

OVERSEAS REPORT (2)

Lawrence Berkeley 研究所における表面科学研究

二 瓶 好 正

東京大学生産技術研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

(1980年6月10日 受理)

Surface Science Studies in Lawrence Berkeley Laboratory, University of California

Yoshimasa Nihei

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received June 10, 1980)

The trends in investigations accomplished at Lawrence Berkeley Laboratory, University of California were briefly introduced from the standpoint of Surface Science. Topics described included several works in the fields of solid-state physics, surface chemistry, chemical science, solar energy and isotope separation technology. Content was intentionally selected to stress investigations in the field of catalytic reaction and photoelectron spectroscopy on solid surfaces including stepped surfaces.

I. はじめに

1977年秋から1979年末までの期間、米国カリフォルニア大学バークレー校ならびにローレンスバークレー研究所において筆者が見聞した事柄について、特に表面化学ないしは光電子分光という立場に重点を置いた表面科学研究について紹介したい。

ローレンスバークレー研究所は、カリフォルニア大学が管理運営をする3つの国立研究所の一つであるが、7つの研究部門と3つの管理部門より組織され、2,500人の人員を擁する研究所である。その中で表面科学に関連する研究は、D. A. Shirley 教授が部門長をしている物質・分子研究部門 (Materials and Molecular Research Division) において主として行なわれていると見なす

ことができる。



The photograph of the main building of Materials and Molecular Research Division. Lawrence Berkeley Laboratory covers more than 120 acres in the Berkeley Hills just behind the campus of University of California.

2. 物質・分子研究部門における表面科学研究

物質・分子研究部門 (MMRD) では、49名の主任研究員と200名余りの研究者と400名余りの大学院生が研究を行っており、最も大きい研究部門の一つである。この中の固体物理表面化学、化学物理、太陽エネルギーならびに同位体分離技術などの研究分野において、固体表面にかかわる諸問題が研究されていた。

固体物理の分野では、M. L. Cohen 博士による半導体表面ならびに界面に関する電子状態の理論的検討は、著名であるが、その他にも、高感度検知システムを用いた赤外吸収法による気体分子の金属表面吸着状態の研究などが行なわれていた。

化学物理の分野では、C. B. Harris 教授による光学的手法を用いた表面科学の研究が成されていた。赤外から紫外に至る通常の分光的測定法ならびにエリプソメトリーによる金属上の有機物の吸着状態などの研究である。また J. Washburn 博士は、太陽電池の開発を目的として、GaAs や Ge 上の CdS および [Cd,Zn]S のヘテロエピタキシャル成長薄膜を作り、その電気的、光学的、構造の性質を調べていた。

一方、Y. T. Lee 教授は、新しい同位体分離技術への応用を目的として、異なった内部エネルギーを有する気体分子 (SF_6 など) の固体表面への凝縮率の差について検討していた。

3. ステップ表面の発見とその表面化学

G. A. Somorjai 教授は、この研究所における表面科学研究を始動させ発展させた人であるが、金属単結晶上に規則的長周期ステップ構造を作ることが可能であり、しかもこの構造が、熱的に安定であることを示したことで特に著名である。この発見は、表面格子欠陥と化学吸着・表面反応、触媒反応などとの関係という重要課題の解明に大きな力となった。このステップ面に関連した表面科学研究は、Somorjai 教授の研究室の中心的テーマであるが、ローレンスバークレー研究所の他の研究室においても種々の観点により取り上げられている。

Somorjai 教授の研究室では、約25名のメンバ

ーにより大略次のような分類で研究が行なわれている。

- (1) 低速電子線回折 (LEED) による表面の構造と化学吸着の研究
- (2) 固体表面と吸着種の電子分光法による研究
- (3) 分子線と固体表面の相互作用の研究
- (4) 触媒表面化学反応に関する研究
- (5) 光がかかわる固体表面反応の研究
- (6) 石炭液化・ガス化に関する研究

(1)に属する研究テーマは、ステップ表面の発見以来研究室の柱の一つであるが、当時は LEED とオージェ電子分光法 (AES) および質量分析計 (MS) を組み合わせた装置で、比較的小きな分子の Rh ステップ表面上の吸着状態の検討および Ir, Pt など他種金属との比較などについて研究していた。また、LEED の回折強度の動力学的理論による解析ができるのもこの研究室の特徴と言えるが、この時点では、 C_2H_4 , C_2H_2 の Pt(111) 面上の吸着構造の解析、Ir(100) 面の再配列の解析などに適用されていた。

電子分光法として、AES、紫外光電子分光法 (UPS) の両者に加えて、X線光電子分光法 (XPS) と、特に高分解能低速電子エネルギー損失分光法 (LEELS) の開発と導入に多大の努力を注いでいた。LEELS は固体表面により散乱された電子のエネルギー損失を高分解能高精度で測定し、固体表面吸着種の振動エネルギー状態を検出して吸着状態を同定するためのものである。この測定法により Ni(111) および Rh(111) 面上の Co の吸着について検討を行っていた他、AES、UPS をも併用して SrTiO₃ 上の H₂O, O₂, CO₂ などの吸着状態、特に紫外線を照射した際の状態変化に注目して研究を行っていた。

固体表面上でおこる化学反応の素過程を追求する上で、よく定義された固体表面を速度、密度および組成が明確なビーム状の分子流との相互作用を検討することは極めて有効かつ興味ある方法である。しかしながら、超高真空中に置かれている固体表面に分子流を出来るだけ高い密度で入射させるという、互いに矛盾した要求を満たすことは装置設計上容易ではない。

Somorjai 教授は、この難問に挑戦して2台の

分子ビーム固体表面反応解析装置を設計試作した。最初の試作装置は effusion タイプのビーム源を有した単一分子ビームの装置で、3段の差動排気により 10^{-9} Torr 台の真空下でビーム径 2.5 mm、ビーム流量 10^{13} 分子/秒の分子ビームを試料に入射可能である。また反応生成物は四極子型質量分析計で検出される。

2台目の装置は、2本のビームが試料表面上で交叉し、反応生成物の速度解析と出射角度に対する角度分布が測定できる。この2号機は未だ完成していなかったが、1号機では Pt 単結晶上での H_2 、 D_2 交換反応のステップ密度依存性と、同じく Pt 上での NH_3 の酸化反応などが研究されていた。

(4)の分類に属する研究ではもっぱら、触媒反応への金属表面上のステップ、キックなど構造物要因の影響ならびに、触媒表面上の不純物、添加物の反応への寄与などが、低圧反応条件 ($\sim 10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr) と高圧反応条件 ($10^{-2} \sim 10$ atm) で研究されていた。取扱われていた反応系は Pt 上でのシクロヘキセンなど炭化水素化合物の脱水素化、水素化、水素化分解などである。また、Au ないしは Cu など触媒化学的に活性の低い金属の上に Pt などの金属を $1/10 \sim$ 数単分子層蒸着した際の表面触媒活性を検討し、望ましい活性と選択性を有する薄膜触媒の可能性を検討していた。

光を照射することにより通常では起らない反応を進めたり、あるいは通常の反応を著しく促進させる現象を研究することは、太陽光を化学的エネルギーに変換する具体的な反応系を実現するための基礎研究として重要であり、近年広く関心を集めている研究テーマである。Somorjai 研究室では $SrTiO_3$ 単結晶上での H_2O 、 CO_2 の吸着状態を検討し、さらに光を照射した際の、これらの分子の化学反応による H_2 および CH_4 の発生について検討を進めていた。

4. 固体表面の光電子分光

D. A. Shirley 教授はスウェーデンの K. Siegbahn 教授が幕開けを演じた光電子分光のルネッサンス期以後、光電子分光学に関してすぐれた業績を残している点で、世界的に著名な研究者

の一人である。

Shirley 教授の研究は、従来どちらかと言えば基礎的研究に重点を置いた、分光学としての光電子分光法の研究が主体であったが、筆者が Berkeley に行ってから知ったのであるが、近年とみに固体表面との関連を重視し始め、表面科学者にとっても興味ある研究報告を發表している。

すなわち、近年では吸着系の光電子回折効果、ステップ表面の電子状態、吸着状態の電子状態などへの関心を深めている。

特に Stanford 大学のシンクロトン軌道放射 (SOR) 実験施設とのタイアップにより行なっている、吸着系ならびにステップ表面よりの光電子放出の角度依存性の実験により、興味ある結果を報告している。その一例を以下に紹介する。

Ni(100) 面上に $C(2 \times 2)$ 構造ないしは $P(2 \times 2)$ 構造で吸着している Se よりの内殻光電子について、励起光のエネルギーを連続的に変化させた際の、結晶面に垂直な方向への光電子放出確率の回折効果による変動を検出解析した。この結果より、吸着サイトについての知見が得られることを示した。

また、Cu(211) すなわち $Cu(S) - [3(111) \times (100)]$ 面の電子状態を角度分解 UPS で解析した結果、銅のステップ面での表面状態は (111) 面のテラス面のものとはほぼ同一であり、したがって銅の場合ステップ面が示す酸素吸着能の増大は、電子状態変化に基づくのではなく、ステップ面の立体効果に帰せられるとの結論を示した。

5. おわりに

以上、ローレンスバークレイ研究所における固体表面に関連した研究例を簡単に紹介した。筆者が Somorjai 教授の研究室で仕事をした関係もあり、その関連の記述が多くなった点をお詫びしたい。この記事はもっぱら研究内容の紹介に努めたが、研究所の雰囲気、大学院教育などについては他の記事⁽¹⁾を参照されたい。

文 献

(1) 二瓶好正：ぶんせき No. 3 (1980) 138.