

先端追跡

[R-279] 位相問題と表面構造

位相問題はX線、電子線などの回折実験において強度のみが測定されることに起因するもので、回折強度を利用した構造解析をするときの基本的な問題点である。X線の構造因子とよばれる量 $F(\mathbf{k})$ ($\mathbf{k}$ は散乱ベクトル)は実空間における電子密度分布をフーリエ変換したもので、この $|F(\mathbf{k})|^2$ が回折強度に比例する。もし $F(\mathbf{k})$ が得られれば、これを逆フーリエ変換すれば実空間の電子密度が求まり、結晶構造は決定される。しかし回折強度からは $|F(\mathbf{k})|$ しか得られないので結晶構造はこのままでは決まらない。 $F(\mathbf{k})$ の位相を決める必要がある。

最近この位相問題を解決する方法としてオーバーサンプリング法がさかんになり、これを利用して表面やナノ粒子の形状を決めようとする試みが行われている。Robinson¹⁾はシンクロトロン放射光からの干渉性の良いX線を利用して金のナノ粒子の形を求めている。すなわちX線の可干渉距離より小さなナノ粒子の形状をオーバーサンプリング法によって求めている。オーバーサンプリング法とはブラッグ反射強度とともにこれ以外の散乱強度を測定し、逆空間($\mathbf{k}$ -空間)における情報量を増して $F(\mathbf{k})$ の位相を求めるものである。位相を求めるのにはFienup²⁾のアルゴリズムが良く使われている。

この方法はX線ばかりでなく電子線など他の回折法にも利用できる。X線も電子線も表面構造解析手段として重要である。STMは表面第一層の原子配列を決めるには有力であるが、表面数層からさらに界面までの構造を3次元的に求めるのには回折法は欠かせない。これから回折法による表面構造解析が表面研究にとって重要であることが再認識されることになると思われる。

文 献

- 1) I.K. Robinson et al.: Phys. Rev. Lett. **87**, 195505 (2001).
- 2) J.R. Fienup: Appl. Opt. **21**, 2758 (1982).

(山梨大 川村隆明)

[R-280] 透過電子顕微鏡による触媒のその場観察

触媒反応の理解には、触媒が実際に機能している高圧反応ガスが存在する環境下での観察、いわゆるその場観察が必要不可欠である。そのため近年では、走査トンネル顕微鏡¹⁾や和周波発生分光法²⁾などを用いて、その場観察の試みが精力的に行われるようになってきている。

デンマークのグループは、原子分解能の透過電子顕微鏡(TEM)を用いてアンモニア合成触媒(Ba-Ru/BN)³⁾とメタノール合成触媒(Cu/ZnO)⁴⁾のその場観察に成功し、担体上に保持された金属微粒子の構造や助触媒として添加した元素が反応ガスの存在下でどのように振る舞うのかを明らかにした。

Ba-Ru/BN触媒は、アンモニアの合成触媒として高い活性を示す。BN担体上に分散したRu微粒子は、反応ガスのない環境下では3~4層のBNに覆われており、反応促進剤として添加したBaはTEM像には見出されない³⁾。しかし、反応条件下(300~600℃, 3:1 H₂/N₂ 3~5 mbar)では、Ru微粒子はBNでは覆われておらず、2種類のBa含有相が表面に形成される。一つはアモルファス相、もう一つはバリウム酸化物相であり、後者のBaがアンモニア合成の活性点となり、前者はBaのリザーバーとして機能するのではないかと推察している³⁾。

一方、ZnO表面に担持されたCu微粒子は、導入ガスの種類によってその形状が可逆的に変化する。例えば、220℃でH₂ガスを導入してもCu微粒子の構造は変化しない(これはH₂が吸着しないため)。しかし、H₂Oを導入すると、H₂OはCu微粒子表面の(110)面に優先的に吸着しこの面を安定化するため、(110)面の占める割合が他の低指数面に比べて大きくなる。その結果、微粒子の形状は大きく変化する。H₂Oガスの混入を止めると、(110)表面からのH₂Oの脱離に伴いCu微粒子の形状は再び元に戻る⁴⁾。

これら二つの結果は、担持金属微粒子や添加物が反応ガスの存在下で極めてダイナミックに振る舞うことを示しており、その場観察の重要性ばかりでなく、触媒の動的過程を追跡することの重要性も示している。

文 献

- 1) K.B. Rider et al.: Phys. Rev. Lett. **86**, 4330 (2001).
- 2) T. Dellwig et al.: Phys. Rev. Lett. **85**, 776 (2000).
- 3) T.W. Hansen et al.: Science **294**, 1508 (2001).
- 4) P.L. Hansen et al.: Science **295**, 2053 (2002).

(東工大 小澤健一)