



HOKKAIDO
UNIVERSITY



MultiAtom Resonance X-ray Raman ? の可能性について

Natee Sirisit, 城戸大貴, 脇坂祐輝, 高草木 達, 朝倉清高, 関澤央輝, 坂田智哉, 宇留賀朋哉, 岩澤康裕

北大触媒研, 電気通信大学, JASRI



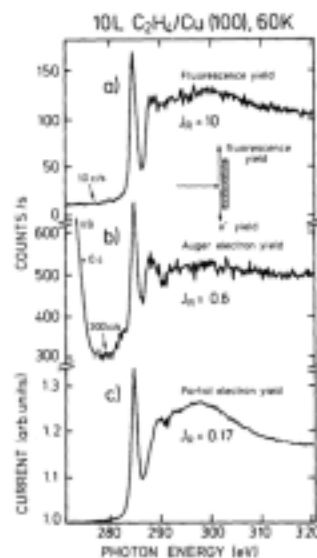
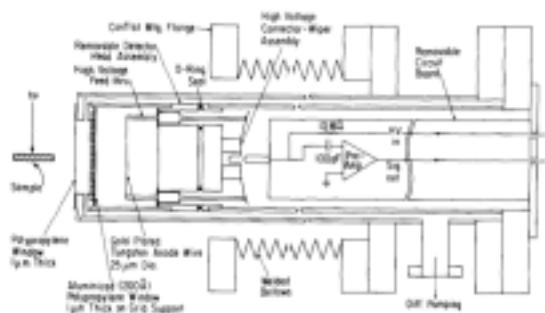
吸着種のXAFSがとれたら しかも反応ガス存在下で

軟X線領域(290eV)で
蛍光XAFSを使うことで可能



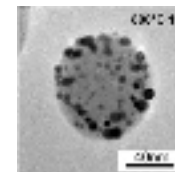
ガス中の炭素種との区別が難しい。

圧力が高くなると軟X線の吸収が大きくなる



Multi Atom Resonance X-ray (MARX)-RAMAN

原子ペアがわかる!!

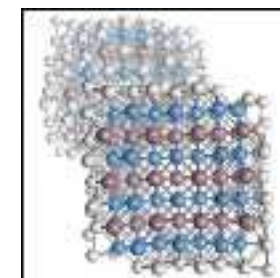


<http://reg.mcon-mannheim.de/onlineprogramm-mmv/render.aspx?kongressID=53&t=a&n=26002&speech=ENG>

Pt/SiO₂があった。Operandoで酸素を測定した。吸着している酸素だけを取り出したい。

虎の威を借りる狐!!

狐一人の時ではなく、虎を従えた狐を測定する。



http://www.csa-group.de/csa_systems.html



<http://kenyukai10.exblog.jp/15780692/>

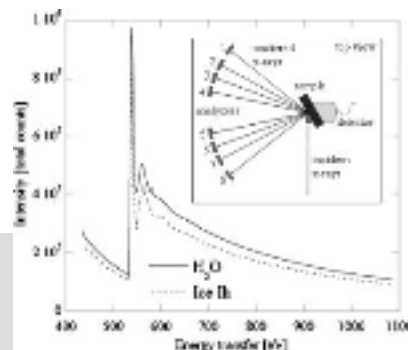
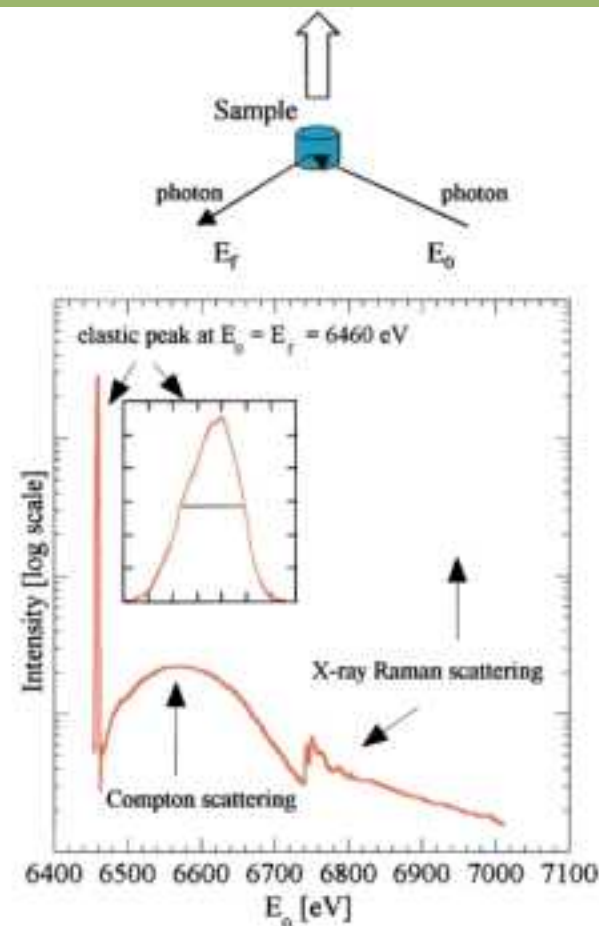
X-ray RAMAN

. It is difficult to carry out in situ for Low-Z element.

Use hard X-ray and observe the loss spectra EELS.

C,N,O can be measured Hard X-ray.

Raman has two problems –
Bad S/N.



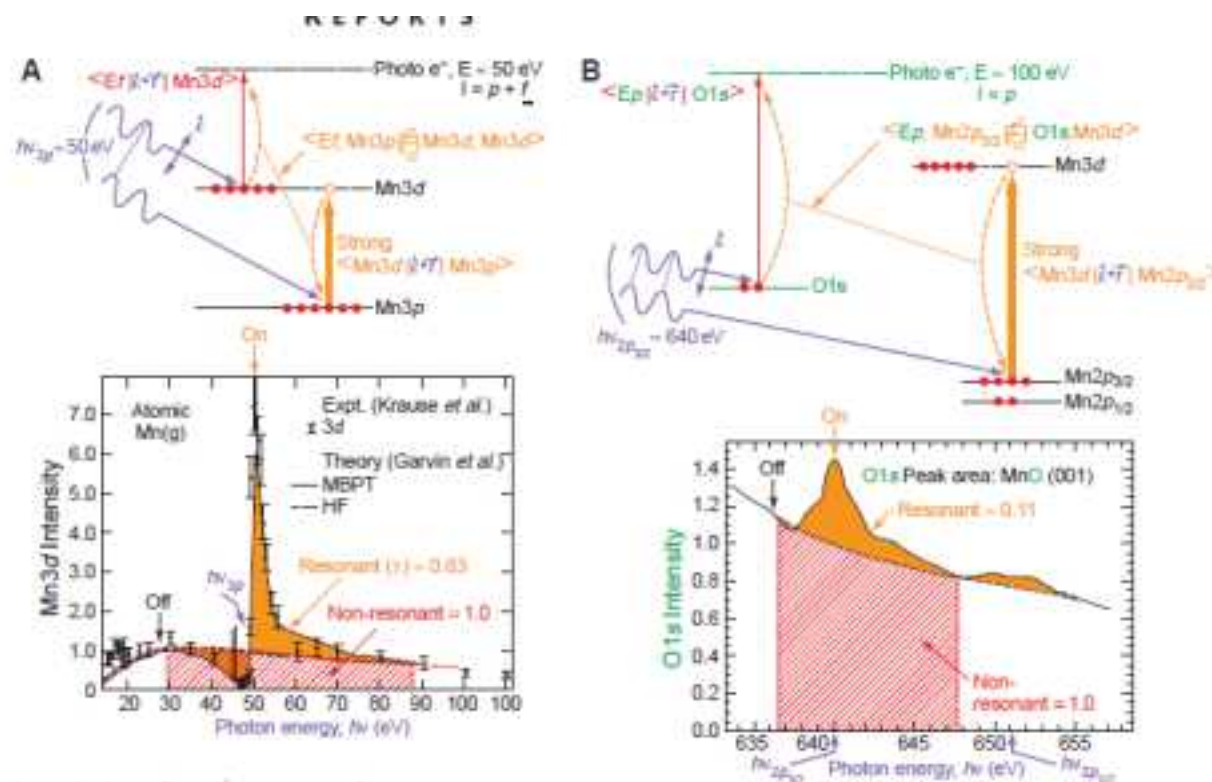
JCP. 127, 174504
(2007); <https://doi.org/10.1063/1.2784123>
Uwe Bergmann^{a)}

(K. Tohji, Y. Udagawa, Physical Review B 1987, 36, 9410-9412.)

XAFS is element specific not bond specific.

気相や液相の酸素と吸着種を区別できない。

MARPE (Multi Atom Resonance Photoemission)



(A. Kay, C.S. Fadley, Resonant photoemission: a method for determining near-neighbor atomic identities and bonding. Science. 281,679(1998).)

MARX-RAMAN

1. **XAFS**は元素選択的 結合に敏感
だったら

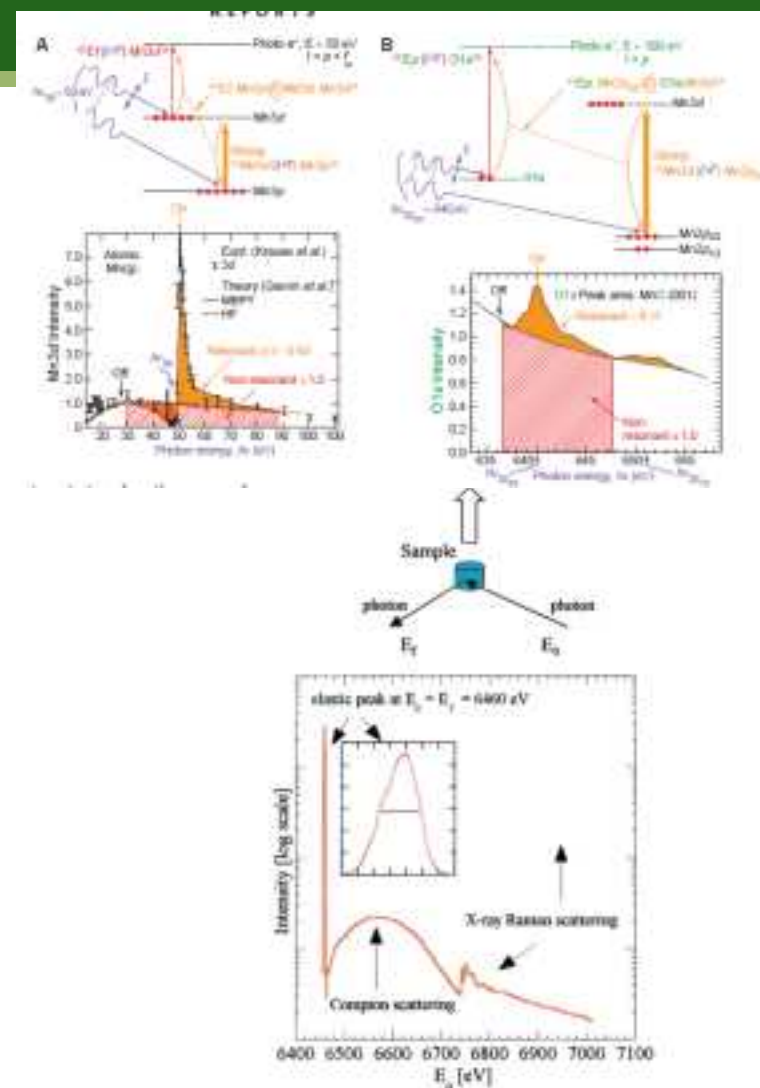
2. 結合に敏感な方法は?

MARPE (Multi Atom Resonance Photo Emission)

(A. Kay, C.S. Fadley, Resonant photoemission: a method for determining near-neighbor atomic identities and bonding. Science. 281,679(1998).)

3. **X-ray Raman**: 炭素のK-edge XAFSを
硬いX線で見ると

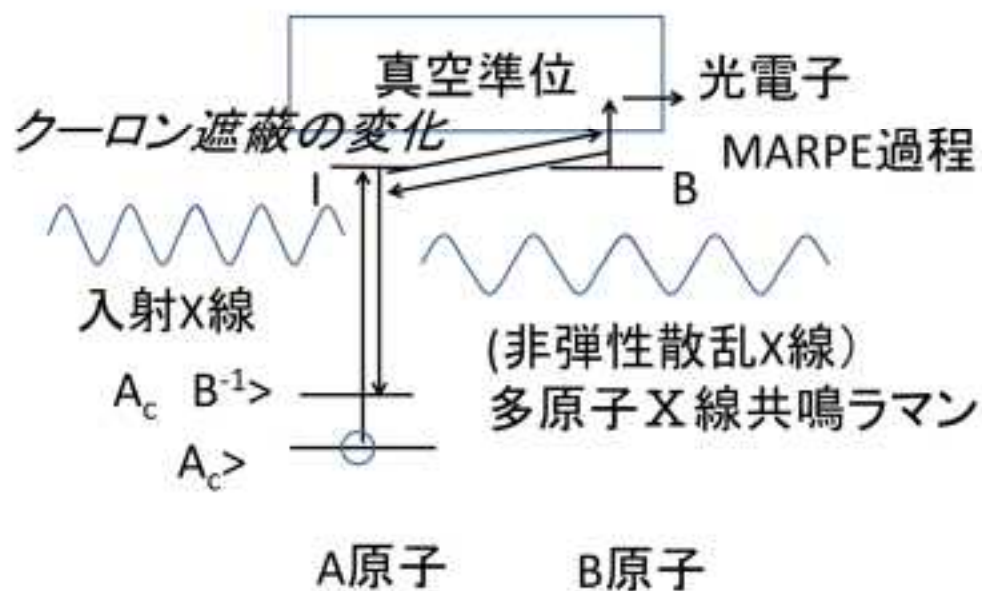
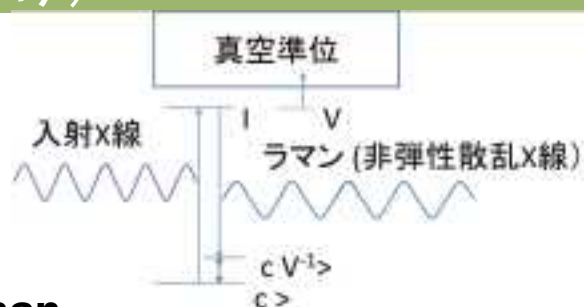
4. 組み合わせるともしかして、PtについてのC
をみえるかも。あるいはTaについてのNが
見えるかも



(K. Tohji, Y. Udagawa, Physical Review B
1987, 36, 9410-9412.)

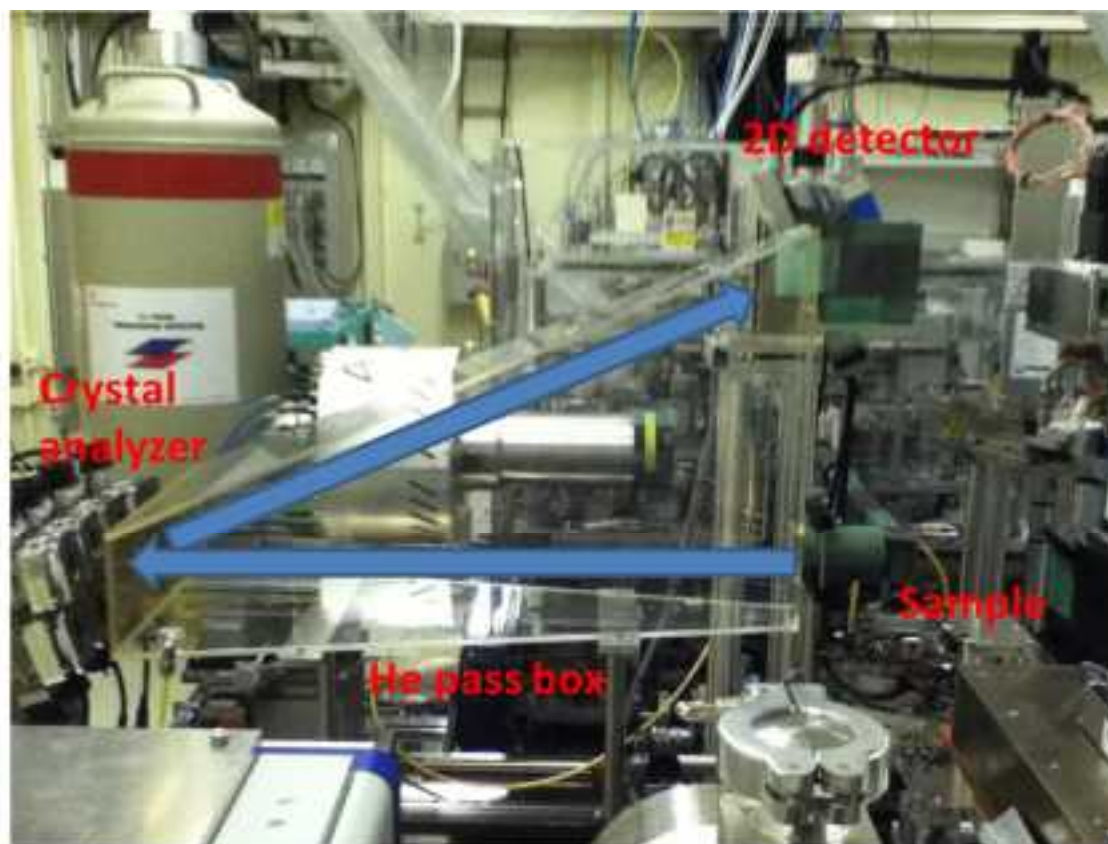
MARX-RAMAN(Multi atom resonance X-ray Raman)の原理 (こじつけ)

**Resonant
X-ray Raman
(single atom)**



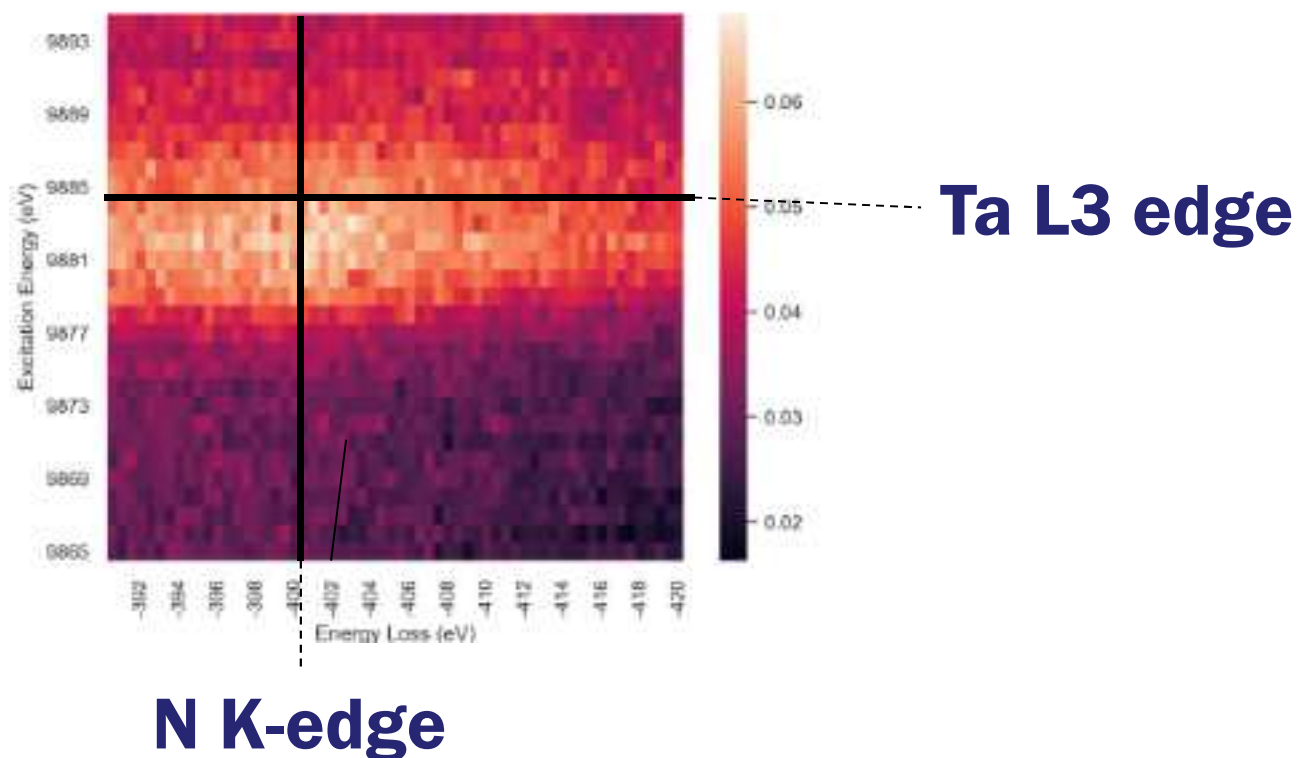
MARX-Raman

Experimental setup



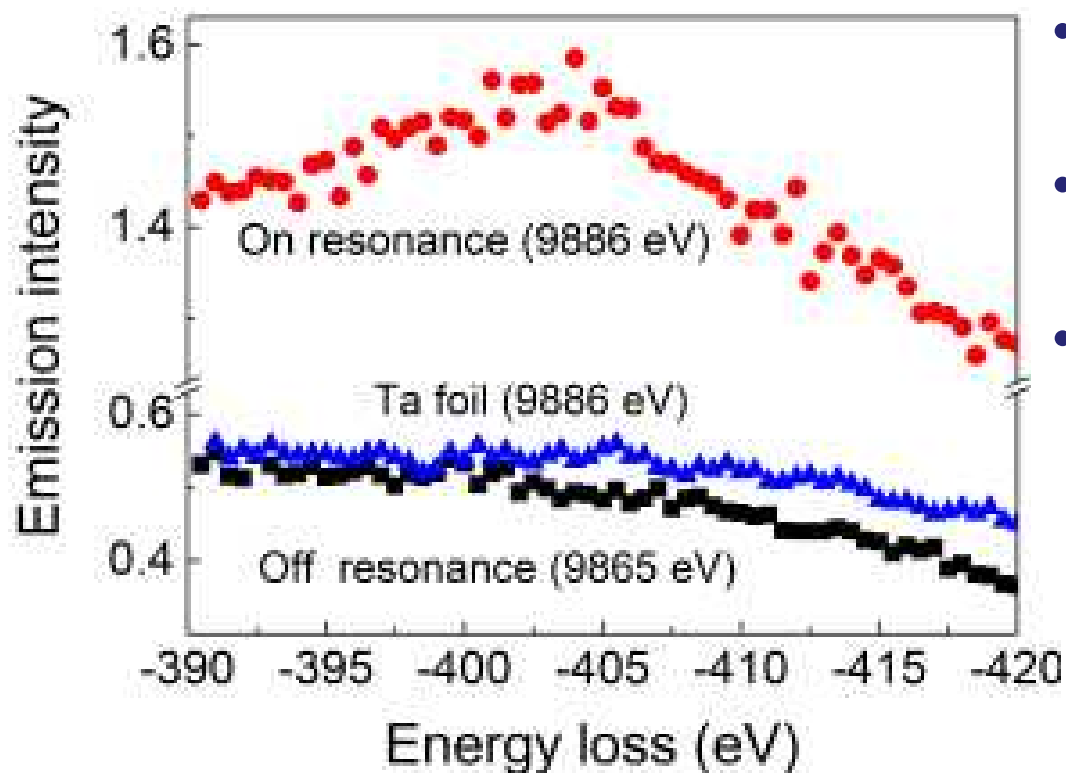
MARX-RAMAN(Multi atom resonance X-ray Raman Setup at BL36XU SPring-8)

2D mapping Excitation energy vs Emission energy Loss



MARX Ramanが本当だったら，説明可能

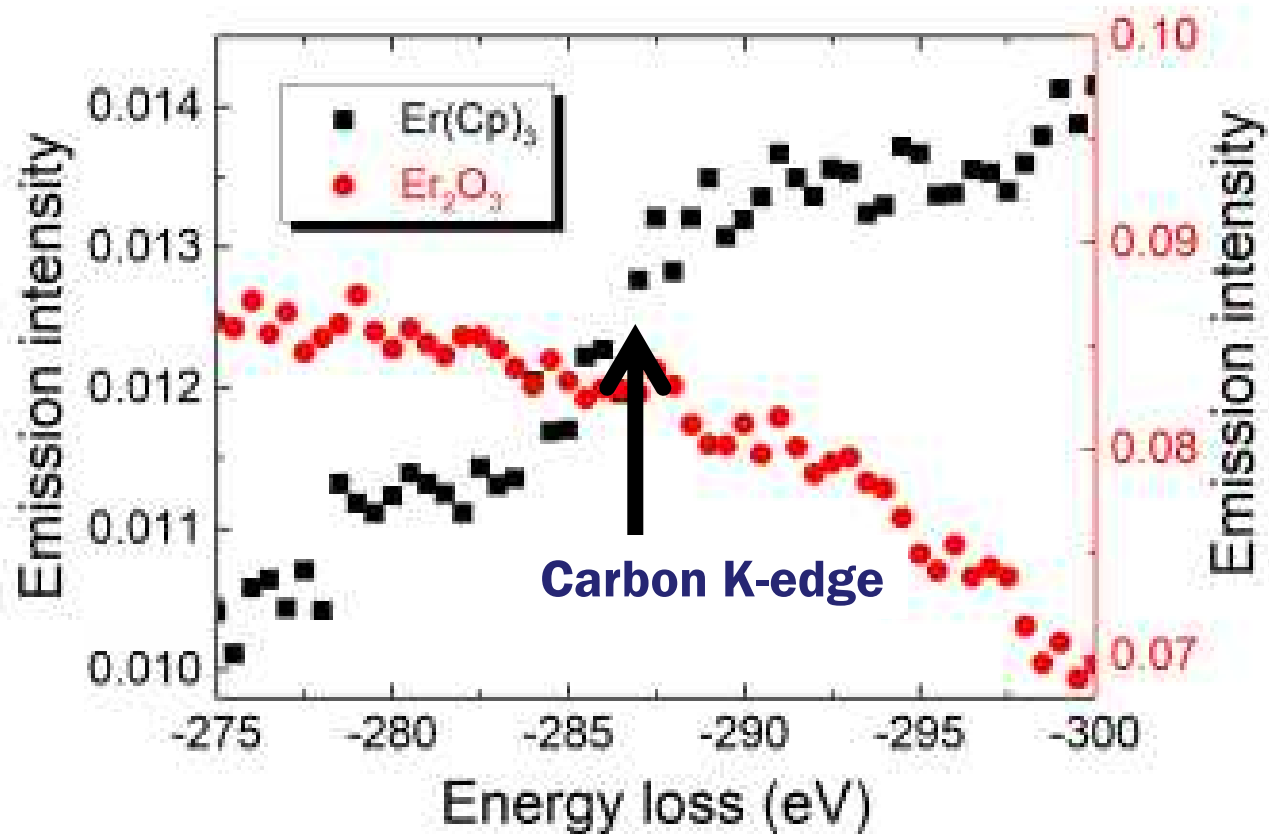
Fixed excitation energy and emission loss energy scan.



- **Nのedge**で
発光増大
- **L3N3**発光では？
Ta foilでは見えない。
- **Ta edge**に共鳴させると
強度増大

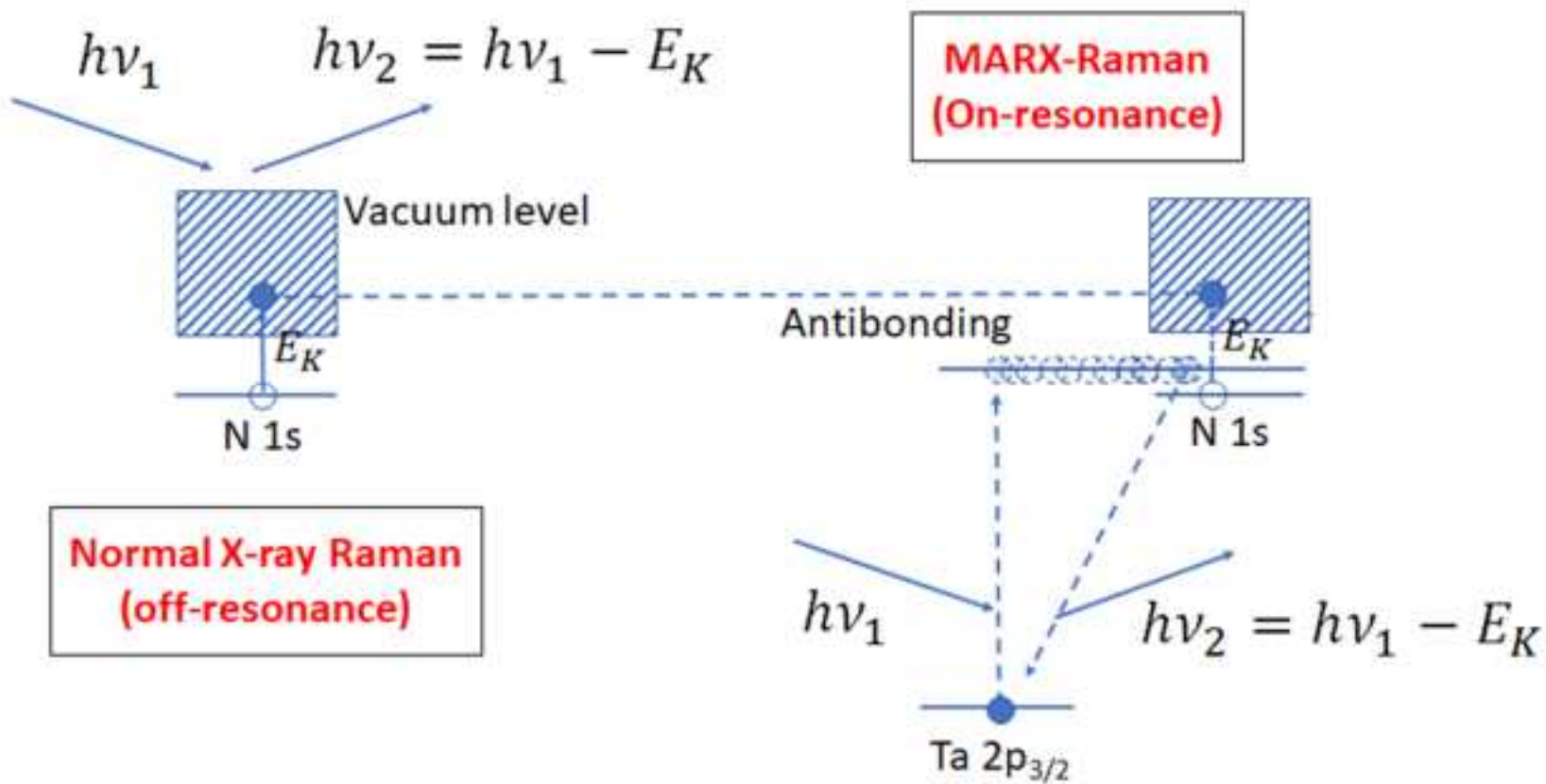
MARX Raman 仮説が有力と考えています。

Er L1 edgeでも確認 (Er(CP)₃) CP=C₅H₅



MARX Raman仮説

MARPE のメカニズム



結論と将来

Ta L3 edgeとEr L1 edgeでMARX Raman仮説を支持するデータがとれた。他の可能性もあるんで、さらに検証が必要。

理論検証が必要。

本当であれば、

たとえば、水溶液に溶けた酸化物触媒の構造を調べられる。

水溶液中で吸着種を観測することができる。

Sirisit, N.; Kido, D.; Wakisaka, Y.; Ariga-Miwa, H.; Takakusagi, S.; Asakura, K.; Sekizawa, O.; Sakata, T.; Uruga, T.; Iwasawa, Y., Evidence for Multi-Atom Resonance X-Ray Raman Spectroscopy ‐ an *in Situ* Low Z-Element and Bond-Specific X-Ray Spectroscopy. *e-J Surf.Sci.Nanotech.* **2018**, *16*, 387-390.