(C)	0.7	1.95	-0.00101
	Pd-O(C)	0.8	2.14	0.00094
	Pd-Pd	8.0	2.75	0.00061
Pd foil	Pd-Pd	12.0	2.75	0

The region of 1.1-2.9 Å in RSFs of the Pd catalyst samples were inversely Fourier transformed. Pd-O shell and Pd-Pd shell were extracted from EXAFS of a PdO crystal and a Pd metal foil, respectively. The errors in coordination number and interatomic distance are  $\pm 20\%$  and  $\pm 0.02$  Å, respectively. <sup>a)</sup> $\Delta\sigma^2$  is the difference between the Debye-Waller factors of the catalyst sample and the reference samples (PdO and Pd foil).

金属粒子サイズ

Pd-Pd(1) 0.275 nm

Pd-Pd(2) 0.3887 nm

Pd-Pd(3) 0.4761 nm

原子数 粒子径 nm 配位数

1 0.275

0

2

1

3

2

4 (0.6)

3

13 0.8247

5.53

cubotetrahedron (5\*12+12\*1) /13

19 1.052

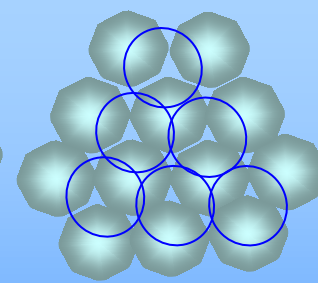
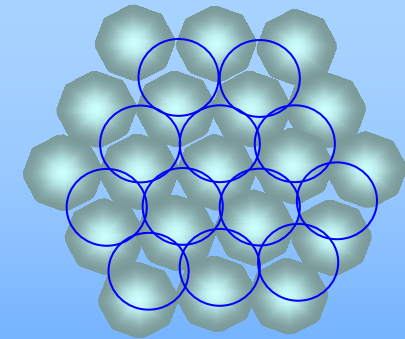
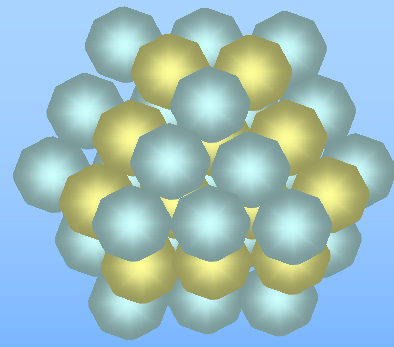
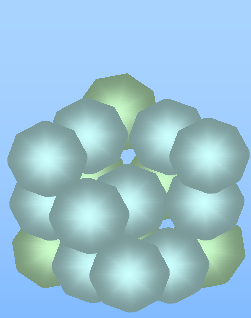
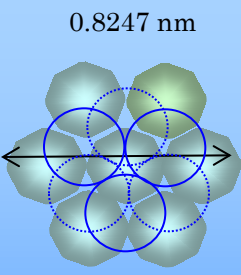
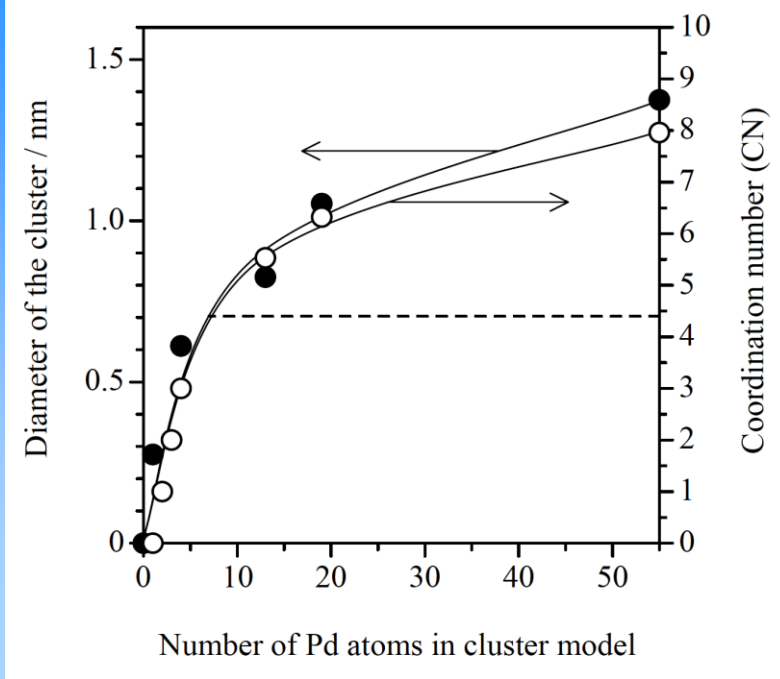
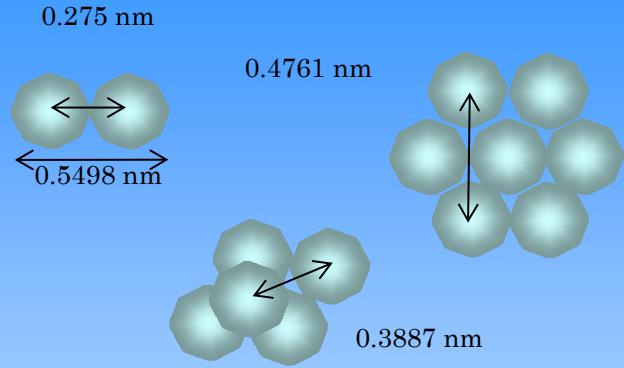
6.32

octahedron ((4\*3+7\*3)+(7\*6+12\*1)+ (4\*3+7\*3))/19

55 1.374

7.96

cuboctahedron



**(PI Pd 7wt%) CN=4.4 → 平均粒子サイズ 0.7nm**

**ナノ・サブナノサイズの機能成分を対象とした構造解析が可能**

# EXAFS: 平均的な局所構造に関する知見(二体分布)

→ 三次元的、定量的な構造解析へ

Geを微量添加したシリカガラス



強い紫外発光 (3.1eV)

LSIチップ・電子デバイスへ応用

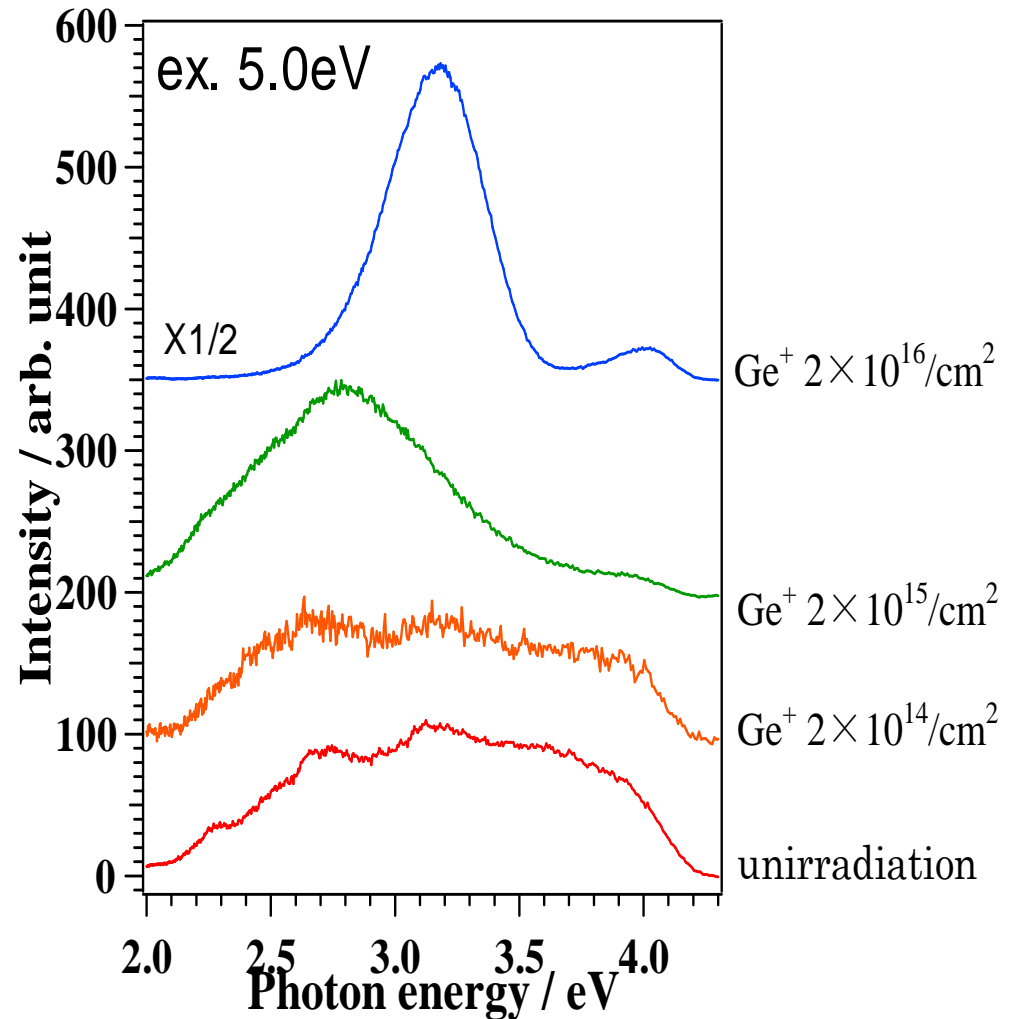
・シリカガラスにGe<sup>+</sup>を注入

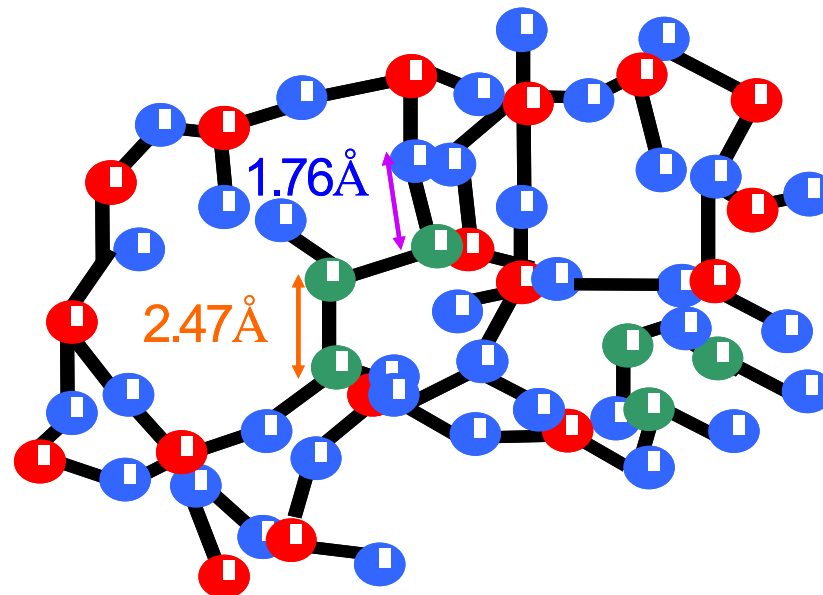
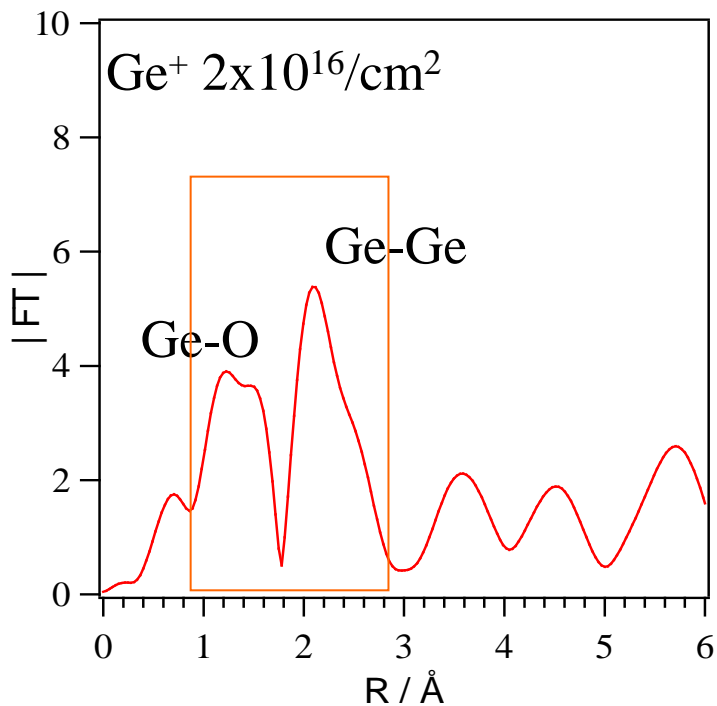
・Ge原子周辺の局所構造

Ge K-edge EXAFS

・Ge注入量 ppmレベル

多素子半導体検出器による  
高感度測定





$$\sum_j \frac{k^2 N_j}{r_j^2} S_j(k) f(k; \pi) \exp(-\lambda_j / 2r_j) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \sin(2kr_j + \delta(k))$$

Sample	Shell	CN	R / Å	$\sigma$ / Å
Ge <sup>+</sup> 2×10 <sup>16</sup> /cm <sup>2</sup>	Ge-O	1.9	1.77	0.09
	Ge-Ge	1.3	2.48	0.06
	Ge-Si	0.7	3.08	0.08
Ge powder	Ge-Ge	4.0	2.45	0.07

**微量元素 ( ppm, ppb レベル) の分析が可能**

# EXAFSへのRMC (Reverse Monte Carlo)法の応用

## EXAFS/RSF(三次元構造の一次元への投影) → 三次元構造へ

RMC法(RMC++)

無秩序構造の三次元モデルを実験データ(EXAFS)と定量的に合うように構築する手法

EXAFS関数 $\chi(k)$ と対分布関数 $g(r)$ との関係

$$\chi(k) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho g(r) \gamma(r, k) dr$$

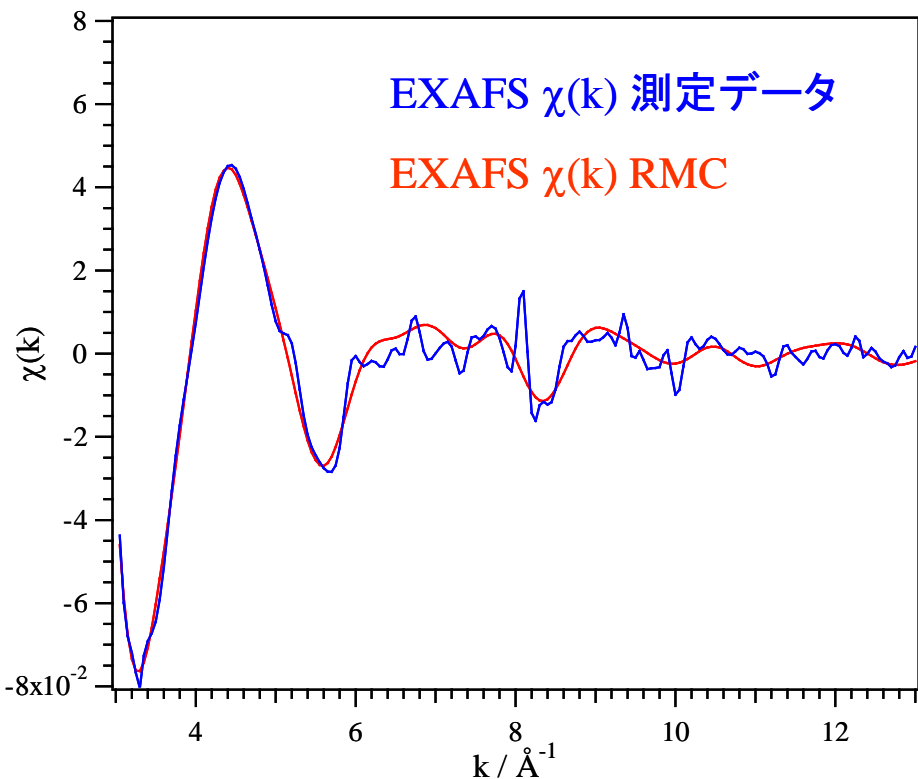
$$\gamma(r, k) = A(k, r) \sin(2kr + \phi(k, r))$$

$$A(k, r) = \frac{f(k, r)}{kr^2} \exp(-r / \lambda(k, r))$$

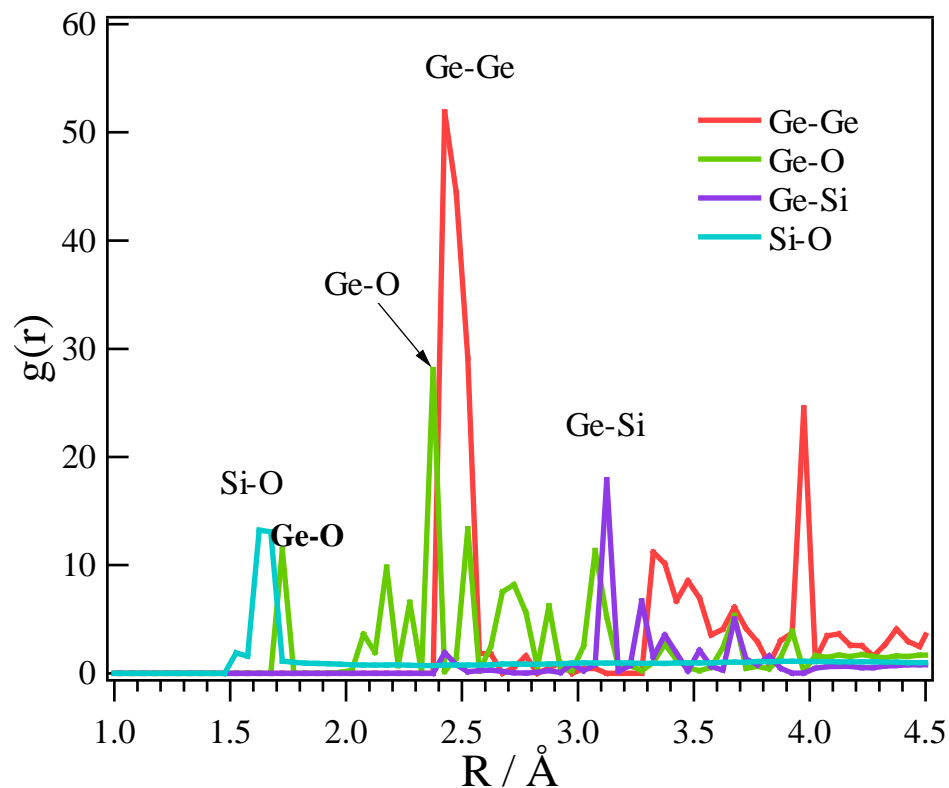
$k$ : 波数,  $r$ : 原子間距離,  $\lambda$ : 平均自由行程,  
 $\rho$ : 密度,  $A(k, r)$ : 散乱強度,  $\phi(k, r)$ : 位相シフト

**Ge-O, Ge-Ge, Ge-Si 対 に関する  $\gamma(r, k)$ : FEFF ver8.2により計算**

## EXAFSシミュレーション

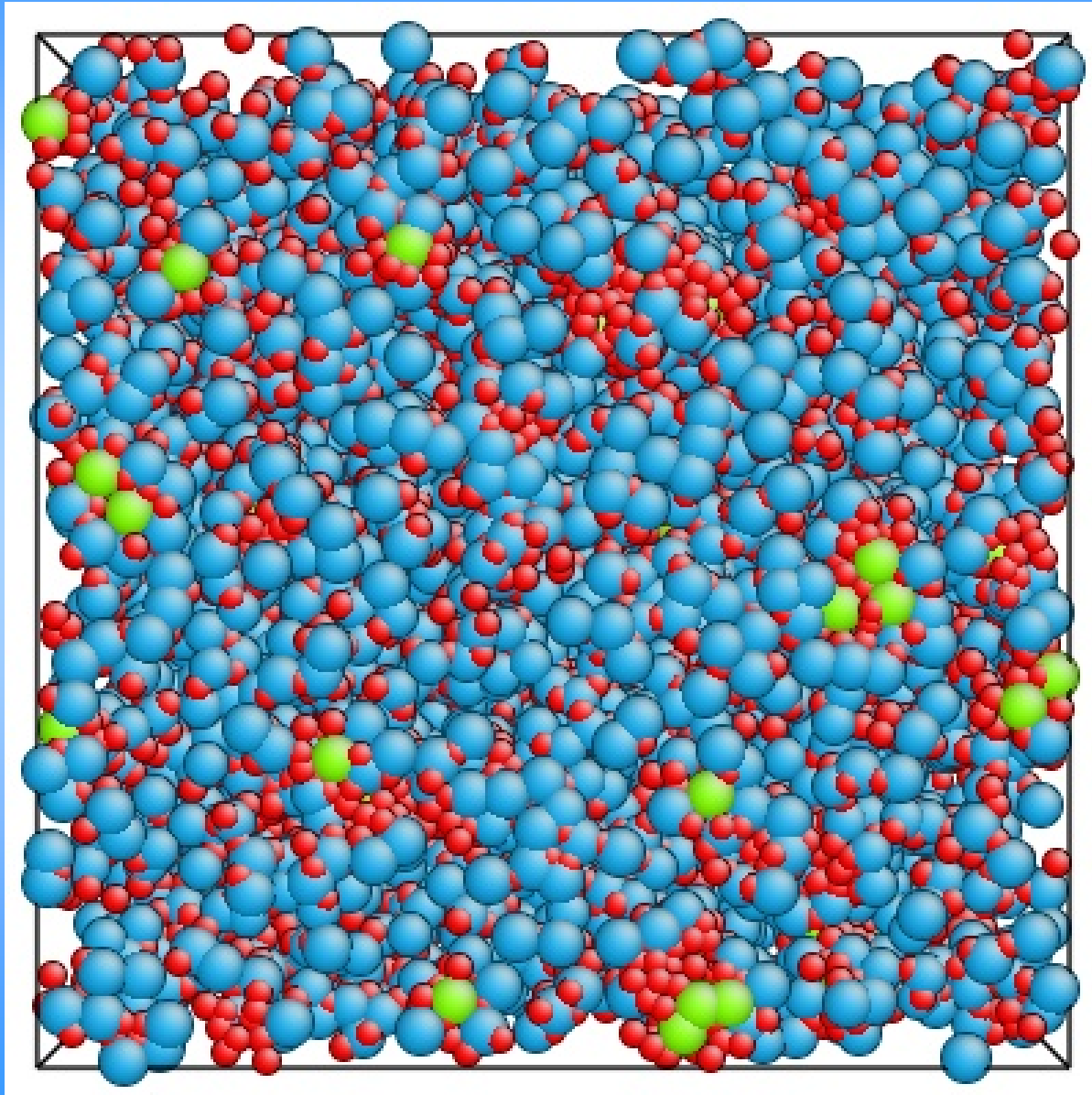


## RMC法により導出された 動径分布関数



Sample	Shell	CN	R / Å	$\sigma$ / Å
$\text{Ge}^+ 2 \times 10^{16} / \text{cm}^2$	Ge-O	1.9	1.77	0.09
	Ge-Ge	1.3	2.48	0.06
	Ge-Si	0.7	3.08	0.08

# 計算後の原子配置

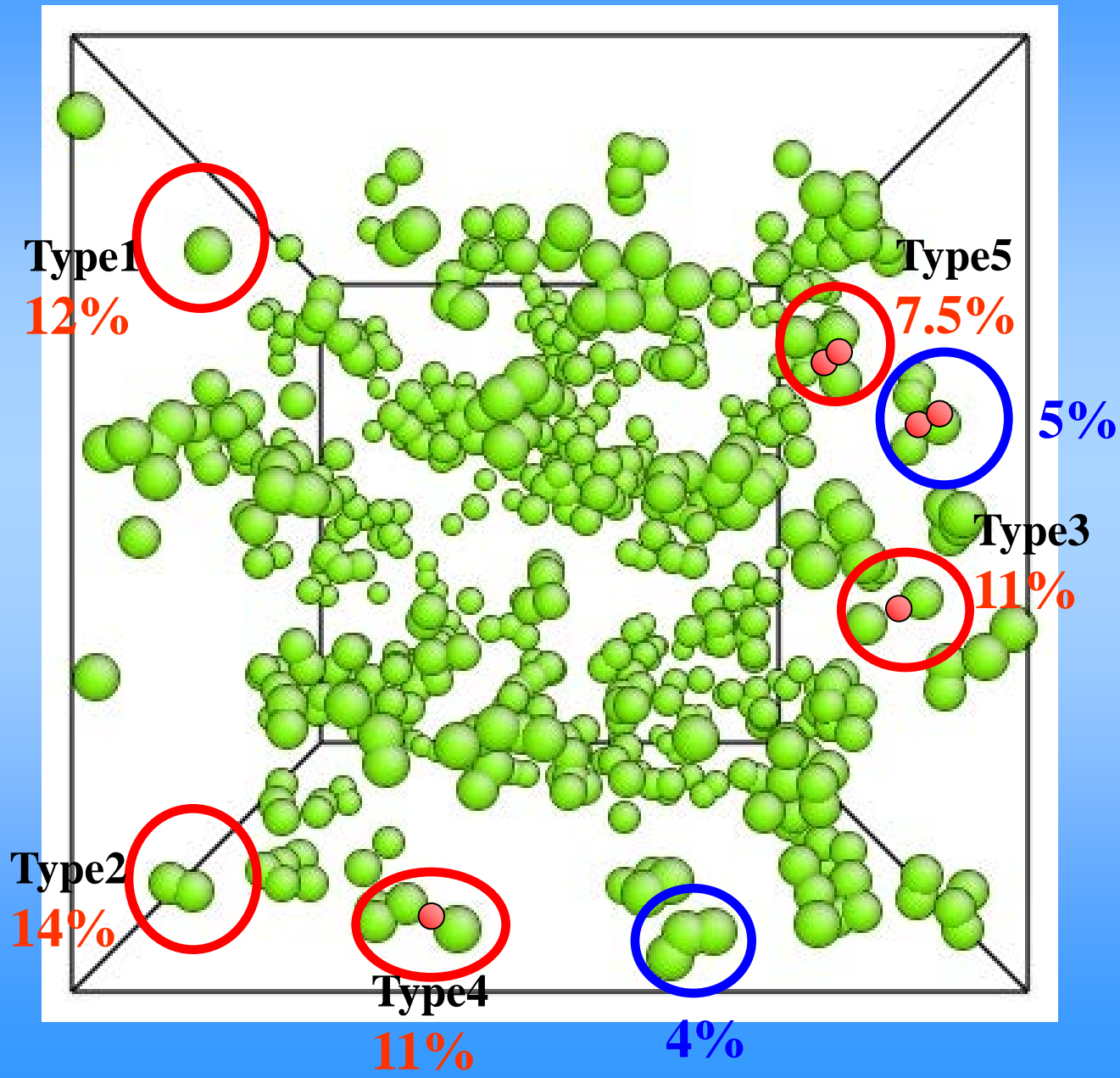


Red O

Blue Si

Green Ge

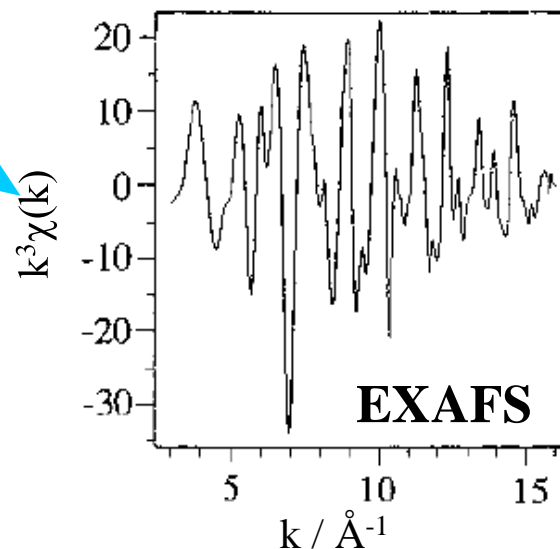
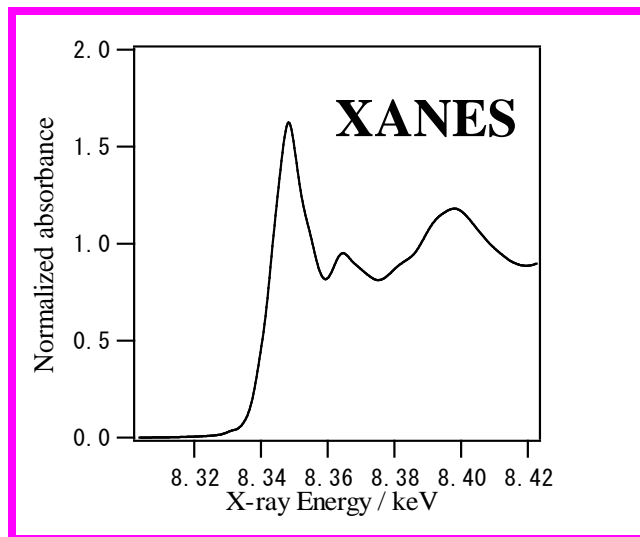
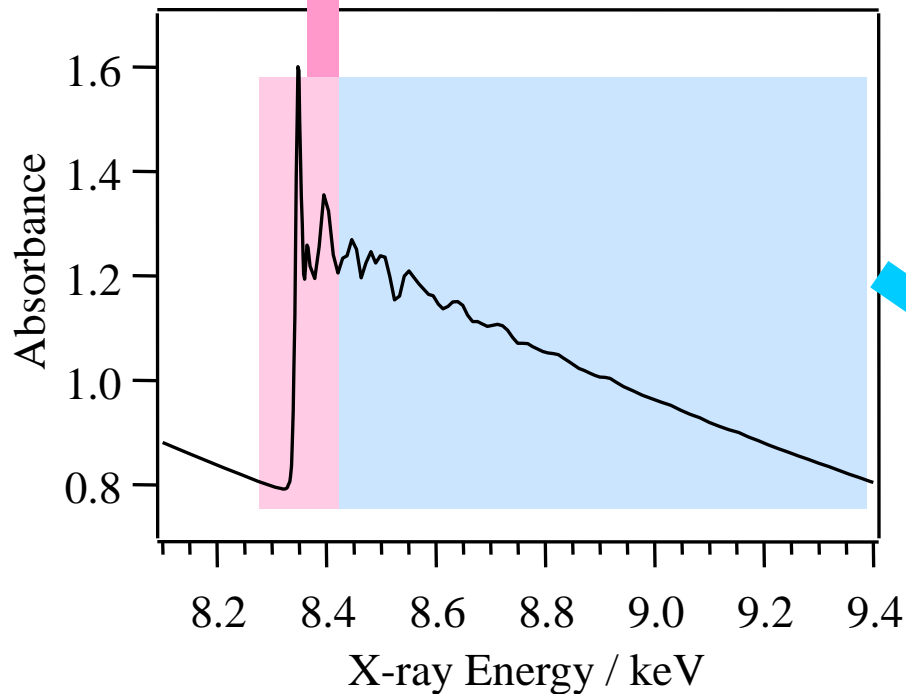
# 計算後の原子配置





# X-ray Absorption Near Edge Structure

吸収端前後約50eVの領域

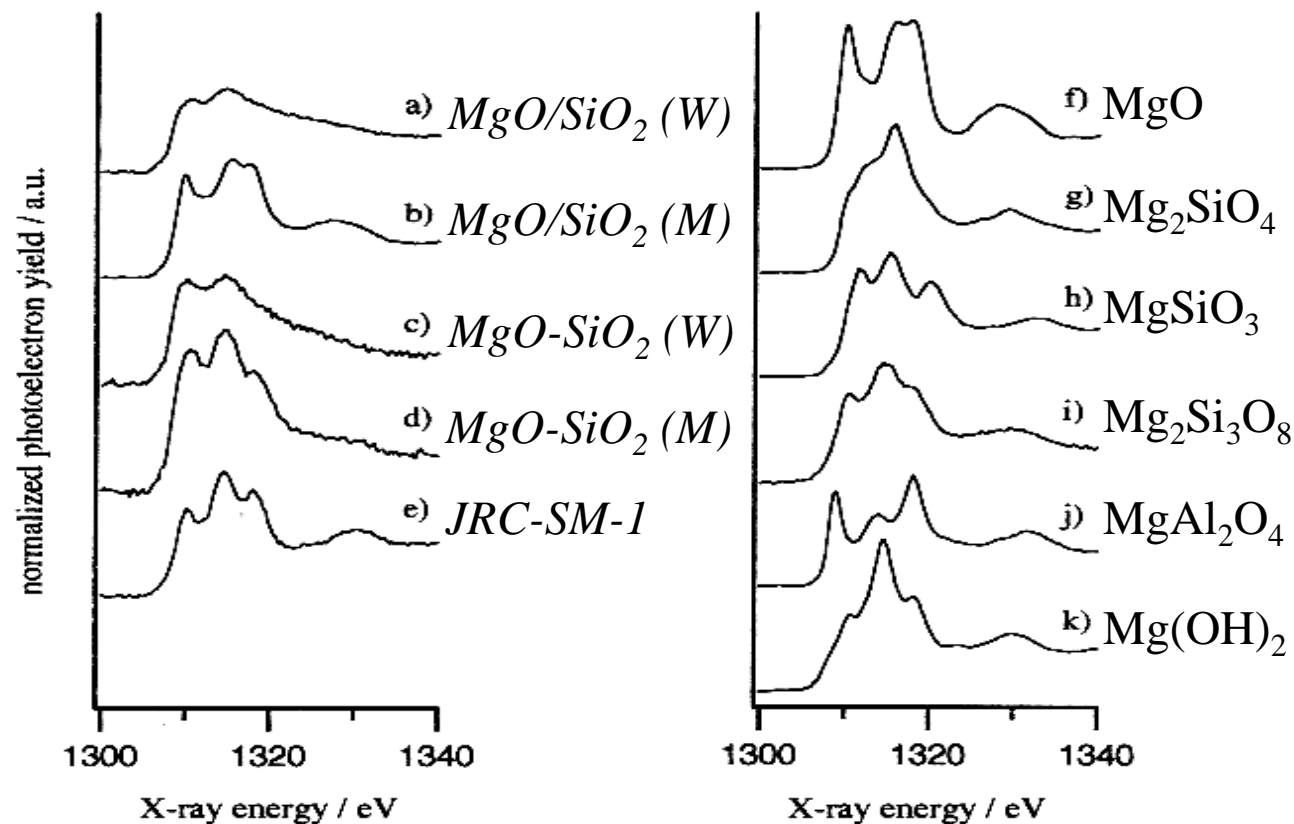


吸収端前後の複雑なピーク: 内殻電子の空準位への遷移

内殻電子からの多重散乱による定常波状態への遷移

XANES: 注目する原子の配位対称性、電子状態反映

## XANESの指紋的利用(スペクトルが似ている似ていない)



- (a) Mg/SiO<sub>2</sub>(W) : Mg水溶液を用いて含浸法調製→Mgはシリカ表面上に高分散
- (b) Mg/SiO<sub>2</sub>(M) : Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/MeOH溶液を用いて含浸法調製→MgO (f)と同じ
- (c) Mg-SiO<sub>2</sub>(W) : オルトケイ酸エチル(TEOS) とMg水溶液よりゾルゲル法調製→(a)と同じ
- (d) Mg-SiO<sub>2</sub>(M) : TEOSとMg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/MeOH溶液よりゾルゲル法調製→参照触媒(e)と同様

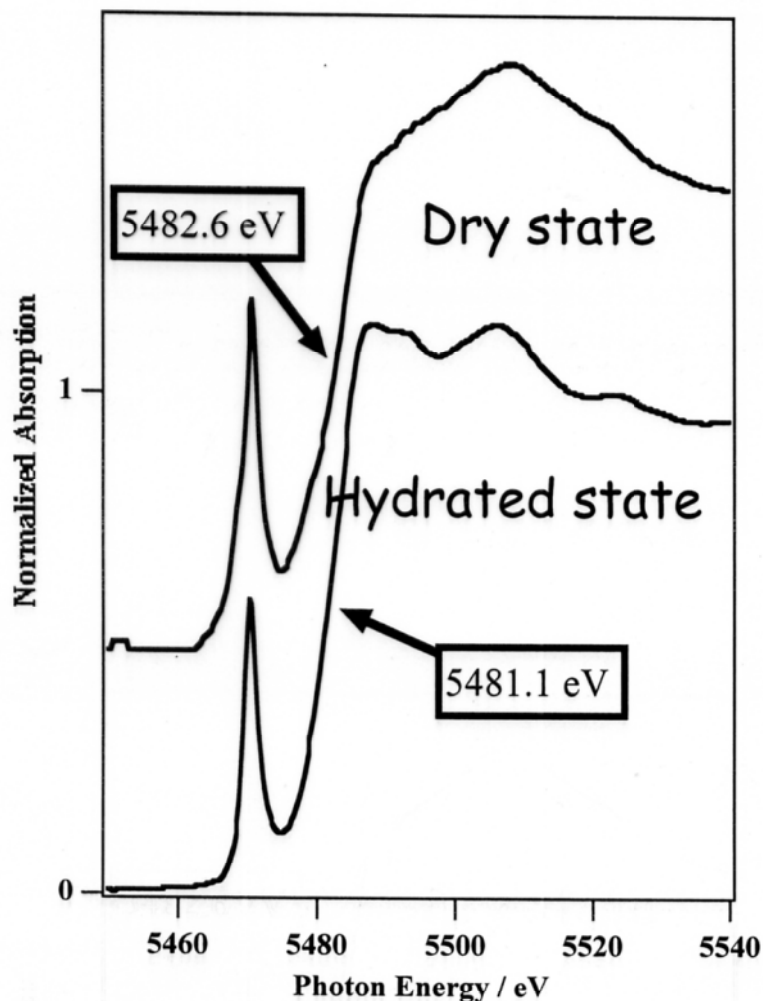
(c)では先にシリカゲルができ次にMgが付着するモデル

(d)ではゾルゲル過程でSiとMgが良く混ざり合っ結合を形成するモデル

## Pre-edge peak の利用

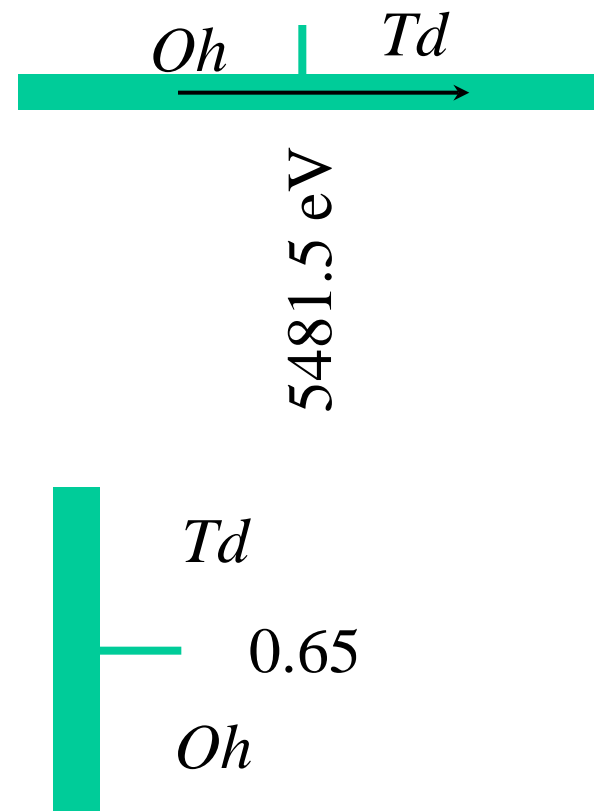
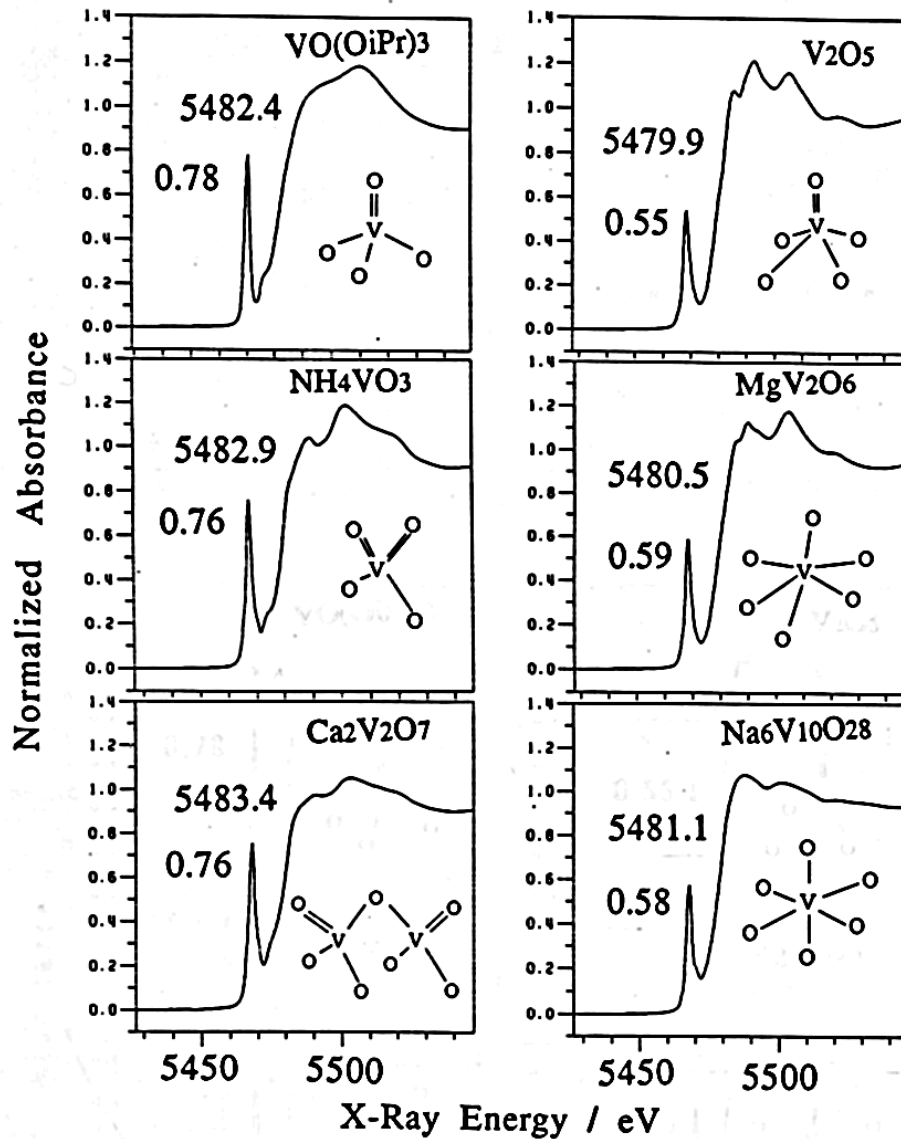
pre-edge peak (edgeより低エネルギー側のピーク) :  $1s \rightarrow 3d$ 等の禁制遷移に帰属

中心原子周辺の配位子場対称性が悪くなると中心原子自身や配位子のp性がd軌道に混入 (この遷移は許容となる)  $\rightarrow$  pre-edge peakの強度は高くなる。

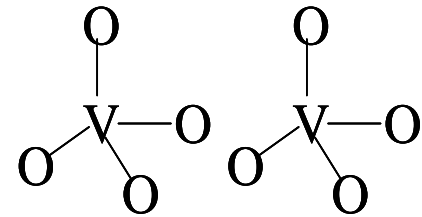
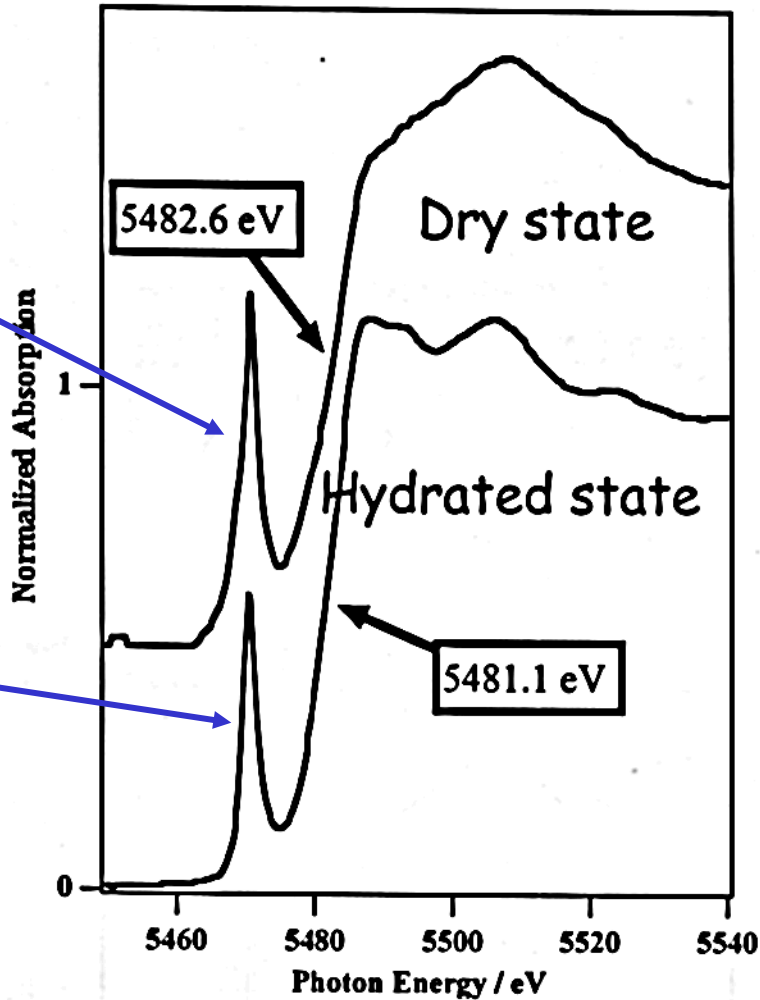


$4.5 \text{ wt\% V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

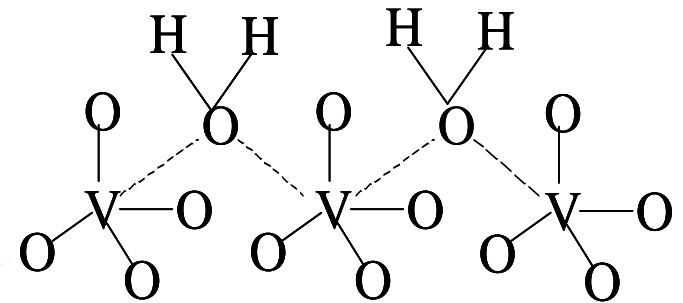
# Various Vanadium Compounds



# 4.5 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>



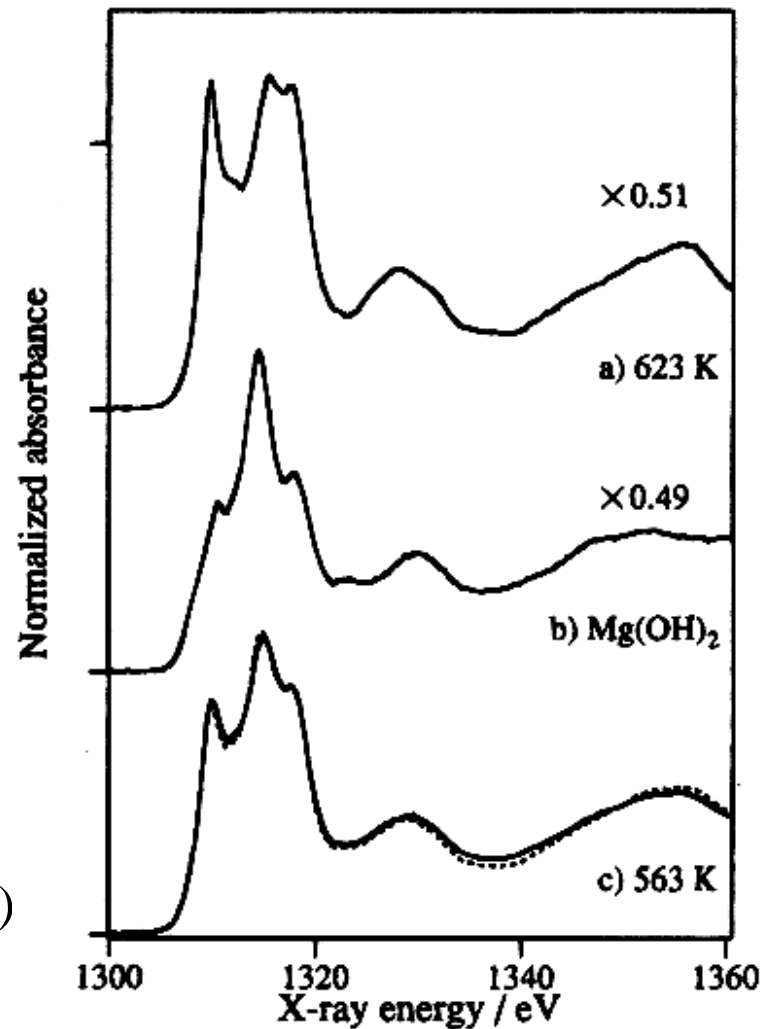
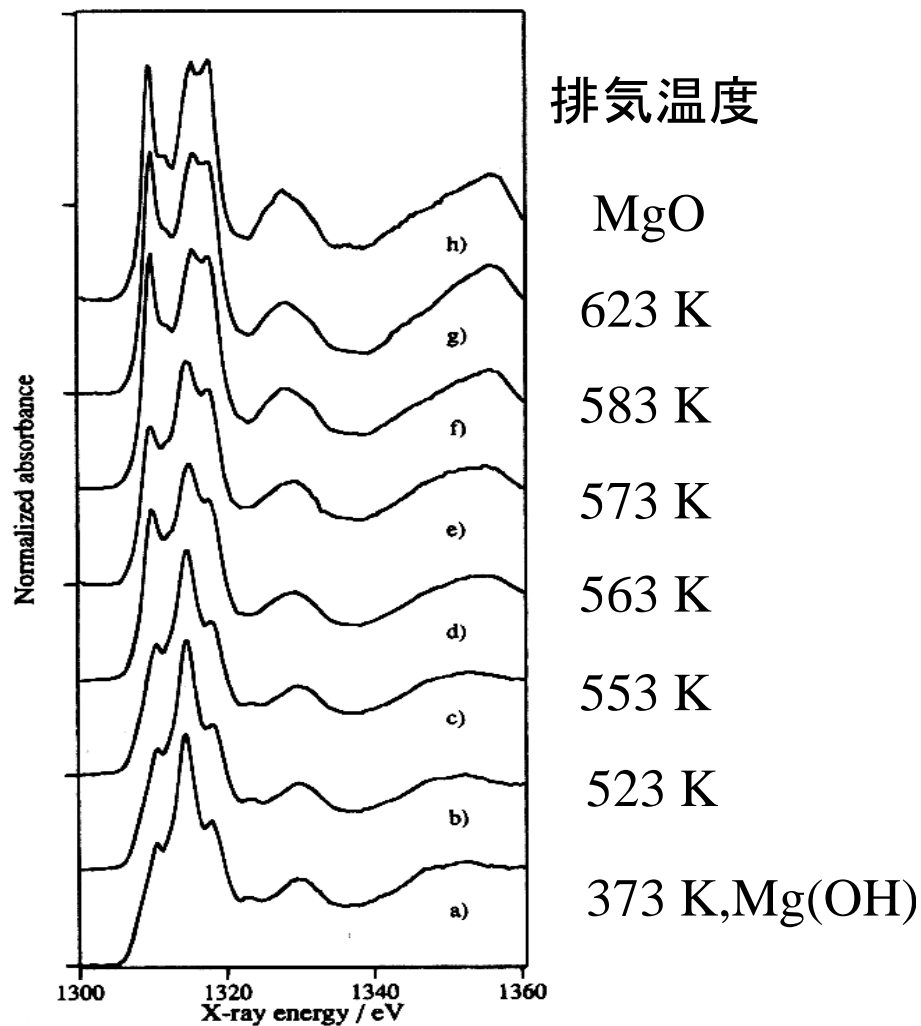
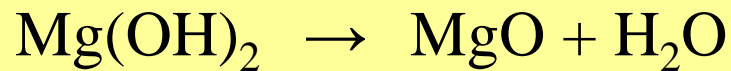
乾燥状態: pre-edge大  
→ VO<sub>4</sub>四面体型構造



水分子吸着: pre-edge小  
→ VO<sub>5</sub>やVO<sub>6</sub>八面体型構造

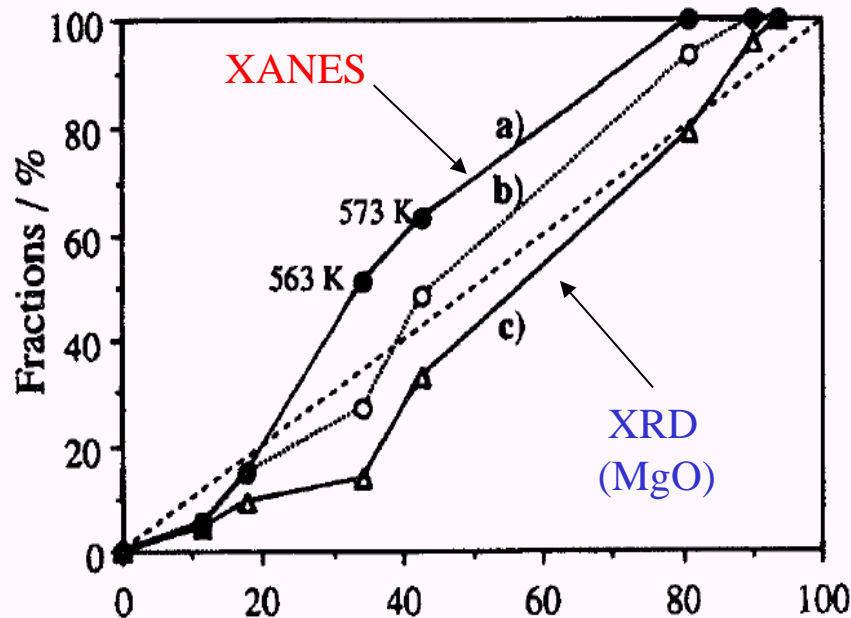
# 定量的局所構造解析法の提案

## XANESの足し合わせの利用



Mg(OH)<sub>2</sub>の脱水過程の検討

Mg K-edge XANES spectra  
(表面情報を反映する測定)



XANESより求めた  
MgO相の比率は、脱水  
率やXRDから求めた  
MgO相の比率よりも常  
に高い値を示す

MgOへの結晶化は表  
面から進行する

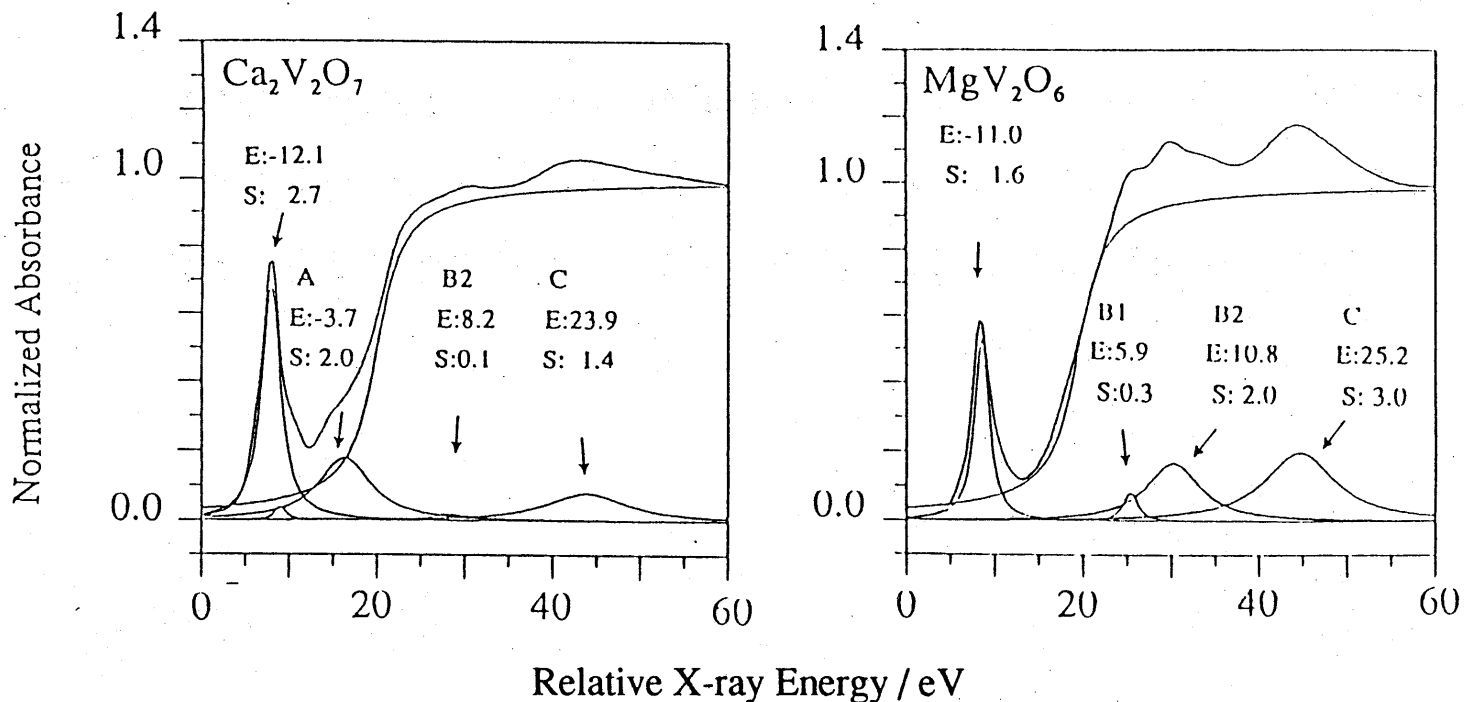
**TABLE MgO Fractions Estimated by Superposition of XANES Spectra**

evac temp/K	fraction of MgO/% <sup>a</sup>	fraction of MgO/% <sup>b</sup>
473	2	2
523	5	5
553	15	15
563	51	51
573	60	63
583	100	100
623	100	100

<sup>a</sup> Estimated by XANES spectra of Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO. <sup>b</sup> Estimated by XANES spectra of Mg(OH)<sub>2</sub> and the sample evacuated at 623 K.

# 定量的局所構造解析法の提案

## XANESのデコンボリューションの利用



Vanadium K-edge Normalized XANES and their deconvoluted spectra of reference compounds.

### デコンボリューション

連続部分をarctangent関数

各吸収ピークをローレンツ関数で近似

$$\frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left( \frac{E-E_0}{B} \right) + \frac{1}{2} \frac{A}{1 + \frac{(E-E_0)^2}{\beta^2}}$$



# V K-edge XANES のデコンボリューション

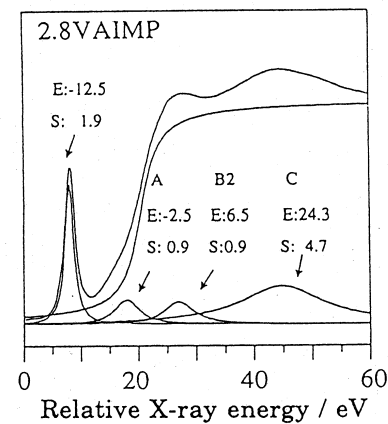
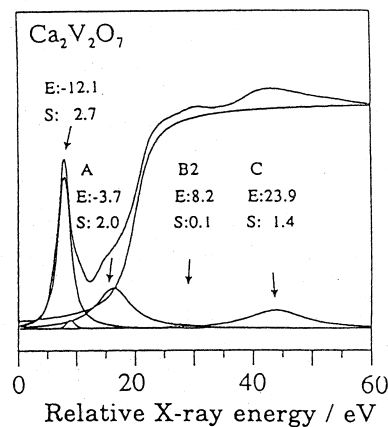
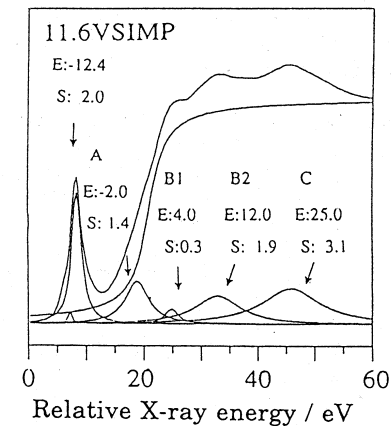
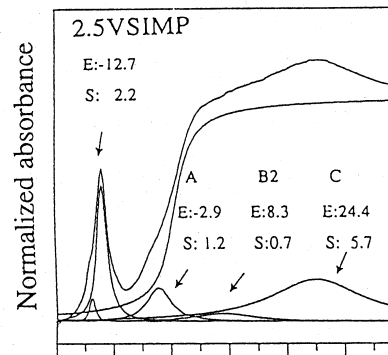
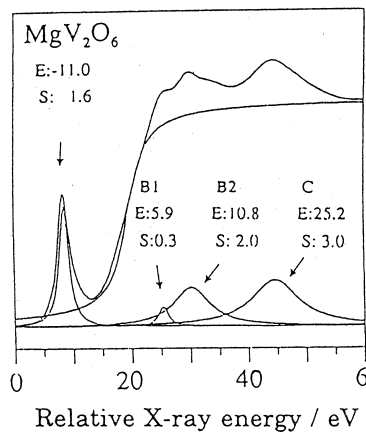
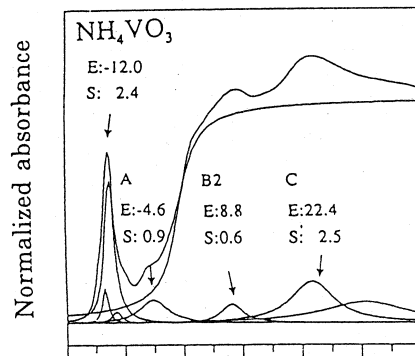
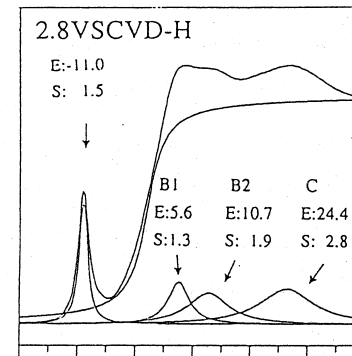
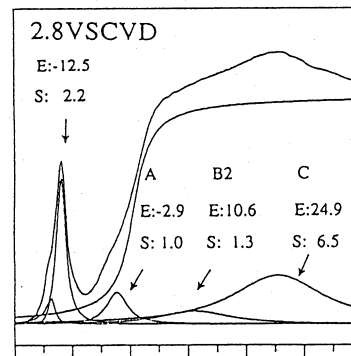
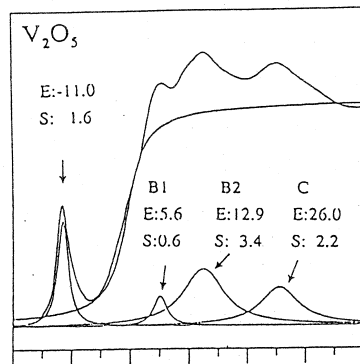
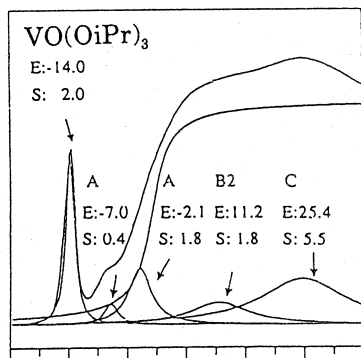


Table 1  
Parameters of deconvoluted peaks in XANES spectra of vanadium compounds

Sample <sup>a</sup> (symmetry)	Peak <sup>b</sup>						$E_0$ /eV <sup>c</sup>
	PP	A1	A2	B1	B2	C	
VO(OiPr) <sub>3</sub> (Td)	-12.8	-6.1	-2.1		12.5	26.3	5481.9
	1.7	2.0	3.4		11.0	16.0	
	2.1	0.3	0.8		1.7	5.3	
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> (Td)	-12.1	-4.5			8.8	22.5	5481.0
	2.1	5.5			4.4	9.0	
	2.3	0.8			0.6	2.6	
Ca <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Td)	-12.0	-5.1	-2.2		6.0	23.9	5481.6
	2.4	5.4	4.1		7.6	11.4	
	2.6	1.0	0.7		0.3	1.4	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Oh)	-11.1			5.4	12.8	25.8	5481.2
	2.1			2.5	8.6	7.9	
	1.6			0.6	3.4	2.1	
MgV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (Oh)	-11.1			5.8	10.7	25.1	5481.1
	2.0			2.0	7.4	9.7	
	1.7			0.3	2.0	3.0	
2.8VSCVD	-12.7	-2.8			9.5	24.4	5482.2
	2.2	4.3			13.6	17.6	
	2.2	1.0			1.4	6.1	
2.5VSIMP	-12.7	-2.9			9.5	24.3	5482.3
	2.4	4.6			13.3	17.7	
	2.3	1.1			0.9	5.1	
2.8VAIMP	-12.2	-2.8			6.2	24.8	5482.1
	1.8	4.3			5.5	18.0	
	1.9	0.8			0.9	4.7	
2.8VSCVD-H	-11.1			5.6	10.6	24.4	5483.6
	1.8			4.4	8.1	12.4	
	1.5			1.3	1.8	3.1	
11.6VSIMP	-12.5	-2.0		4.0	12.0	2.50	5482.4
	2.1	4.6		3.0	9.0	13.1	
	2.0	1.4		0.3	1.8	3.3	

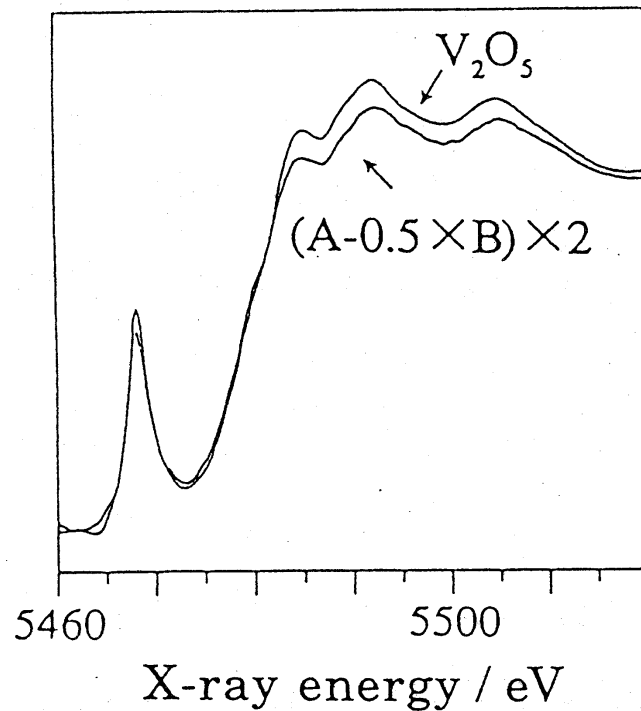
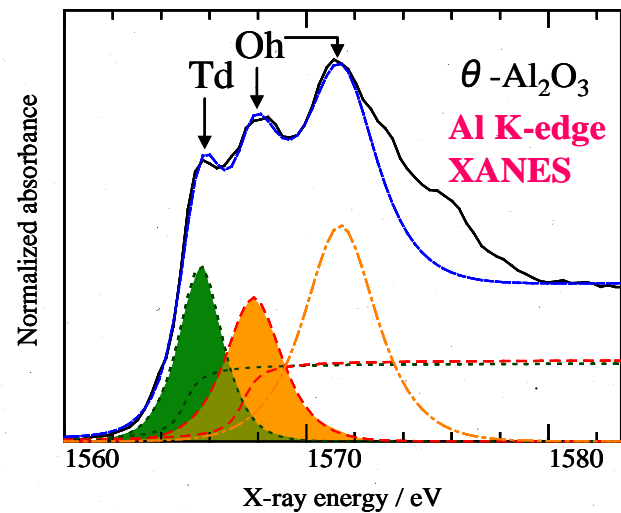
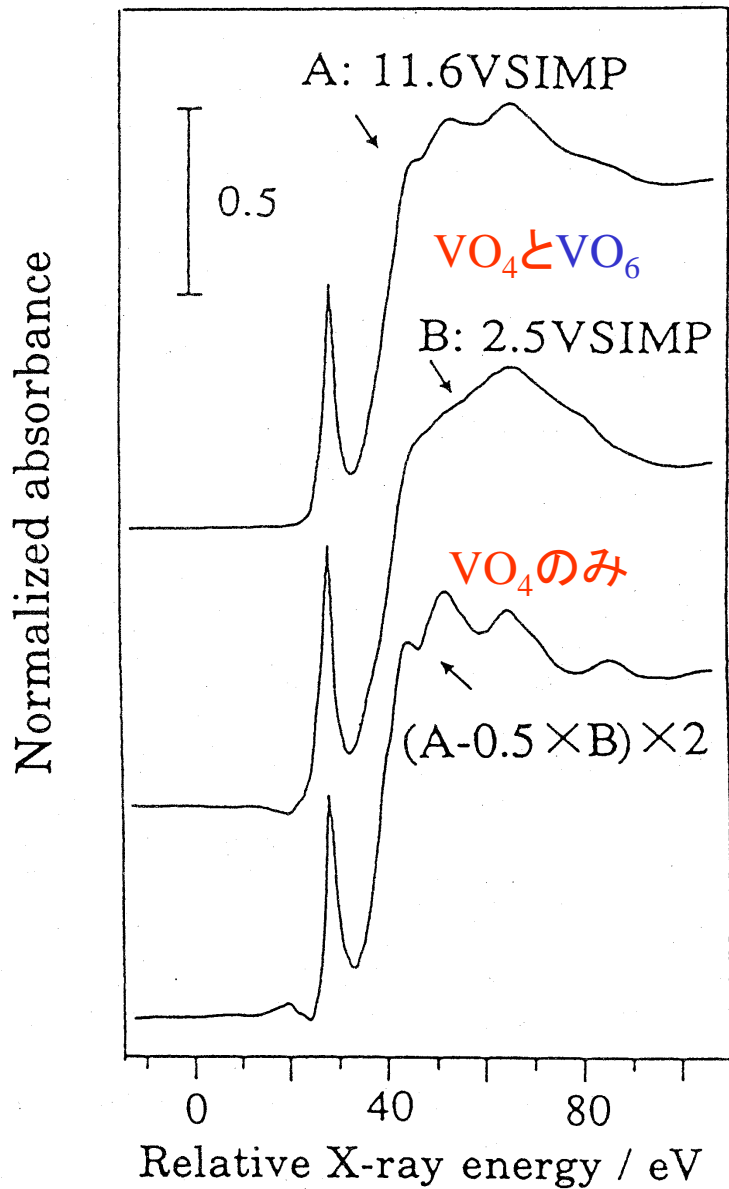
B1 0.6

B1 0.3

<sup>a</sup> See text.

<sup>b</sup> Consult fig. 1 for peak assignment. Three values for each peak show parameters in the order of peak position (eV), FWHM (eV) and area (eV unit).

<sup>c</sup> Energy offset (ionization threshold) determined as the position of the inflection point of the continuum curve.



# 定量的電子状態解析法の提案

## Yb/KY触媒(担持Ybアミド触媒)

### Preparation

Yb金属を液体アンモニアに溶解(77K)



K-Y型ゼオライト粉末を加える



323K~973Kの所定の温度で一時間真空排気

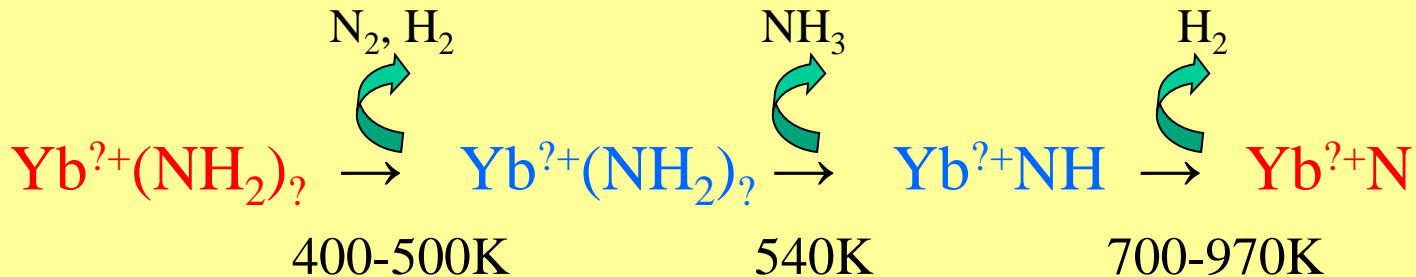


K-Y zeolite

550K: 塩基触媒

二元機能触媒

900K: 水素化触媒



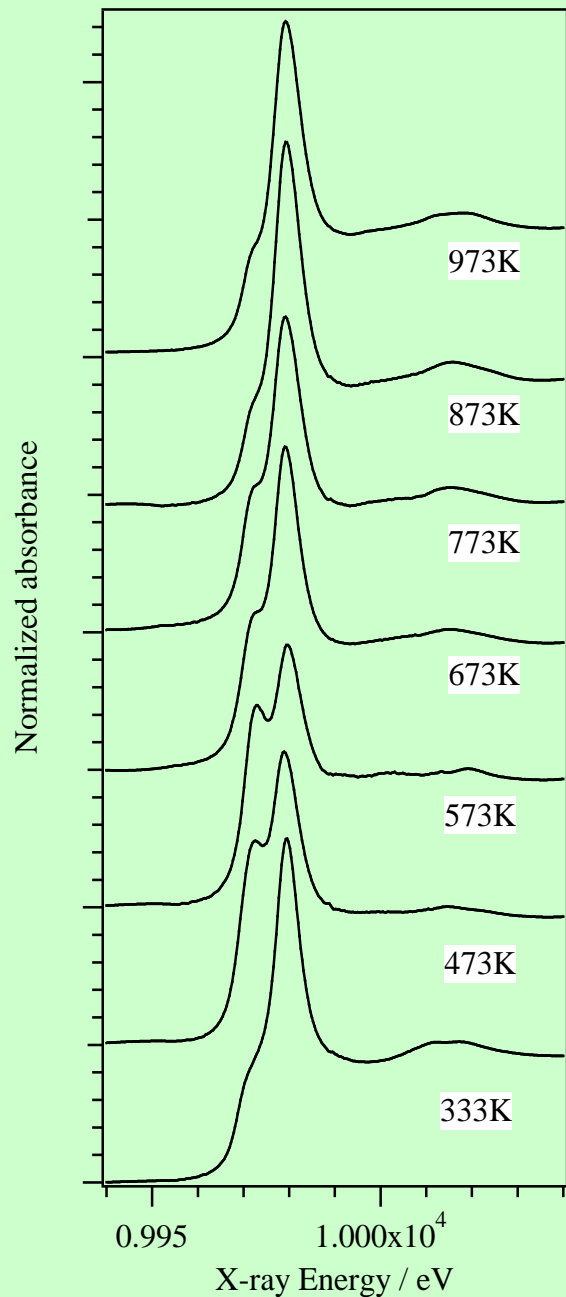
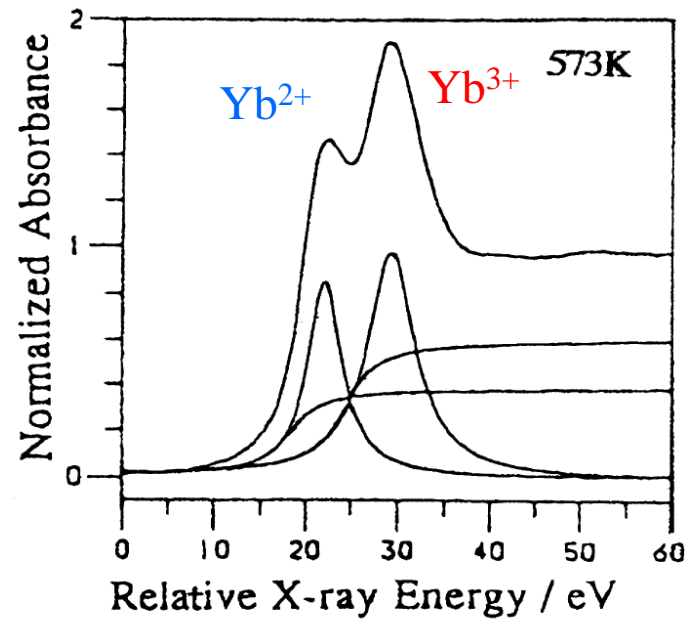


Fig. Yb L<sub>2</sub>-edge normalized XANES of Yb/K-Y zeolites.



## Yb L<sub>2</sub>-edge XANES

$$2p \rightarrow 5d^* : \alpha^2 / (\alpha^2 + (E - E_0)^2)$$

$$\text{continuum: } (1/\pi) \cdot \tan^{-1} ((E - E_0) / \Gamma/2)) + 1/2$$

Yb<sup>2+</sup>とYb<sup>3+</sup>の定量

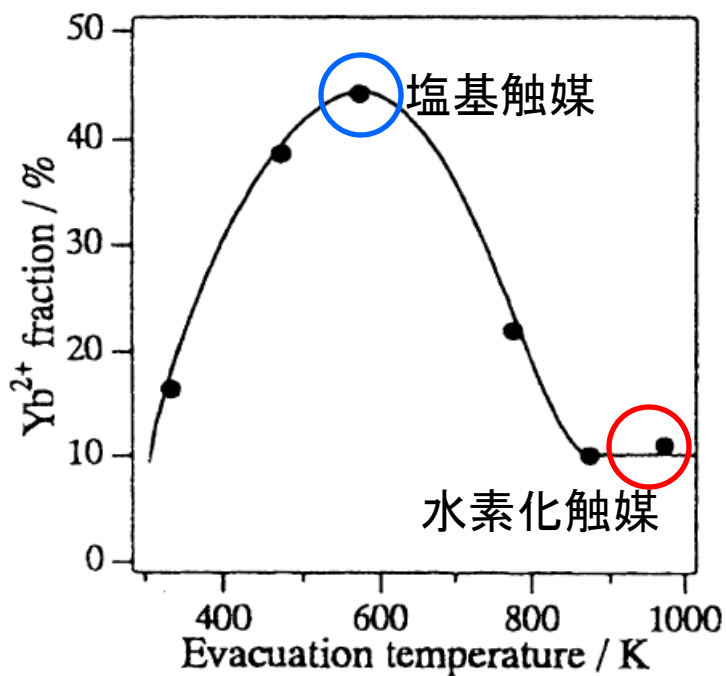
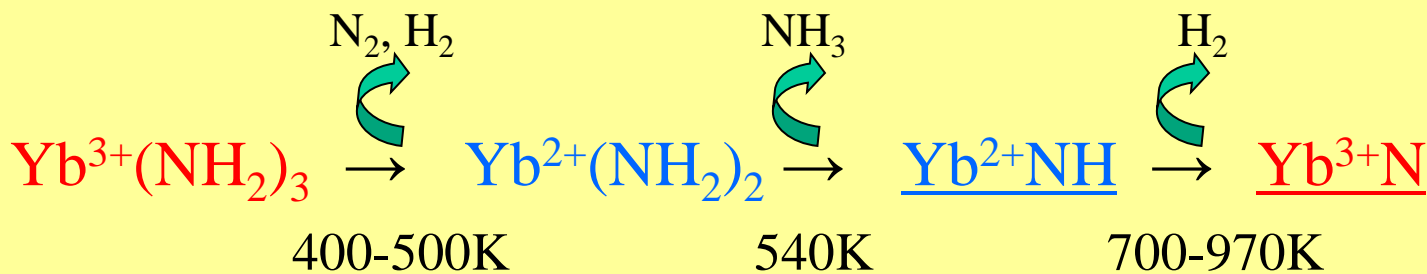


Table Ratio of Yb<sup>2+</sup> and Yb<sup>3+</sup>

Evac. temp./K	Yb <sup>2+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
333	16.4	83.6
473	38.6	61.4
573	44.2	55.8
773	22.0	78.0
873	10.2	89.8
973	11.0	89.0

Fig. Variation of the fraction of Yb<sup>2+</sup> species in Yb/K-Y with the evacuation temperature.



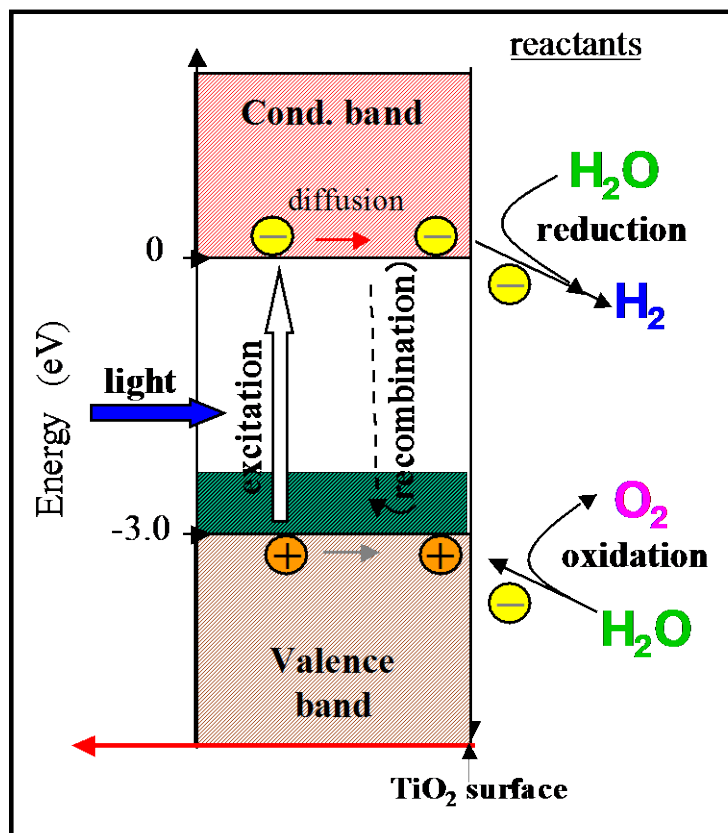
半経験的・定量的な局所構造及び電子状態解析法

# XANESと電子顕微鏡との組み合わせによる高空間分解測定

TiO<sub>2</sub> : 代表的な光触媒

Band gap ~3 eV

紫外光照射によって触媒作用を発現 (太陽光の約4%利用)



TiO<sub>2</sub>への窒素添加

Band gap narrowing

可視光応答性発現  
(Asahi et al, Science 293 (2001) 269)

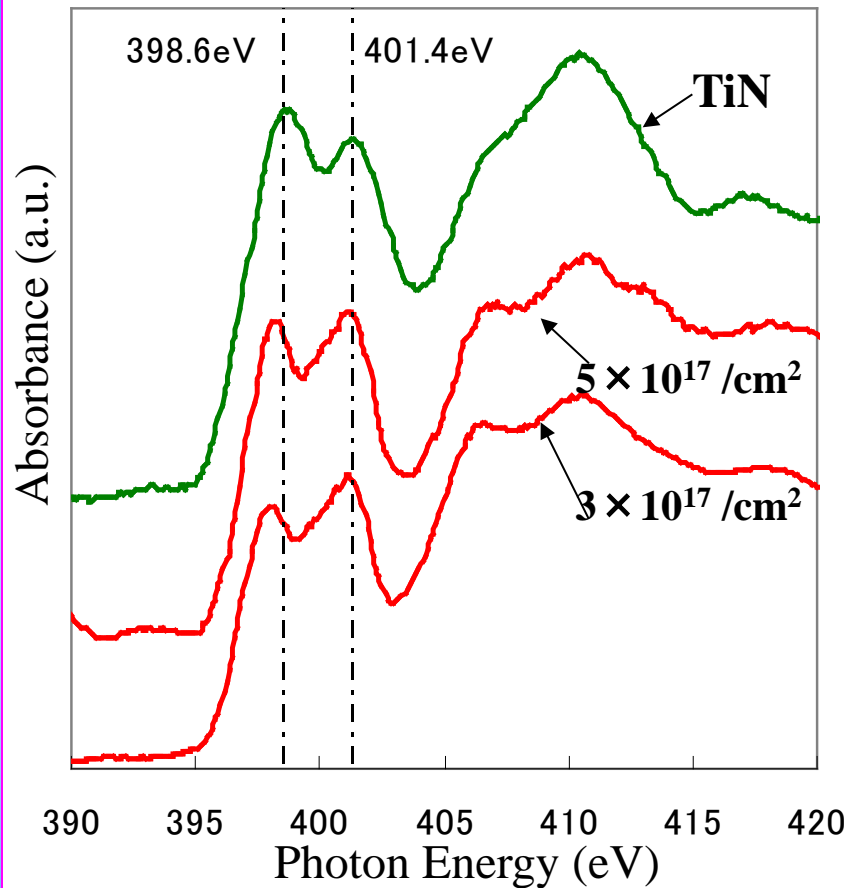
窒素添加に伴い可視  
光領域吸光度増加

Photo-catalysis reaction at TiO<sub>2</sub> surface

**目的:** 活性窒素の局所構造及び触媒中での空間分布を調べ、可視光応答性発現メカニズムについて理解する

# N K-edge XANES 表面近傍の電子状態(表面~十数nm)

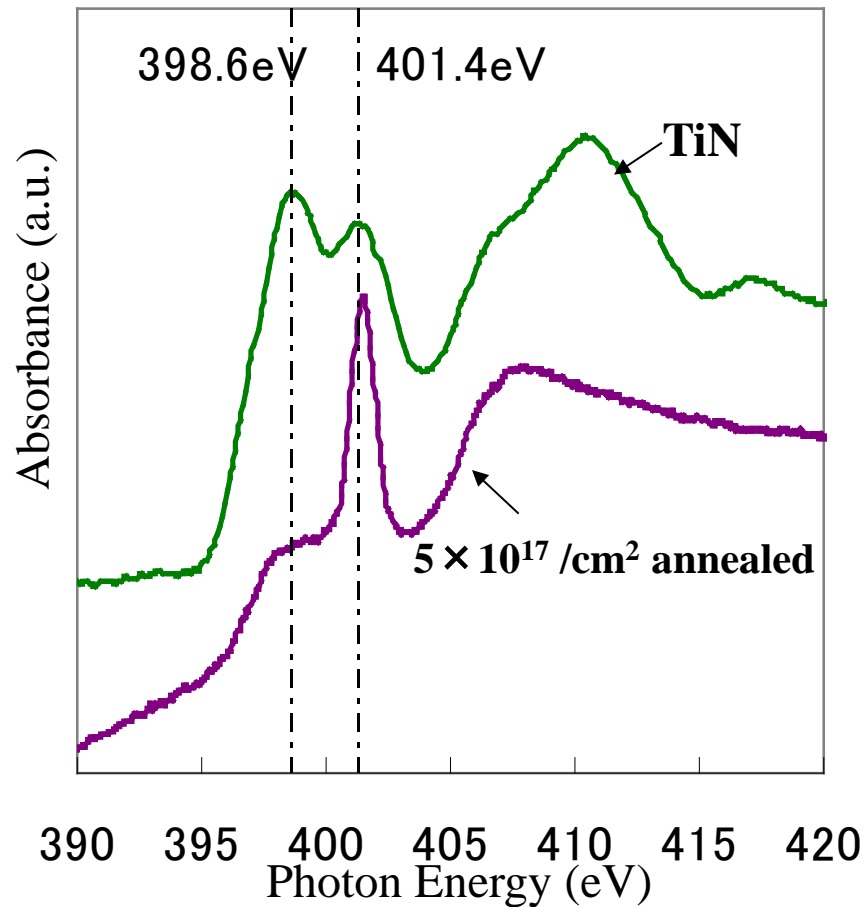
高活性触媒



高活性触媒

398,401 eV のダブルピーク

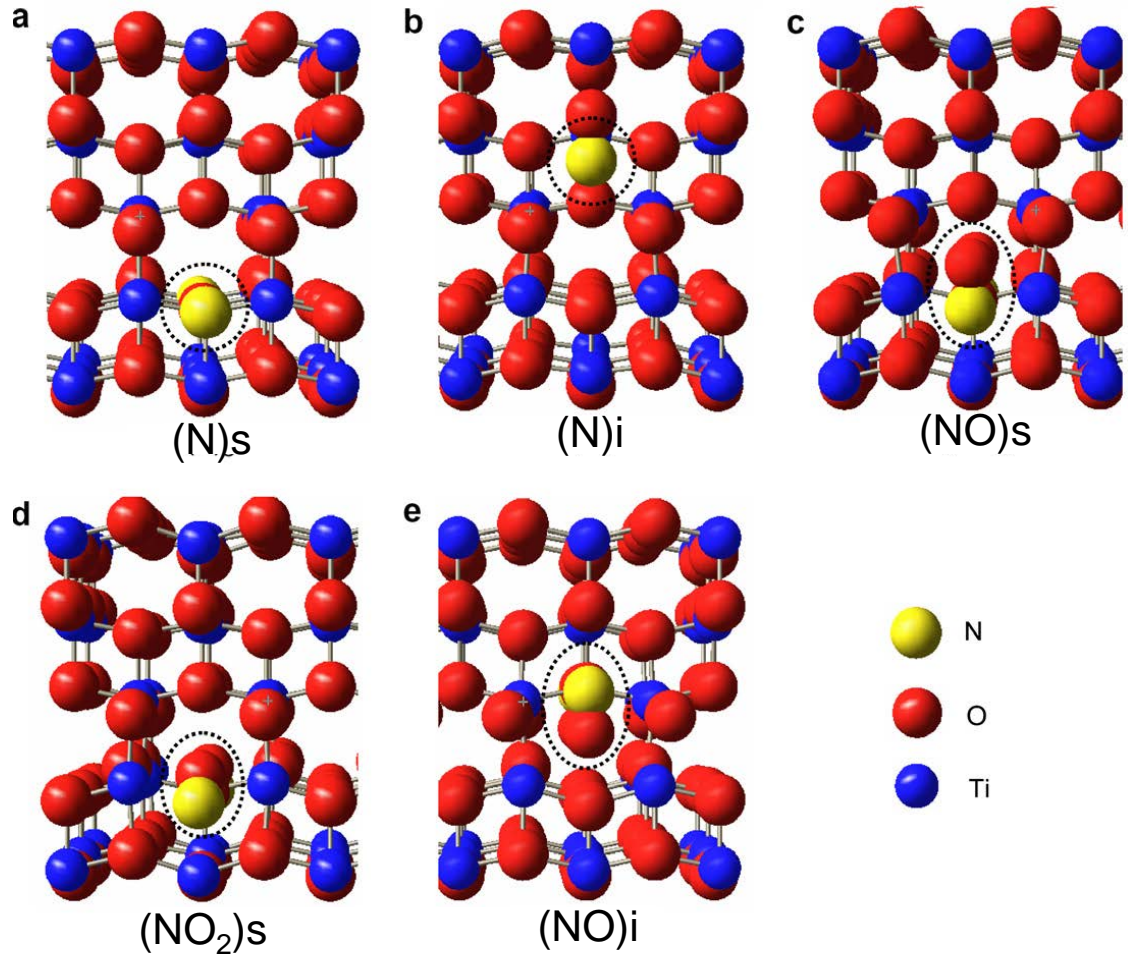
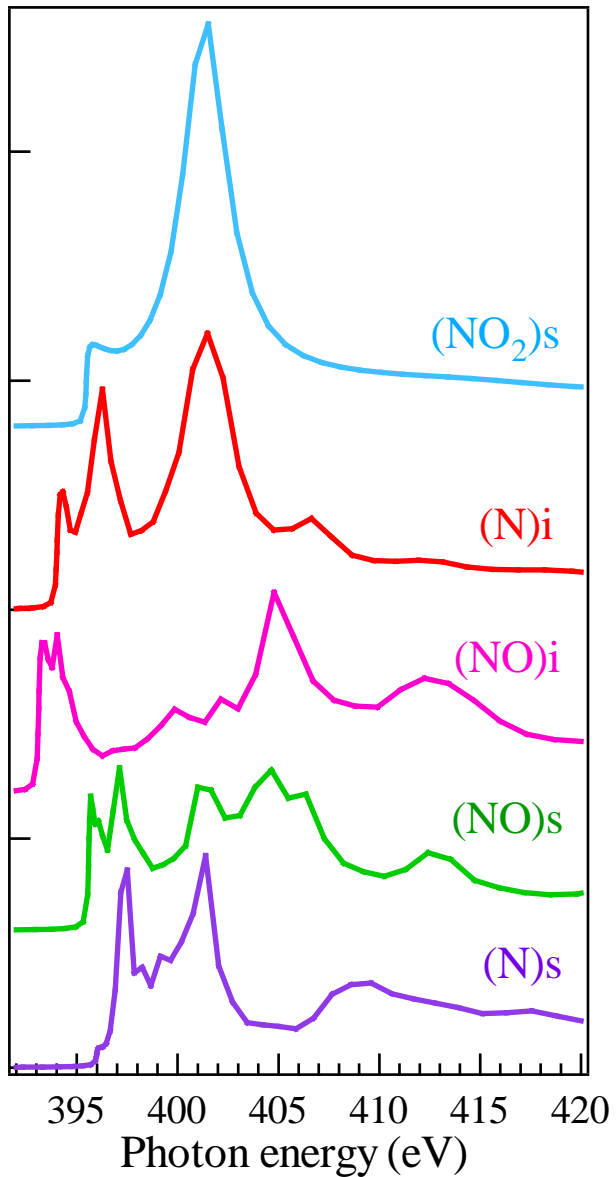
不活性触媒



不活性触媒

401 eV のシングルピーク

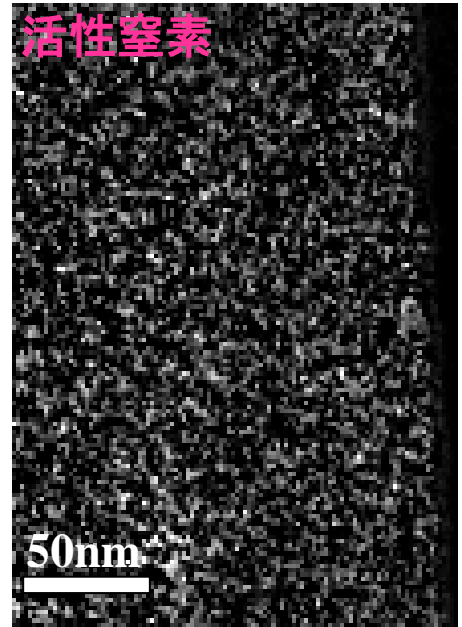
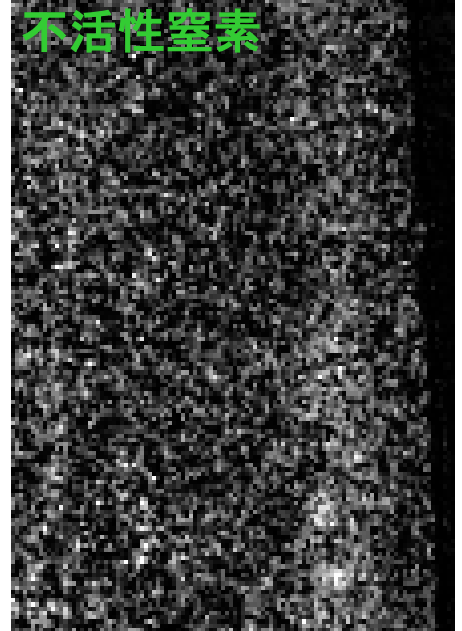
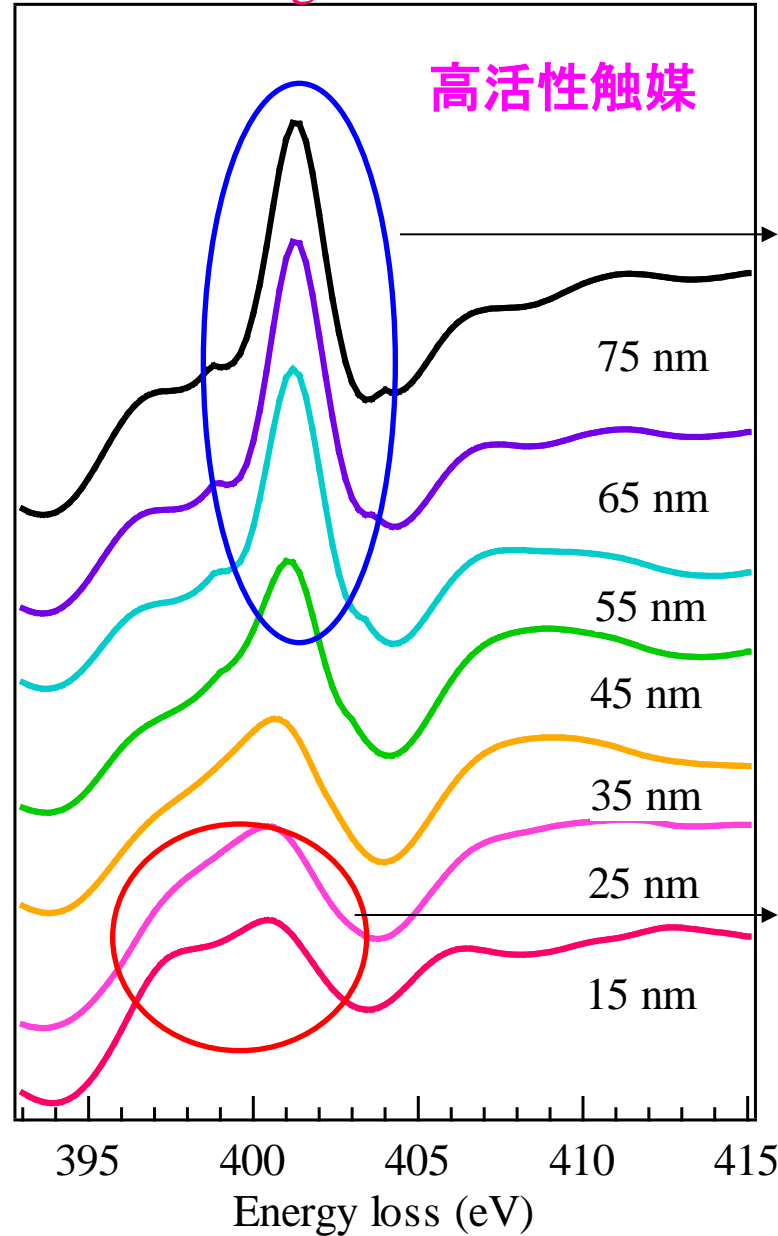
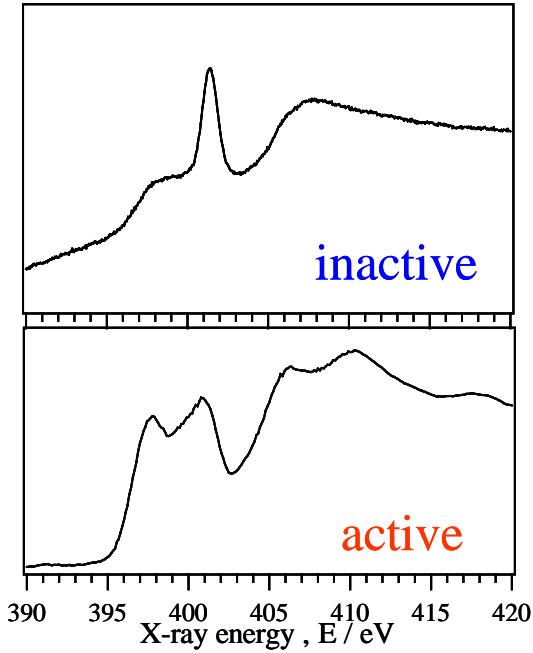




(R. Asahi and T. Morikawa, *Chem. Phys.* 333  
 (2007) 57-63 )

# 活性窒素(置換型窒素)と不活性窒素(分子状窒素)の空間分布

N K-edge EELS



1) ナノ・サブナノサイズの機能成分を対象とした定量的な電子状態・構造解析

2) 大型放射光施設の建設や分光・検出器の進展に伴う微量元素分析

3) XAFS測定法・解析法の工夫による深さ分析や状態選別型分析

4) XAFSと、相補的な手法技術との組み合わせ

理論計算 : XANESシミュレーションによる情報抽出

TEM-EELS : 高空間分解測定、元素・化学状態マッピング

