

先端追跡

[R-33] スピルオーバー

スピルオーバー（あふれ出し）という直感的な日常語が難解な学術用語に邦訳されずに使われていることは好運かもしれない。触媒担体（担体自身も触媒である場合も含む）上に担持した触媒金属の活性点上に気体分子を吸着させる。すでに触媒金属表面の活性点を覆い尽くすほど十分に吸着させたにもかかわらず、吸着平衡を越えてさらに吸着する。気体分子は吸着・解離した後、触媒金属表面から「あふれ出し」、担体上に拡散しているようである。「あふれ出し」は担体が許容する量が満たされるまで続き平衡に達する。平衡に達するまでの時間は触媒金属によって異なるが、触媒金属がない場合に比べて明らかに短く、「あふれ出し」が平衡への到達を加速していることがわかる。このスピルオーバーという概念は、単に飛来した気体分子が活性点上で反応して再び飛び去っていくという触媒反応のイメージに、反応の履歴依存性や過渡的变化などの動的な一側面をつけ加えた。スピルオーバーした吸着種は、あるいは担体上（内）に蓄積し、あるいは雰囲気が変化して触媒金属上が空いてくると再び活性点に戻って反応に寄与したり（逆スピルオーバー）、また速く異種の活性点に到達して別の反応に寄与したり（2段スピルオーバー）するといわれている。認識されて以来30年¹⁾、水素に関し多くの事例が報告されてきたこの現象は、さらに酸素や他の吸着種にまで検討が及ぶとともにその定義も柔軟に拡張されつつあるようである²⁾。最近、環境問題などの深刻化に伴いさまざまな動的環境下での有害物質の触媒による効率的除去の重要性が増している。この動きの中で、本年京都での第3回スピルオーバー国際会議の開催もあいまって³⁾、スピルオーバーの概念が新しく触媒開発の指針の一つになっていくのかどうか注目される。

文 献

- 1) J. E. Benson, H. W. Kohn and M. Boudart: J. Catal. **5**, 307 (1966).
- 2) スピルオーバー研究会第一回セミナーテキスト, 平成5年5月19日(水) 東京大学総合図書館会議室, 主催スピルオーバー研究会, 触媒学会.
- 3) Third Int. Conf. on Spillover (ICSP 3), August 17-20, 1993, Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan.

(豊田中研 元廣 友美)

[R-34] 原子レベルの構造と電気特性

—金属/半導体界面の場合—

金属/半導体界面は表面科学の格好な舞台であり、さまざまな系で原子レベルでの構造や電子状態が解明されつつある。最近、その原子尺度での構造と巨視的な電気特性を関連づける研究が注目を集めている。特に、TungによってNiSi₂/Si(111)界面のショットキー障壁(Schottky barrier, SB)の高さが原子配列の違いだけで異なることが発見されて以来¹⁾, SBの高さはダイオード対の物質定数(Schottky-Mott 則)ではなく、Bardeenが予想したように界面での局所的な原子配列と電子状態によって支配されることが明らかになり、フェルミ準位をピン止めする界面電子状態の成因が論争的となっている²⁾。Pb/Si(111)系³⁾でも2種類の界面構造—Pb/Si(111)-7×7ダイオードと、Pb/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Pbダイオード—で測定したところ、SBの高さが0.23 eV異なった。Ag/Si(111)系では、数百ÅのAg蒸着膜に埋もれた界面構造が7×7界面と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 界面で異なることが斜入射X線回折法で確認され⁴⁾, それに対応してSBの高さも異なることが報告されている⁵⁾。

一方、金属が吸着した半導体表面の面内電気伝導が表面構造に敏感に依存して変化することもAg, Au/Si(111)系で発見されている⁶⁾。微量の金属吸着による電気伝導の変化は、基板Siの表面空間電荷層の変化に起因し、金属吸着量が1原子層程度以上になると金属層の伝導が支配的になり、それはエピタキシャル成長構造に依存した。Pb/Si(111)系⁷⁾では0.5原子層程度のPbの吸着で表面電気伝導が約20倍に増大することから、PbとSiの合金表面層の形成が示唆されている。

いずれにせよ、表面・界面近傍の原子レベルでの構造の差異がその電気特性(ショットキー障壁や表面電気伝導, 光伝導, 電界効果など)にどのように影響するのか、大きな研究テーマである。

文 献

- 1) R. T. Tung: Phys. Rev. Lett. **52**, 461 (1984); Phys. Rev. **B 45**, 13509 (1992).
- 2) T. Hibma et al.: Appl. Surf. Sci. **48/49**, 209 (1991); 藤谷秀章, 浅野攝郎: 応用物理 **60**, 1224 (1991); 長谷川英機: 応用物理 **60**, 1214 (1991).
- 3) D. R. Heslinga et al.: Phys. Rev. Lett. **64**, 1589 (1990).
- 4) H. Hong et al.: Phys. Rev. Lett. **68**, 507 (1992).
- 5) H. H. Weitering et al.: Appl. Surf. Sci. **70/71**, 422 (1993).
- 6) S. Hasegawa and S. Ino: Phys. Rev. Lett. **68**, 1192 (1992); Surf. Sci. **283**, 438 (1993).
- 7) E. P. Th. M. Suurmeijer et al.: Appl. Surf. Sci. **70/71**, 452 (1993).

(東大理 長谷川 修司)

[R-35] フラーレンの STM

STM により、吸着原子を含めた固体表面の原子・電子構造がつぎつぎと明らかにされているが、最近では、こうして原子レベルで明らかにされた表面を利用して、吸着分子の電子構造や物性を調べる試みも始められた。 C_{60} をはじめとするフラーレンに対しても、エピタキシャル成長の解析に加え、原子レベルで理解・制御された表面との間で生じる電荷の移動に基づき、観察された内部構造を解析する試みが報告されている。表面での電荷移動に関しては、たとえば、 $C_{60}/Au(001)$ で基板との整合性を保つために生じた歪により、楕円状の構造が観察されたのをはじめ、 C_{60} 周囲からの電荷の移動が光電子分光の結果とよく一致することが示されている。こうした電荷移動により、バルクでは $\sim 1.6\text{ eV}$ であるバンドギャップが $Si(001)-2\times 1$ 上では $\sim 0.9\text{ eV}$ に減少し、 Cu 上では金属的な構造へと変化する。 C_{60}/Cu の結果は、 K ドープの場合に K から C_{60} へと電荷の移動が生じ、 C_{60} のフェルミ単位近傍の電子密度が増加するという結果とよく対応している。この場合、 K 原子の STM 観察は不可能になるが、少量の Ca をドープした場合は、フェルミ単位近くに混成軌道が生じて、 Ca 原子の観察が可能になっており、他の金属ドープに関しても研究が進められている。フラーレンの STM 像は分子内の π 結合の構造を反映していると思われるが、理論計算とあわせて解析が始められたところである。

レーザーアブレーションなどを用いてフラーレンの形成過程に関する研究も盛んに行われているが、STM 観察においても、半球状の像が得られるなど、STM によりフラーレンの生成過程に対する貴重な情報が得られる可能性も高い。

STM を用いた研究に関する最近の論文と解説を挙げたので、詳しくはそれぞれの文献を参照されたい。

文 献

- 1) K. Motai et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 32, L 450 (1993).
- 2) X. Wang et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 32, L 866 (1993).
- 3) T. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 32, 2914 (1993).
- 4) 重川秀実, 吉村雅満, 河津璋: 日本結晶学会誌 35, 126 (1993).

(筑波大物質工 重川秀実, 三宅晃司, 相磯良明)

[R-36] ゼオライトの塩基サイトは均質か

ゼオライトは工業的にはイオン交換剤、吸着剤、触媒などとして多く利用されている。触媒としては、ゼオライトの Na^+ を H^+ にイオン交換することにより酸性を発現させ、クラッキング、異性化反応などに主として用いられてきた。しかし、最近、ゼオライトの塩基性、あるいは隣接した酸点と塩基点からなるペアサイトを利用した触媒反応が注目されている¹⁾。

ゼオライトの塩基サイト(点)はゼオライト骨格を形成する格子酸素からなる。その塩基強度は、Sanderson の電気陰性度平均化原理に基づく酸素原子の電子密度の推定、XPS の $O1s$ 結合エネルギー²⁾、吸着ピロールの ν_{NH} の変化³⁾ より評価され、カチオンの電気陰性度の減少、 Al 含量の増大により格子酸素の塩基強度が強くなることが明らかにされている。しかし、ゼオライト中には結晶学的にも何種類かの格子酸素が存在し、また、共存カチオンとの距離も異なる。すべての格子酸素が同一の塩基性を示すのであろうか。

Kaliaguine らは、最近、ゼオライトの塩基サイトの不均質性を吸着ピロールの $IR^4)$ および XPS⁵⁾ の結果から初めて明らかにした。2種類のカチオンを含むゼオライトでは、吸着ピロールによる 3本の ν_{NH} , NI_s ピークが観測され、一つは元のゼオライトに含まれている Na^+ と関係したピークであり、他は交換カチオン (K^+ , Cs^+ など) によるものと帰属される。このことよりカチオンに隣接した格子酸素のみが強い塩基サイトを構成し、決してすべての格子酸素が同一の塩基性を示すものではなく、非常に局在した構造をもつことを示唆している。塩基サイトの構造が明らかにされることによりゼオライト上での(酸-)塩基触媒作用機構もより明確になるであろう。

文 献

- 1) H. Hattori: Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals (1993) L 19.
- 2) 岡本康昭: 表面科学 10, 596 (1991).
- 3) D. Barthomeuf: J. Phys. Chem. 88, 42 (1984).
- 4) M. Huang and S. Kaliaguine: J. Chem. Soc. Faraday 88, 751 (1992).
- 5) M. Huang, A. Adnot and S. Kaliaguine: J. Am. Chem. Soc. 114, 10005 (1992).

(阪大基礎工 岡本 康昭)