

# 先端追跡

## [R-43] DEMS による単結晶電極上の電解還元反応の解析

たいていの電極反応は溶液中での界面反応であるため、生成物の分析は一般に制約が多い。1984年手法がほぼ確立した DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry)<sup>1)</sup>は、多孔性 PTFE (polytetrafluoroethylene) 膜と差動排気の利用により、分析すべき揮発性生成物から水溶液を効率良く分離でき、さらに高速測定が可能である。これにより電流—電位曲線と反応生成物との対応が比較的容易に得られるようになってきた。最近では質量分析のみで結論が得られる研究から、FT-IR による吸着種分析との併用による研究<sup>2)</sup>や、単結晶電極表面を用いた研究<sup>3)</sup>などへと適用が高度になってきた。

Schmiemann と Baltruschat は電極のすぐ近くに多孔性 PTFE 膜を置き、単結晶電極でも生成物分析ができるようなセルを開発した。それを利用して硫酸中の不飽和化合物の電解還元反応を Pt(111), (110), (100) 面で行い、脱離分子を分析、面による違いを比較検討した<sup>3)</sup>。電位を  $-0.3\text{ V vs RHE}$  に保ってベンゼンを吸着させ、溶液を取り換えた後  $-0.1\text{ V}$  まで電位を走査したところ、(110) ではなくシクロヘキサノールに変換され脱離するが、(111) では 14% が転換し残りはベンゼンとして脱離した。一方 (100) では 25% がベンゼンとして脱離するのみでシクロヘキサノールは生成しなかった。ここでは結晶面による反応性の差が明確に出ている。また彼らは Pt(110) 面上  $d_4$ -エチレンの定常電解還元も行い、生成エタンを分析した。その結果  $d_0$ -エタンが主生成物であった。このように単結晶表面の触媒作用に関して、水溶液中の電極反応が、超高真空下での反応あるいは固—気界面反応と比べられるようになってきた。

### 文 献

- 1) O. Wolter and J. Heitbaum: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 2 (1984).
- 2) E. Pastor, S. Wasmus, T. Iwasita, M. C. Arevalo, S. Gonzalez and A. J. Arvia: J. Electroanal. Chem. **350**, 97 (1993), *ibid.* **353**, 81 (1993).
- 3) U. Schmiemann and H. Baltruschat: J. Electroanal. Chem. **340**, 357 (1992), Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**, 452 (1993).

(横浜国立大工 吉武英昭)

## [R-44] 表面増強赤外吸収を用いた in-situ 表面解析

RAS (高感度反射法) や ATR (全反射法) などの表面敏感な赤外分光法は分子構造、集合構造などの分子レベルの詳細情報を非破壊測定により得ることができると、表面分析法として多用されている。しかし RAS は金属のような高反射率表面以外には適用できず、ATR は情報深さがミクロンオーダーであるなど、いずれも最表面分析法としては汎用性や能力に欠ける。

近年、大澤らは、Hartstein らによって発見された蒸着金属薄膜の存在による赤外吸収強度の増大現象<sup>1)</sup>に検討を加え、表面増強赤外吸収 (SEIRA) として体系化し、固体最表面の新しい解析技術として提案している<sup>2)</sup>。SEIRA 現象の発生機構は、SERS の場合と同様に、中赤外領域においても島状に蒸着された金属薄膜 (金属微粒子) のプラズマ振動励起によって金属微粒子の近傍に強い局在電場が生成することに基づくとする局在プラズモンモデルによって説明されている。本現象は ATR 法特有のものと考えられてきたが、最近、透過および反射測定でも観測できることが明らかになってきた。吸収増大が及ぶ空間範囲については、蒸着 Ag 薄膜上に P-ニトロ安息香酸薄膜を形成し薄膜の厚さと吸光度との関係を調べることに、ほぼ表面第一層分子に限られることが報告されている<sup>3)</sup>。したがって金属表面はいうまでもなくガラスや高分子などの非導電性材料表面についても、Ag や Au などを 20~30 nm の平均粒径を有する微粒子として島状蒸着するだけという簡単な操作で表面構造に関する情報を得ることができると、すでに表面吸着有機物の分析にはきわめて強力な手段になることが報告されており<sup>4)</sup>、今後、表面の in-situ 解析技術として非常に有望である。

### 文 献

- 1) A. Hartstein, J.R. Kirtley and T.C. Tsang: Phys. Rev. Lett. **45**, 201 (1980).
- 2) 大澤雅俊: 分光研究 **42**, 127 (1993).
- 3) M. Osawa and M. Ikeda: J. Phys. Chem. **95**, 9914 (1991).
- 4) Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. Ataka and M. Osawa: Anal. Chem. **65**, 556 (1993).

(花王(株)生物科学研 徳田 一)

[R-45] 無視できなくなってきた電子の衝突過程での弾性散乱

表面分析の基本原理解のように考えられていた、「深さに対して信号強度が指数関数的に減衰する [ $\exp(-z/\lambda)$  の関数形で表わせる] という命題は、どうやら正しくないことが明らかになってきた<sup>1-6)</sup>。その結果、従来ほとんど区別することなく利用されてきたつぎの三つの値は、元々の定義の違いに合わせるだけでなく、理論的にも厳密に定義して区別されるところとなった。すなわち、非弾性平均自由行程 (IMFP: Inelastic Mean Free Path), 減衰長さ (AL: Attenuation Length), 脱出深さ (ED: Escape Depth) という三つの値である。

電子に対して弾性散乱を考慮に入れることにより、これらの値相互の間にある関係が明らかになった。

つぎの非弾性散乱までの直線距離が AL で、途中に弾性散乱が起こる IMFP はつぎの非弾性散乱までの道のりである。したがって AL は必ず IMFP よりも短い。減衰長さ AL と脱出深さ ED の値は等しくなっているも良さそうに思えるが、そうは問屋が卸してくれない。元来ほとんど同じ概念であったのだが、AL はモンテカルロ計算によって求められるようになってきた。このため計算に勘定しない表面プラズモンの寄与があるなど、表面と内部では散乱の様相が若干異なっている<sup>7)</sup> からである。

そこで、深さに関する信号の解析に当たっては、観察されるピーク信号に対してどの深さの信号がどれだけ寄与しているかを表わす関数を用いる。これが深さ分布関数 (DDF: Depth Distribution Function) である。指数関数  $\exp(-z/\lambda)/\lambda$  は DDF の特別な場合であるといえることができる。

DDF の表記にはギリシア文字の  $\phi$  を用いることが多い。実測との対応を考慮するためには、信号を検出する方位と分光器が信号を取り込む広がり角 (の分布) まで勘定に入れる必要があるので、 $\phi(\alpha; \theta, \phi)$  のような記述を用いる。ここで  $\alpha$  は取り込み信号の広がり角もしくは広がり分布関数、 $z$  は信号が発生した深さ (depth)、 $\theta$  は試料法線と分光器が成す傾斜角 (tilt angle)、 $\phi$  は試料傾斜面と分光器が成す回転角 (azimuthal angle) である。

文 献

- 1) C. J. Powell: Scanning Electron Microsc. IV, 1649 (1984), C. J. Powell: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 47, 197 (1988).
- 2) A. Jablonski and H. Ebel: Surf. Interface Anal. 11, 627 (1988).
- 3) A. Jablonski and S. Tougaard: J. Vac. Sci. Technol. A 8, 106 (1990).
- 4) W. H. Gries and W. Werner: Surf. Interface Anal. 16, 149 (1990).
- 5) A. Jablonski and C. J. Powell: Surf. Interface Anal. 20, 771 (1993).
- 6) C. J. Powell, A. Jablonski, S. Tanuma and D. R. Penn: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. to be published.
- 7) 吉川英樹, 志水隆一: 真空, in press.

(アルバック・ファイ 田中彰博)

[R-46] 固体中電子の非弾性平均自由行程の運動エネルギー依存性は1/2乗ではなく3/4乗

表面分析を行う際、信号強度に対する非弾性平均自由行程 IMFP (減衰長さ AL 脱出深さ ED; 以下これらの値を特に区別しない場合 IMFP (AL) と記す) の影響は、装置関数・試料の密度・内殻信号励起に対する後方散乱効果とともに最も重要なパラメータの一つである。

特に、薄い overlayer が存在している系について定量的な評価を行うためには、この信号減衰の問題は実用的に大問題であるといえる。そこで、IMFP(AL) の値をいろいろな方法で求める努力<sup>1)</sup>がたくさんなされてきた。

実験結果を集めて、電子の IMFP(AL) と運動エネルギーとの関係を抽出し、経験的な関係が求められた<sup>2,3)</sup>。まず、C. J. Powell はよく整理されたデータを元にして 3/4 乗を提案した<sup>2)</sup>。M. P. Seah と W. A. Dench は、集まったデータと古典力学的な考察を元に、IMFP(AL) は運動エネルギーの平方根に比例する項と逆 2 乗に比例する項の和になっている<sup>3)</sup>ものと評価した。この関係式が、従来多く利用されている。この関係を今日の目で見ると、本来脈絡のないデータを同じ平面上に並べたことで、実際の関係とはやや離れた経験関数を求めたことになった。

この経験式を離れて、実測されたエネルギー損失関数 (誘電関数) から IMFP を求める努力が払われている<sup>4-9)</sup>。27種類の純物質と13種類の化合物に対して方程式と係数のセットを求めた TPP-2 式が得られた<sup>6,7)</sup>。得られたデータを整理して、エネルギーに対する IMFP の値をプロットすると、300 eV ないし 500 eV を越えるエネルギー範囲で IMFP はエネルギーの 3/4 乗に比例している<sup>8)</sup>。結局エネルギー依存性は、3/4 乗、1/2 乗と巡った後に 3/4 乗に戻ってきた。

有機物に関するいくつかの結果も TPP-2M<sup>9)</sup>式として報告されている。

文 献

- 1) たとえば M. L. Tang and G. K. Wehner: J. Appl. Phys. 44, 1534 (1973) が最初の実験か?
- 2) C. J. Powell: Surf. Sci. 44, 29 (1974), C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg (ed.): "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Div. Minnesota, (1979) p. 5.
- 3) M. P. Seah and W. A. Dench: Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).
- 4) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Sci. 192, L 849 (1987).
- 5) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. 11, 577 (1988).
- 6) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. 17, 911 (1991).
- 7) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. 17, 927 (1991).
- 8) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. 20, 77 (1993).
- 9) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. in press, 田沼繁夫, C. J. Powell and D. R. Penn: 第 12 回表面科学講演大会講演要旨集, (1992) p. 107.

(アルバック・ファイ 田中彰博)