

表面 EXAFS 法の触媒への応用

松 林 信 行

化学技術研究所 305 つくば市東 1-1

(1991 年 10 月 30 日受理)

Applicability of Surface EXAFS to the Study of Catalysts

Nobuyuki MATSUBAYASHI

National Chemical Laboratory for Industry
1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received October 30, 1991)

放射光を用いた表面 EXAFS の多様な測定法とその特徴について紹介し、触媒研究への応用の現状と将来の可能性について述べる。本来バルクの測定法である透過法は担持触媒に関しては表面の活性種の局所構造に関する有効な解析手段であり、実際、触媒研究に最もよく応用されている。測定セルの工夫などにより、反応場における触媒構造の解析など新しい試みが示された。真の意味の表面 EXAFS の測定法として触媒研究への応用が期待される蛍光 X 線法、全電子収量法、オージェ電子収量法などをとりあげ、それぞれの表面選択性、感度その他の特徴を比較した。また、それらの測定法を複合した EXAFS 測定装置により EXAFS から局所構造、XANES および光電子スペクトルなどから酸化数や電子構造など化学結合状態に関する情報が同時に得られる可能性が示された。

1. はじめに

わが国で放射光利用が本格化してから 10 年あまりが経過した。その間に放射光の代表的な利用法のひとつである EXAFS 法の応用分野は飛躍的に広がり、現在では一般的な局所構造解析手段として定着している。特に担持触媒の構造解析に関してはほかに有効な手段が少ないために、多くの研究者に利用されるようになった。これまでは最も簡便で原理的にも明確な透過法を中心として発展してきたが、近年では、放射光利用技術の高度化、信号検出のためのエレクトロニクスやコンピュータによる解析技術の発達などにより透過法以外の測定法についても注目されるようになってきている。特に表面 EXAFS と呼ばれる電子、蛍光 X 線、脱離イオンなどを検出する一連の測定法は高い表面感度を有するというだけではなく、たとえば従来透過法では測定対象元素の濃度が希薄であるために測定が不可能であった系の分析が可能になるなど多くの可能性をもつ有望な測定法である。本稿では触媒研究に対する EXAFS の応用として透過法を含むいくつかの表面 EXAFS の測定法および特徴につい

て概説した後、触媒研究への応用について筆者らが行ってきたいくつかの実験データを中心に示しながら述べたいと思う。EXAFS の理論あるいは解析法については他書を参照されたい^{1,2)}。

2. 表面 EXAFS の測定

固体表面および吸着分子など表面の EXAFS を測定する手段は数多くある。ここでは触媒研究に应用可能と考えられる代表的な手法について述べる。

2.1 透過法

透過法は可視、紫外や赤外といった光の吸収スペクトルと同様に試料を透過する前後の単色 X 線の強度を測定する方法であり、放射光を用いた場合には入射 X 線と試料透過後の X 線強度を電離箱を用いて検出する装置が一般的である。透過 EXAFS 法は最も標準的な測定法であるが、この手法そのものはバルク全体を測定対象としており、真の意味での表面 EXAFS ではない。しかし、担持触媒のように、測定対象とする元素が表面にのみ分布している場合には表面敏感となり、触媒表面を解析するための有効な手段となる。実際、これまでに触媒研究

に應用されている EXAFS 法はほとんどが透過法によるものである。透過法には主に以下にあげる利点がある。

① 透過法は吸収スペクトルを得るために厳密な意味で原理的に正しい唯一の方法であり、特別な補正が必要なく、取扱いが比較的単純である。

② 測定試料中に測定対象となる元素が適当な濃度範囲にある場合には他の方法に比べて信号対雑音比が高い。したがって、測定時間も比較的短い（通常1試料あたり30分程度）。

③ 対象とする元素の吸収端のエネルギーが硬X線領域（4 keV 以上）にある場合には、大気中で測定できるため、蒸気圧が高く、真空中に適さないものでも測定可能である。また、冷却、高温や真空、高压などの in-situ セルを用いることにより、雰囲気を選択や温度の選択が比較的容易にできるため in-situ 測定が可能である（3.4で述べる）。

逆に短所としては測定しようとする元素の濃度が薄い場合あるいは測定対象元素より重元素が高濃度で共存する場合は信号対雑音比の高い吸収率測定が困難となり、高い精度の解析結果が得られなくなる。

2.2 蛍光X線法

蛍光X線法はX線吸収によって空孔となった内殻に外殻電子が遷位する際に放出される二次X線を検出する方法である。検出方法としてはシンチレーションカウンタや固体半導体検出器（SSD）などによるエネルギー分散法と結晶分光法による方法などがある。前者は検出立体角が大きくて結晶分光法と比べて感度が高いがエネルギー分解能が低く、散乱X線の影響を受けやすい。後者はエネルギー分解能が高く、高い信号対バックグラウンド比が得られるが立体角を大きくすることが困難で一般に感度は低くなる。

そのほかに簡便な検出器として Lytle らが考案した電離箱、扇状ソーラーシリットと吸収端を利用したカットオフフィルターを組合せた検出器が挙げられる³⁾。測定対象元素によって適当なフィルターを選択することにより透過法に近い簡便さで測定できる。試料からの蛍光X線の検出立体角が比較的大きく、検出効率がかなり高いため比較的信号対雑音比の高いスペクトルが得られる。しかし、散乱X線などの影響が完全には取り除けないため、バックグラウンドは比較的高くなる。また、適当なフィルターが選択できない元素や目的とする元素の蛍光X線の近傍に共存元素の蛍光X線が存在する場合などは測定が困難である。

蛍光X線法では検出領域が表面から数 μm から数百 μm で表面選択性に関しては担持触媒を試料とする限り

透過法と状況は変わらない。ただし、蛍光X線の場合には入射X線を全反射領域の入射角で入射する全反射蛍光X線収量法を用いることにより表面選択性を向上させることができる。その場合は、X線照射面積が広がるため光源強度が一定とすると信号強度は小さくなる。

蛍光X線法は一般に信号対雑音比では透過法に比べて劣るが、透過法で測定できない低濃度の試料についても積算時間を増やすことにより測定が可能になるという利点がある。一方、厳密には蛍光収量から吸収スペクトルを得るためにはマトリクス効果を考慮した補正が必要である。特に測定対象元素が高濃度の場合には自己吸収の影響が大きく、EXAFS の振幅から得られる配位数や揺らぎに関する情報は注意して処理しなければ信頼できない結果となる。

2.3 全電子収量法

真空中で物質に光を照射すると光電効果および緩和効果により光電子とオーージェ電子およびそれらの電子が非弾性散乱によりエネルギーを失った二次電子などの電子の放出が観測される。これらすべての電子をチャンネルトロンなどの光電子増倍管で検出することにより、吸収スペクトルと類似のスペクトルが得られる。電子を検出するために表面敏感ではあるが広範囲のエネルギーの電子を検出するため電子の脱出深さ、すなわち分析深さは数十Å 以上になる。試料を電氣的に絶縁すれば、電子が放出されてできる正電荷を補う試料電流を測定することによっても全電子収量と等価の信号が測定できる。いずれの方法でも電子分光する必要がなく、オーージェ電子など特定のエネルギーの電子を測定する場合と比べて、測定装置としては比較的簡単であり、検出する電子が多いため信号対雑音比の面で有利である。また、特定のエネルギーの電子を検出する場合には他の光電子やオーージェ電子の運動エネルギーが重なって、妨害となる場合があるが、全電子収量の場合にはそれらは特に妨害とはならないことなどが利点としてあげられる。逆に、欠点としては対象とする吸収端に関係しない電子も含まれるためバックグラウンドが高くなること、また、共存元素の吸収端が測定する入射X線の領域にある場合にはその吸収端に関係する電子も検出することになるため吸収端が重なって妨害となることなどがあげられる。

電子の平均自由行程は気体分子の存在により極端に短くなり測定できなくなることから電子を検出するためには測定中は試料を高真空中に保たなければならない。試料電流を測定する場合も同様である。したがって、昇華性物質など蒸気分圧の高い物質や真空にすることにより状態の変化してしまう物質は測定に適さない。また、絶縁物質の場合、試料が帯電してスペクトルが得られないこ

とがある。全電子収量法により得られるスペクトルは原理的に吸収スペクトルと等価というわけではなく統計的に類似のスペクトルとなっているため、EXAFSの振幅強度に関しては注意して取扱う必要がある。

2.4 オージェ電子収量法

蛍光X線と同様に、X線吸収によって空孔となった内殻に外殻電子が遷位する際に放出されるオージェ電子収量も吸収確率に比例するため、間接的に吸収スペクトルが得られる。X線に比べて電子の平均自由行程が短いいため、測定対象とするオージェ電子の運動エネルギーに依存して表面層に近い $5\text{ \AA}$ から $50\text{ \AA}$ 程度までの部分の情報が得られる。測定は全電子収量法と同様に真空中に限られ、一般に信号対雑音比は蛍光X線や全電子収量法よりも悪くなる。

オージェ電子の運動エネルギーは元素固有であり、着目する吸収端に固有である。したがって、電子エネルギーアナライザーの運動エネルギーを固定して、特定のオージェ電子の強度を入射X線のエネルギーを掃引して測定することにより、着目する元素の吸収スペクトルが選択的に得られることになる。さらにオージェ電子の化学シフトを利用し、検出する電子の運動エネルギーを選択することによって、複数種の化学状態を含む試料の場合、たとえば、酸化物と金属が混在している場合に各状態の元素のスペクトルを選択的に測定することも原理的には可能である。実際には、検出器や分光器の感度・分解能がまだ十分ではなく、また、バックグラウンドの処理や光電子の影響などの問題もあり、測定は容易ではな

い。

2.5 マルチプローブ複合 EXAFS 測定

これまで述べてきたようにEXAFSは種々の信号検出による測定が可能でありそれぞれ短所長所をもっている。また、それぞれの測定法から得られる情報も少しずつ異なっており、測定法を組合せることにより、多角的な材料分析が可能になる。特に触媒のように必ずしも均一構造を形成しない複雑な対象についてEXAFSから真に有用な情報を得るためには、複数の手法を同時に用いて多角的に研究することが望ましい。そこで筆者らは放射光を用いたマルチプローブ複合EXAFS測定装置を開発した⁴⁾。

図1は複合EXAFS装置のダイアグラムで透過X線、全電子収量、試料電流、オージェ電子収量、蛍光X線収量および光電子スペクトルを同時に測定する機能を有する。蛍光X線検出器には高分解能の集光型結晶分光器、オージェ電子や光電子の検出には半径100mmの高分解能静電半球型アナライザーを用いており、エネルギー分解能に重点をおいた装置となっている。また、大気中に試料をさらすことなく前処理が可能のように、スパッターや蒸着、加熱、反応ガス導入ができるような試料処理室を備えている。特に、触媒試料を高圧反応装置で反応に用いた後、大気中を経由しないで試料を測定装置に導入できるトランスファーベッセルを装備している。この装置は炭素、窒素、酸素など軽元素のK吸収端や遷移金属などのL吸収端に対応する軟X線領域からモリブデン、銀など重元素のK吸収端に対応する硬X線領域まで広い

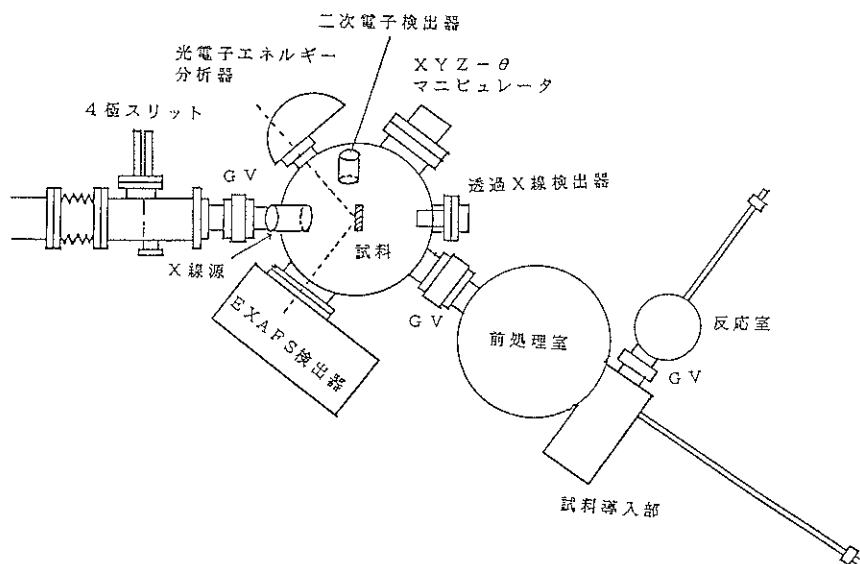


図1 光電子分光とEXAFS複合装置概略図

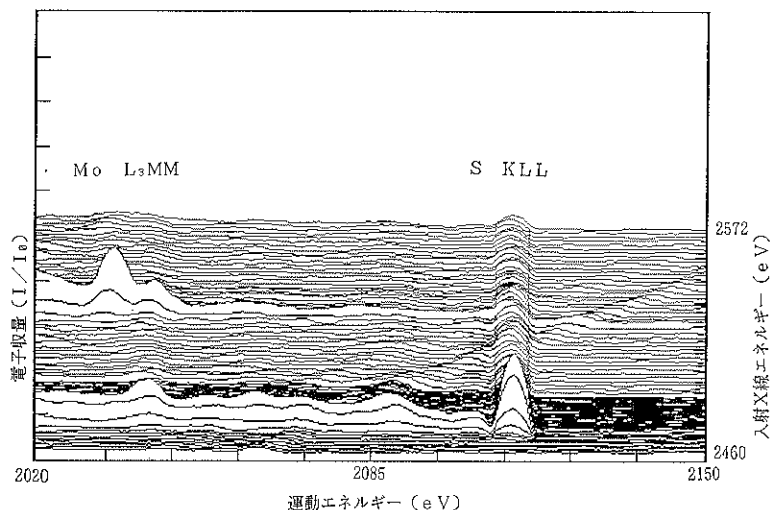


図2 硫化モリブデンの硫黄 KLL オージェ電子スペクトルの入射X線エネルギー依存性 (入射X線エネルギー=2460~2572 eV)

エネルギー範囲をカバーするように設計されており、放射光光源の特性に合わせた効率の良い測定方法を組合せることができる。

高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 (フォトンファクトリー) の BL-11B の軟X線を用いて本装置により得られた硫黄のK吸収端のオージェ電子収量スペクトルを紹介する。図2は硫化モリブデン中の硫黄の KLL オージェ電子スペクトル (運動エネルギー=2020~2150 eV) を入射X線エネルギーを硫黄のK吸収端近傍 (2460~2572 eV) で掃引し、各スペクトルを入射X線エネルギーに対応してプロットしたものである。運動エネルギー 2110 eV に現れているピークが硫黄 $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子ピークである。入射X線のエネルギーの増加とともに低運動エネルギー側から高運動エネルギー側にシフトしている (図の左下から右上に向かって移動している) ピークは光電子ピーク (不純物の酸素 1s) である。入射X線エネルギー 2520 eV で運動エネルギー 2035 eV 付近に現れているピークはモリブデン LMM オージェ電子ピークである。

これらのスペクトルから硫黄の KLL オージェ電子ピークのみを分離してプロットしたものを図3に実線で示す。点線で示したスペクトルは同時に測定した全電子収量によるものである。全電子収量法では 2520, 2640, 2900 eV にモリブデンの L_{III} , L_{II} , L_I の吸収端が現れている。硫黄 KLL オージェ電子収量法ではオージェ電子ピークの波形分離によりこれらのピークを取り除くことができた。この結果は硫化モリブデンは全電子収量法では EXAFS の解析が不可能であるが、オージェ電子収量法で測定すれば解析が可能であることを示してい

る。

同様に測定した硫酸イオンの硫黄の KLL オージェ電子スペクトルの入射X線エネルギー依存性を図4に示す⁵⁾。運動エネルギー 2102 eV 付近に (入射X線エネルギー 2478~2485 eV のとき) 現れている強いピークは吸収端近傍に現れる形状共鳴現象により励起された共鳴オージェ電子のピークで、入射X線 2482 eV あたりから現れる 2098 eV 付近のオージェ電子ピークが通常のオージェ電子放出過程で放出されるオージェ電子である。硫化モリブデンとの比較でわかるように化学状態によって吸収端近傍でのオージェ電子の挙動は異なる。この現象を利用することにより、対象元素の電子状態を知ることにも可能であることがわかる。

このように、高いエネルギー分解能を有するアナライザーを用いることによって、オージェ電子をピーク分離して入射X線に対してプロットすることによりX線吸収スペクトルが得られ、同時にオージェ電子の挙動や光電子スペクトルから対象元素の電子状態を知ることができる。触媒試料の測定には感度や分解能の点でまだ問題が残されているが、より高強度の光源と高分解能の分光器が得られれば、表面の解析手段としてより確度の高い手段となることが期待される。

2.6 放射光光源の高強度、高分解能化

すでに述べた測定法のうち透過法を除いて、まだ応用例は特殊な系に限られている。それは、入射X線である分光後の単色X線のエネルギー幅や強度が一般の触媒などに応用するには十分でないためである。そこで筆者らは、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設において挿入型放射光光源である多極ウィグラー/アンジュレー

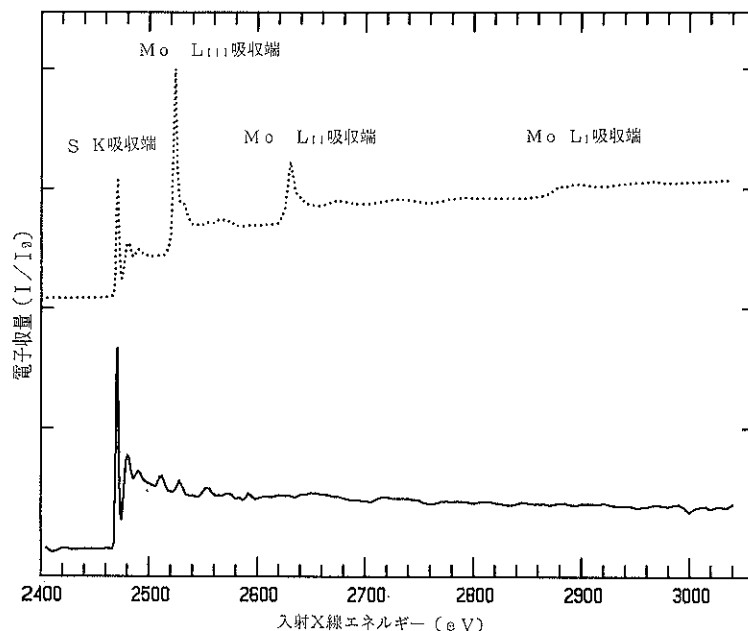


図 3 硫化モリブデンの硫黄K吸収端のX線吸収スペクトル
点線：全電子収量法，実線：硫黄 KLL オージェ電子収量法

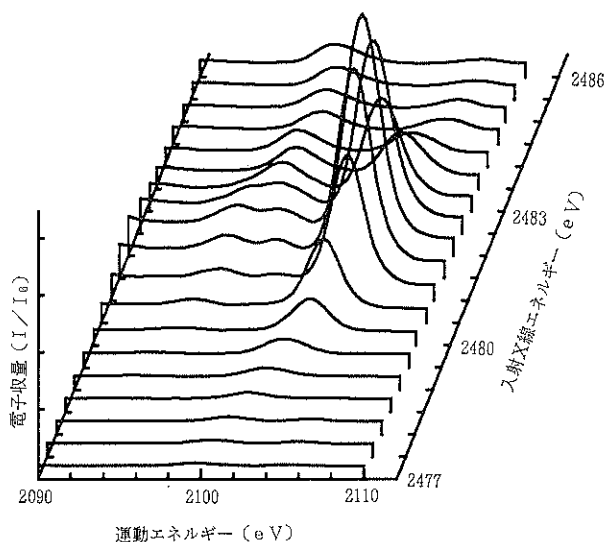


図 4 硫酸ナトリウムの硫黄 KLL オージェ電子の入射X線エネルギー
依存性（入射X線エネルギー＝2476.5～2486 eV）

タを光源とするビームラインを開発している⁶⁾。硬X線領域（4 keV 以上）では強力光源を利用して蛍光X線を中心とした測定により、主に重元素を対象とした研究を行っている。また、軟X線領域（200～1000 eV）では、高分解能かつ高強度の単色光を利用して、表面 EXAFS の材料評価への応用を試みる予定である⁷⁾。

3. 触媒研究への応用

EXAFS が触媒の研究に応用されはじめたのは放射光が利用できるようになり、EXAFS が局所構造研究の手段として注目を集めはじめた時期とほぼ一致する。すなわち、EXAFS は触媒研究者にとって待望の構造解析手

段であった。これは、触媒が一般にマクロな結晶構造をもたないため、X線回折法は有効ではなく、活性金属種の周りの局所構造を選択的に知りたいという要求が強かったからである。また、他の表面分析法と違って、透過法を用いれば、周りの雰囲気を変えずに測定できるということも大きな利点である。以下、例を示しながら、触媒研究への EXAFS 法の応用について述べる。

3.1 触媒構造

一般に触媒の活性成分としては遷移金属などが用いられることが多いが、マクロな結晶構造を有していることはほとんどなく、特に活性サイトの構造に関しては不明のことが多い。EXAFS では特定の活性金属種の周りの構造のみが選択的に得られるために、活性点にかかわる触媒構造を研究する手段としてはきわめて有効な方法となる。

図5はアルミナ担持硫化モリブデン触媒のモリブデン担持量を変化させたときの硫化モリブデンの Mo K 吸収端の EXAFS のフーリエ変換スペクトルである。触媒上のモリブデンは種々の状態で存在し、その平均構造が EXAFS で得られる。低担持量領域では $1.6 \sim 1.8 \text{ \AA}$ のピークから Mo-O が残っていることがわかる。 $2.4 \text{ \AA}$ の Mo-S および $3.2 \text{ \AA}$ の Mo-Mo のピークをみると担持量を増加させるにつれてそれぞれのピーク強度が増大し、ピーク強度比も MoS_2 結晶の場合に近くなって

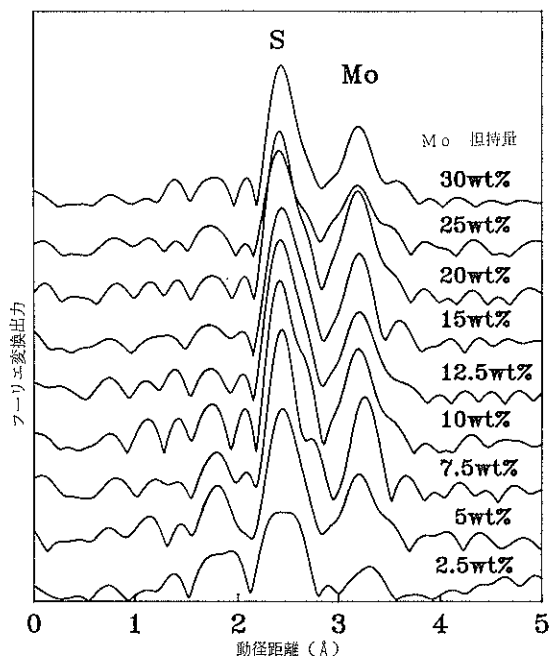


図5 Moの担持量が異なるアルミナ担持モリブデン硫化物触媒の EXAFS スペクトル

いることから、その平均構造が MoS_2 結晶構造に近くなっていることがわかる。すなわち低担持量では担体上で高分散状態で担持され、担体であるアルミナの酸素との結合が残っているのに対して、高担持量では平均的には硫化モリブデン結晶化していることがわかる。また、単分子層担持領域を越えた 25 および 30 wt% 担持触媒では Mo-Mo ピーク強度は逆に減少している。この場合、ピーク強度が減少したことは Mo-Mo 結合の減少というよりはむしろ Mo-Mo の距離のばらつきが大きくなったことが考えられる。一般に活性金属の担持量が増加するにつれて活性は向上するが、このような高担持量領域では逆に活性が減少している。EXAFS の結果と触媒活性の減少を総合して考えると、担持量が高すぎる場合は、担体と直接相互作用をもたない多層となった硫化モリブデンの団塊を生じ、活性サイトが逆に減少したことを示唆している⁸⁾。

硫化物触媒では硫黄空孔が活性点になると考えられており、硫黄の周りの局所構造を知ることは直接活性サイトに関する情報を得ることになる。図6にHYゼオライトに担持した鉄硫化物触媒の硫黄のK吸収端の XANES スペクトル⁹⁾を示したが、図から明らかなように硫化鉄結晶粉末の硫黄とは大きく異なっている。硫酸イオンともまったく違う形状であることから硫黄が酸化されていないことは明らかである。このように、担体上に分散することにより硫化鉄中の硫黄の電子構造、局所構造がバルクの鉄硫化物と大きく異なっていることがわかる。測定が超高真空を必要とすることや、十分な感度を得るには長時間測定が必要になるなどの問題点があり、表面 EXAFS を直ちに実用触媒に応用することは困難である

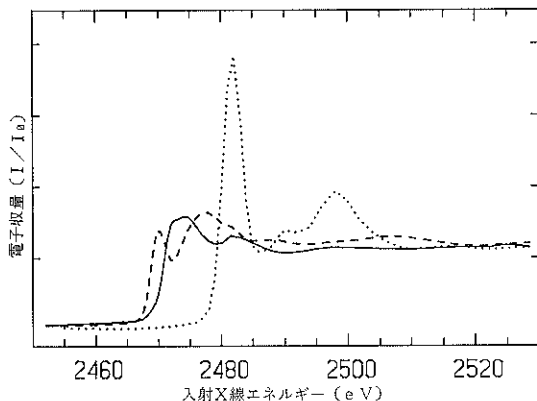


図6 HYゼオライトに担持した鉄硫化物触媒、硫化鉄、硫酸イオンの硫黄のK吸収端の XANES スペクトル

実線：HYゼオライトに担持した鉄硫化物触媒、
破線：硫化鉄結晶粉末、点線：硫酸イオン

が、さらに強力な光源を利用できるようになり検出器の改善などが進めば十分に実用触媒への応用が可能になるであろう。

3.2 触媒劣化

触媒は反応中にさまざまな劣化作用を受け、活性が低下する。その劣化要因としては反応原料あるいは生成物の触媒表面上へのたい積や酸化や還元作用による活性金属の化学状態の変化、活性金属の分散状態の変化などが考えられる。こうした劣化要因を調べるためには、できるだけ反応中と同じ状態で解析する必要がある。透過EXAFSの特徴として反応物などが付着した状態で測定できるため、反応中の活性金属の酸化状態と凝集状態が推測できる。

図7は石炭液化油の水素化処理に長期間（約1500時間）使用したNi-Mo系アルミナ担持硫化物触媒の反応器の入口部、中間部、出口部の触媒のモリブデンのK吸収端のEXAFSのフーリエ変換スペクトルである¹⁰⁾。出口部に近いほど2.4 ÅのMo-Sおよび3.2 ÅのMo-Moのピークが増大しており、硫化モリブデンの結晶化が進んでいることがわかる。

図8は使用済み触媒を焼成処理により再生するための条件を決めるためにCo-Mo系アルミナ担持硫化物触媒の未硫化の新触媒、硫化後の触媒、硫化後の触媒を653 Kで部分的に酸化した触媒について、MoのK吸収端のEXAFSにより得られた動径分布を比較したものである¹¹⁾。1.8 ÅのMo-Oピーク、2.4 ÅのMo-Sピーク、3.2 ÅのMo-Moピークを比較することにより酸化された程度がわかる。このとき残存している硫化物が基本的には硫化モリブデン結晶構造を維持していること

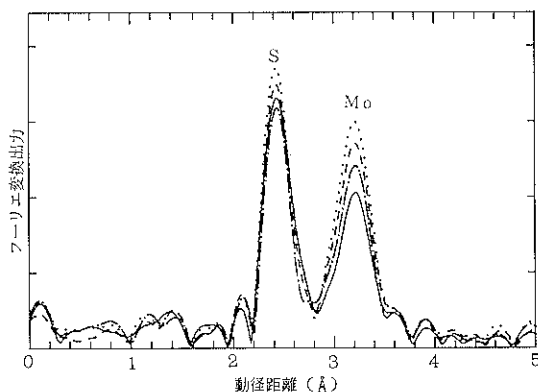


図7 Ni-Mo系アルミナ担持硫化物触媒の新触媒および使用済み触媒のMo K吸収端のEXAFSのフーリエ変換スペクトル

実線：新触媒，一点鎖線：使用済み（反応器入口部），破線：使用済み（反応器中間部），点線：使用済み（反応器出口部）

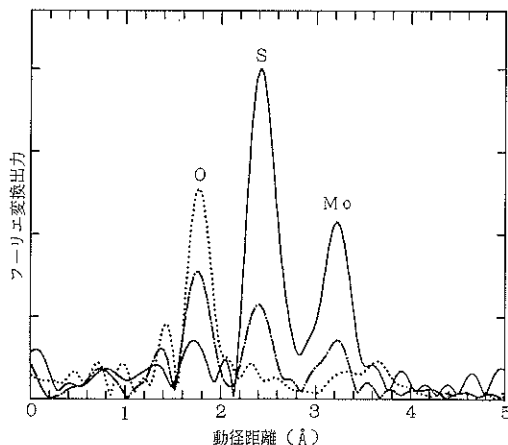


図8 Co-Mo系アルミナ担持硫化物触媒の未硫化の新触媒，硫化後の触媒，硫化後の触媒を焼成処理により部分酸化した触媒のMoのK吸収端のEXAFSのフーリエ変換スペクトル
実線：硫化触媒，一点鎖線：再酸化触媒，点線：未硫化触媒

もわかる。

3.3 反応機構

触媒研究において触媒活性点上での反応分子の吸着挙動を追跡することは反応機構を研究するうえできわめて重要である。反応物質の構成成分として重要な炭素、窒素、酸素などの元素のK吸収端は200～1000 eVの軟X線領域にあるため、これらの元素のEXAFSやXANESを測定するためには200～1000 eVの軟X線を利用する必要がある。EXAFSやXANESスペクトルおよび光電子スペクトルを組合せることにより吸着サイトの構造や酸化数、電子状態に関する情報などが得られるが、表面吸着原子の割合が少なく、バルク全体に比べ信号が微弱となることから、強力な光源と高感度の分析装置が必要となる。現在までのところ、単結晶の清浄表面上の吸着分子の研究¹²⁾などに限られているが、今後放射光や分光器、検出器の性能向上により実用触媒について応用されることが期待される。

3.4 in-situ 測定

すでに述べた触媒劣化の研究などのように反応後の触媒の状態をできるだけ変化させないで測定することも、ある意味でのin-situ測定であり、他の解析手法に比べてEXAFSが有利な点のひとつである。一方、本来の意味でのin-situ測定として、触媒が反応中に作用している状態でのEXAFSを測定できれば反応機構や触媒活性点の構造を調べるうえで理想的である。反応によっては、高温や高圧が必要な場合もあるが、透過法用のさまざまなin-situ測定用のセルが考案されている¹³⁾。

Neils らは 160°C で 68 気圧までかけられる高圧反応セルを in-situ EXAFS 測定用に考案し、メタノール合成のための銅および亜鉛の酸化物触媒についての測定を行っている¹⁴⁾。このような in-situ EXAFS 測定用セルの開発は地味ではあるが触媒などの表面での反応を研究するためには重要な課題である。

4. ま と め

EXAFS には種々の測定法があり、それぞれ特徴がある。今回紹介した以外にも、光電子収量法¹⁵⁾、光脱離イオン収量法¹⁶⁾、蛍光法¹⁷⁾、全反射法¹⁸⁾、X線ラマン散乱法¹⁹⁾、X線光音響法²⁰⁾などもある。この多様性は触媒研究にとって好都合であり、必要な情報によって測定法を選択することができる。しかし、前述したように現実にはまだ透過法以外の応用例は少ない。ちなみに 1990 年のケミカルアブストラクト (CAS) を EXAFS AND CATALYST で検索したところ 45 件あったが (うち 15 件が日本からのものであった)、すべて透過法によるものであった。今後は放射光利用技術の進歩により真の意味の表面 EXAFS が触媒研究に応用されることが期待される。

文 献

- 1) T. M. Hayes and J. B. Boyce: *Solid State Phys.* **37**, 173 (1982).
- 2) 細谷資明, 川村隆明, 深町共栄: *応用物理* **47**, 708 (1978).
- 3) F. W. Lytle, R. B. Gregor, D. R. Sandstrom, E. C. Marques, J. Wong, C. L. Spiro, G. P. Hoffman and F. E. Huggins: *Nucl. Instr. & Meth.* **226**, 542 (1984).
- 4) N. Matsubayashi, I. Kojima, M. Kurahashi, A. Nishijima, A. Itoh and T. Utaoka: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2533 (1989).
- 5) N. Matsubayashi, H. Shimada, I. Kojima, M. Kurahashi, T. Ohta, A. Itoh and A. Nishijima: *J. J. Appl. Phys.* **28**, L1051 (1989).
- 6) 科学技術振興調整費「新ビーム技術による高性能機能材料の分析・評価技術に関する研究」(第 I 期) 成果報告書: 科学技術庁研究開発局, (1989), 同 (第 II 期) 成果報告書: 科学技術庁研究開発局 (1991).
- 7) N. Matsubayashi, H. Shimada, K. Tanaka, T. Sato, Y. Yoshimura and A. Nishijima: *Rev. Sci. Instrum.* 63 in printing
- 8) 西嶋昭生, 島田広道, 佐藤利夫, 霞村雄二, 松林信行, 亀岡 隆: *石油学会誌* **32**, 35 (1989).
- 9) N. Matsubayashi, H. Shimada, Y. Yoshimura, T. Sato, A. Nishijima and T. Ohta: *Photon Factory Activity Report* #6, 246 (1989).
- 10) A. Nishijima, H. Shimada, Y. Yoshimura, T. Sato and N. Matsubayashi: *Studies in Surface Science and Catalysis* **34**, 39 (1987).
- 11) Y. Yoshimura, N. Matsubayashi, H. Yokokawa, T. Sato, H. Shimada and A. Nishijima: *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1092 (1991).
- 12) T. K. Sham and R. G. Carr: *J. Chem. Phys.* **84**, 4091 (1986).
- 13) K. Asakura, K. Kitamura-Bandoo, K. Isobe, H. Arakawa and Y. Iwasawa: *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3242 (1990).
- 14) T. L. Neils and M. James: *J. Catal.* **118**, 79 (1989).
- 15) G. M. Rothberg, K. M. Choudhary, M. L. den Boer, G. P. Williams, M. H. Hecht and I. Lindau: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1183 (1984).
- 16) M. L. Knotek, V. O. Jones and V. Rehn: *Phys. Rev. Lett.* **43**, 300 (1979).
- 17) A. Bianconi, D. Jackson and K. Monahan: *Phys. Rev.* **B17**, 2021 (1978).
- 18) R. Barchewitz, M. Cremonese-Visicato and G. Onori: *J. Phys.* **C11**, 4439 (1978).
- 19) K. Tohji and Y. Udagawa: *Phys. Rev.* **B36**, 9410 (1987).
- 20) T. Masujima, H. Kawata, M. Kataoka, H. Shiawaku, H. Yoshida, H. Imai, T. Toyoda, T. Sano, M. Nomura, A. Iida, K. Kobayashi and M. Ando: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2522 (1989).