

## 先端追跡

### [R-57] クライオ SEM によるエマルジョンの観察

水や油を多く含むエマルジョンのような不定形物質をそのまま電子顕微鏡で観察することは試料を真空中に保持するため不可能であり、通常は試料を凍結させて観察する。これには、試料のレプリカを作製し TEM で観察する方法（フリーズフラクチャー法）と凍結試料を直接 SEM で観察する方法（クライオ SEM）がある。後者は 1970 年に Echlin が生物試料を冷凍観察した<sup>1)</sup>のが最初であるが、前者が高倍率での観察が主なのに対して後者は低倍率での観察が可能のため広範囲の実体そのものを 3 次元的にとらえることができる。木村らは、クライオ SEM を用いてアイスクリームの構造を観察し、同一配合のアイスクリームでも製造時の凍結条件や流通保管時の温度条件により構造が異なり、この構造がアイスクリームの口どけ・テクスチャーなどの品質に大きく影響し、たとえば気泡が多く氷晶が小さいアイスクリームはソフトな口どけを有することを確認している<sup>2)</sup>。

さらに、木村らは通常の SEM にクライオ装置を装備した系で観察を行っているが、現在では高分解能電子顕微鏡のひとつである電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) にクライオ装置を装備したものが普及されつつある。クライオ SEM の高性能化がすすむことにより微細な構造の変化をとらえることが可能になるとともに、フリーズフラクチャーのデータとの対比が可能になるためより有効な情報が得られると考えられる。したがって、今後感触などの官能で品質を評価することが多いエマルジョンの構造に関する研究などへのクライオ SEM の応用・発展が期待される。

#### 文 献

- 1) P. Echlin, R. Paden, B. Dronzeck and R. Wayte: SEM/1970, 41, ed. O. Johari, II TRI, Chicago (1970).
- 2) 木村利昭, 相良康重: 微生物 5 (1) 73 (1989).  
(コーセー研 佐藤信夫, 山下美香)

### [R-58] 吸着・反応・脱離分子の振動・回転・並進エネルギー状態

昨年 9 月英国の Cambridge 大学の Royal Society of Chemistry 主催の「気体-固体界面でのダイナミクス」に関する Faraday 会議が行われた<sup>1)</sup>。固体表面上での気体分子の吸着・脱離および化学反応について、分子のエネルギー状態（振動・回転・並進）まで含めたダイナミクスの研究が始まっており、ノーベル化学賞授賞者 J. C. Polanyi 教授らを含め、欧米を中心とする物理・化学者が熱心に討論に参加した。たとえば、Auerbach らは Cu(111) 表面上の H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> 分子の解離吸着過程において、分子の振動・回転・並進状態により解離吸着確率がどのように変化するかを検討した<sup>2)</sup>。さらに、彼らは同様な系で脱離分子の振動・回転の準位を選別してイオン化し並進速度分布を測定している。また Pt(001) 表面からレーザー-刺激脱離した NO 分子のエネルギー状態<sup>3)</sup>, femto 秒レーザーによる吸着分子と固体表面のエネルギー移動<sup>4)</sup>, CO, NO 分子などの散乱における Rotational Rainbows<sup>5)</sup> など広い範囲について討論された。しかし化学反応への研究例はまだ少ない。Hasselbrink らの REMPI 測定によると、Pd(111) 上の H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 反応で生成する H<sub>2</sub>O 分子の振動・回転温度は表面温度と同程度であり、この反応系では反応活性化に使われたエネルギーは脱離分子には移行しない<sup>6)</sup>。しかし、Pt, Pd 表面上の CO 酸化反応で生成・脱離する CO<sub>2</sub> 分子の振動・回転温度は表面温度よりかなり高いことが赤外化学発光測定により見出されている<sup>5)</sup>。また、アルカンの部分酸化反応で生成する CO 分子は振動励起されているが、回転運動は極端に束縛されている<sup>6)</sup>。一方、松島らは CO 酸化反応で生成した CO<sub>2</sub> 分子の脱離エネルギー測定に成功している<sup>7)</sup>。このような反応・生成直後の分子のエネルギー状態から反応場のダイナミクス情報が得られ、今後の研究動向が注目される。

#### 文 献

- 1) Dynamics at the Gas-Solid Interface, Faraday Discussion, 96, (1994).
- 2) K. Fukutani et al.: Phys. Rev. B, 47, 4007 (1993).
- 3) R. R. Cavanagh et al.: Surf. Sci. 283, 226 (1993).
- 4) N. Zare et al.: J. Chem. Phys. 98, 9134 (1993).
- 5) K. Kunimori and G. L. Haller: Bull. Chem. Soc. Jpn. 65, 2450 (1992).
- 6) K. Kunimori et al.: Surf. Sci. 283, 58 (1993).
- 7) T. Matsushima et al.: J. Chem. Phys. 97, 2783 (1992).

(筑波大物質工 国森公夫)

[R-59] 機能性無機材料の Biomimic 合成

生物に学ぶテクノロジーは、無機材料の世界にも幅を広げつつある。貝殻や骨格となるカルシウムの炭酸塩やリン酸塩の析出や核生成・成長が生物の分泌するタンパク質や多糖類によって制御されることは、バイオミネラロジーと呼ばれる分野ですでに古くから知られていた。これをさらに biomimic technology として、界面化学の見地から機能性材料の合成に積極的に応用しようとする動きが活発化している。とくに着目されるのは、微構造の制御と、有機物の介在による合成経路の2点である<sup>1)</sup>。

タンパク質-多糖類複合膜で仕切られた 0.5 μm 程度の炭酸カルシウム薄層からなる真珠層は、通常の水硬性セメントの 10 倍以上に当たる 100 MPa 以上の曲げ強度と 1000 Jm<sup>-2</sup> 以上の破壊エネルギーを有する。その主因は、機械的に弱い多数の有機物薄膜層で、破壊をもたらす亀裂の伝播を防止することにある。このことにヒントを得て、やわらかいグラファイト層によって仕切られた 200 μm の SiC を積層させた材料を合成したところ、その破壊靱性は従来の一体型 SiC 焼結体に比較して 100 倍以上の、5000 Jm<sup>-2</sup> を超える値を示した<sup>2)</sup>。

合成経路に学ぶ例としては、植物における金属有機化合物の生成反応を応用した非酸化セラミックス材料の合成が挙げられる。たとえば、穀から中に多量に蓄積されるシリカ成分がコメの生育途上で有機物複合体として合成される過程には、多数の金属-酸素-炭素架橋によるネットワークを有する前駆体が生成する。この反応経路を詳細に解明し、この経路を模倣することによってアルコキシドなどから出発して 10 nm 程度の金属酸化物がアモルファス炭素に分散した中間体を得る方法が開発された<sup>3)</sup>。この中間体は、通常よりはるかに低温で加熱することにより、熱炭素還元によって金属炭化物に変化する。この新しい手法は、加熱を窒素中で行うことにより、金属窒化物の合成にそのまま応用することも可能である。

文 献

- 1) J. D. Birchall: Mat. Res. Soc. Symp. 286, 297 (1993).
- 2) W. J. Clegg, K. Kendall, N. Alford, T. W. Button and J. D. Birchall: Nature 397, 445 (1990).
- 3) D. R. Stanley and J. D. Birchall: J. Mater. Chem. 2, 149 (1992).

(慶大理工 仙名 保)

[R-60] 再配列した Au(111) 基板上的の微粒子の核形成と成長

Au(111) 面の再配列構造は、chevron 構造とか、ジグザグ構造とか、herringbone 構造などと呼ばれ、22×23×√3 構造を取ることが知られている。この再配列構造は、バルクの Au(111) 単結晶表面やマイカ上に蒸着された Au(111) 薄膜表面などで見出されている。最近では走査型トンネル顕微鏡 (STM) で表面の原子配列が観察できるようになり、再配列した Au(111) 面の構造がかなり明らかになりつつある。その結果、この面上での微粒子の核形成と成長に関する研究が試みられるようになった。たとえば、金属薄膜、磁性薄膜、そしてフラーレン膜などを種々の方法で再配列した Au(111) 上に堆積させ、その成長過程を STM で観察しようというものである。

Tao ら<sup>1)</sup>は、再配列 Au(111) とノーマルな Au(111) 上に溶液中で Pb を堆積させ、その Pb クラスターの核形成が 23×√3 構造の縞に沿って優先的に生じていることを報告している。また、再配列した Au(111) 上に磁性薄膜の Fe を蒸着したとき、ジグザグ構造のドメイン境界 (すなわち、キンクの位置) で Fe 粒子が核形成する例も報告されている<sup>2)</sup>。さらに最近注目されている C<sub>60</sub> のフラーレン膜を再配列した Au(111) 上に成長させ、その成長モードなども UHV-STM で調べられている<sup>3)</sup>。これらの報告では、再配列した Au(111) の 22×23×√3 構造の膜成長への影響も当然議論の対象になっている。

これらの核形成とは別に、Na や K 原子の吸着で chevron 構造がどのような影響を受けるかなど興味深い報告もある<sup>4)</sup>。このように、再配列した Au(111) 面は微粒子の核形成と成長の基礎的な分野で、基板としての真価が問われる段階に入っている。しかし、再配列がなぜ起こるのかの問題は決して解決しているわけではなく、今後の課題でもある。

文 献

- 1) N. J. Tao, J. Pan, Y. Li, P. I. Oden, J. A. DeRose and S. M. Lindsay: Surf. Sci. Lett. 271, L 338 (1992).
- 2) B. Voigtländer, G. Meyer and N. M. Amer: Surf. Sci. Lett. 255, L 529 (1991).
- 3) E. I. Altman and R. J. Colton: Surf. Sci. 279, 49 (1992).
- 4) J. V. Barth, R. J. Behm and G. Ertl: Surf. Sci. Lett. 302, L 319 (1994).

(日大工 永嶋誠一)