

# 先端追跡

## [R-171] 高分子表面のレーザーアブレーション

高分子フィルムや繊維の表面に紫外領域の短パルスレーザーであるエキシマレーザーを照射すると、爆発的な光分解（アブレーション）が進行し、それに伴い表面の融解・凝固が起こる。この一連の過程は、レーザーの強度、波長、ショット数、偏光性、および基質高分子の種類（結晶性、非晶性、液晶性）、吸光特性、配向状態等の要因が関与する複雑な過程である<sup>1)</sup>。エキシマレーザーの照射により表面接着性・ぬれ性の向上、無電解めっき膜堆積などの表面改質が可能である<sup>2)</sup>。

一軸延伸したポリエチレンナフタレート（結晶性高分子）フィルムに KrF レーザーを  $500 \text{ mJcm}^{-2}\text{shot}^{-1}$  の強度で、10 ショット程度照射すると、延伸方向に垂直なひだ状構造を生成する。他方、レーザー照射前の表面を化学的にエッチングして観察すると、延伸方向に垂直に走るバンド構造が見られる<sup>3)</sup>。基質高分子の高次構造が何らかの形で反映されていると思われる。しかし、バンドの間隔がサブミクロンオーダーであるのに対し、ひだの間隔はミクロンオーダーであり、またショット数が増加するとひだの間隔も増大する。したがってレーザー照射によるひだの形成を、基質の構造からだけでは説明できない。

アブレーションによるパターン形成機構を、非平衡開放系の散逸構造の立場から理解しようとする試みもある。また、凝固過程は固液の転移過程であるから、パターン形成機構は、高分子の相転移過程とも密接な関係があるものと思われる。

## 文 献

- 1) 矢部 明, 新納弘之: 物質工学工業技術研究所報告, 2, 383 (1994).
- 2) 新納弘之, 矢部 明: 化学工業, 47, 800 (1996).
- 3) 徳永久次, 木村恒久, 伊藤栄子, 新納弘之, 矢部明: 第 46 回高分子討論会予稿集, 4063 (1997).  
(都立大院工 木村恒久)

## [R-172] 触媒反応の活性サイトはどこか?

### —ステップ表面上の CO 酸化反応—

ステップ表面は、(111) 面などの平坦な表面よりも実際の触媒に近いモデルとして位置づけられる。一般に、触媒反応中の真の活性サイトがステップであるか、テラスであるかを解明するのは困難であるが、触媒反応の「生成物」をダイナミクスの観点から観測することによりそれが可能となる。このとき反応速度の測定にはあまり意味が無いことは自明である。

松島らは、Pt(113) (もしくは (S) [2(111) × (100)]) 上の非等温的な CO 酸化反応で生成する CO<sub>2</sub> の空間分布を観測した<sup>1)</sup>。前吸着させておく CO と酸素の量の变化させて昇温反応を行うことにより、疑似的にさまざまな定常反応条件をシミュレートすることができる。CO の被覆率が高い場合、ステップサイトが CO で覆われてしまうため、(111) テラスからの脱離が主になり、反対に CO 被覆率が低い場合は、ステップからの脱離が優勢となることが明らかとなった。このように CO 被覆率によって CO 酸化反応の活性サイトは移動し、それぞれ異なるダイナミクスで CO<sub>2</sub> が生成する。

一般に触媒反応のダイナミクスを議論する際には、昇温反応ではなく、定常的な反応中に *in-situ* 観測する必要がある。「生成物」を観測するにしても、反応サイトと脱離サイトが異なる可能性があるからである。最近、Pd(335) (もしくは (S) [4(111) × (100)]) 上の定常的な CO 酸化反応で生成する CO<sub>2</sub> の振動・回転エネルギー測定が行われた<sup>2)</sup>。Pd 上の CO 酸化反応で生成する CO<sub>2</sub> の振動・回転エネルギー分布は、反応場の構造を敏感に反映するものであることは既に報告されている<sup>3)</sup>。Pd(335) の場合、表面温度の高い条件では、反応は主にステップで進行するが、表面温度の減少、あるいは CO/O<sub>2</sub> 比の増大により反応場がテラスに移動することが示された<sup>2)</sup>。このことから、CO 酸化反応の場合、生成物の空間分布は反応場を反映したものであることが明らかとなった。今後、内部エネルギーの角度分布測定が行われることで、さらに詳細な反応場の情報が得られると期待される。

## 文 献

- 1) T. Yamanaka, C. Moise and T. Matsushima: J. Chem. Phys. 107, 8138 (1997).
- 2) K. Watanabe, H. Ohnuma, H. Kimpara, H. Uetsuka and K. Kunimori: Surf. Sci. (1998) in press.
- 3) H. Uetsuka, K. Watanabe, H. Ohnuma and K. Kunimori: Surf. Sci. 377-379, 765 (1997).

(筑波大物質工 上塚 洋, 国森公夫)

## [R-173] 表面の阻止能

高速荷電粒子(イオン, 電子)が媒質を通過するとき, 主に媒質電子と相互作用してそのエネルギーを失っていく。その単位走行距離あたり失うエネルギーを媒質の阻止能 (Stopping Power) と呼んでいる。これは放射線の透過能の問題に端を発し, 高速荷電粒子と固体との相互作用の基本的問題として今日まで地道な研究が進められてきた。固体媒質中での相互作用は, 荷電粒子と媒質電子との2体相互作用(クーロン力)に基づく近接相互作用(電離・励起)と媒質電子を集团的に励起(バルクプラズモン励起)する遠隔相互作用に分けることができる。理論的取り扱い, 高エネルギー荷電粒子に対して, BetheはBorn近似によって阻止能を計算し, 荷電粒子のエネルギー( $E$ )に関して $1/E$ に比例することを示した。Lindhardは, 媒質を自由電子ガスと近似し, 入射荷電粒子によって媒質電子が誘電分極し, この電子分極が荷電粒子に制動力を及ぼす形で阻止能の計算を行った。この誘電応答理論は低-高エネルギー全域に適用でき, 低エネルギー領域では $\sqrt{E}$ に比例し, 高エネルギー領域ではBetheの式に一致する。

阻止能値は放射線防御のみならず, イオン散乱分析において, 元素組成・原子配列の深さの情報を引き出すためにその正確な値が必要になる。近年, 最表面原子の浮き・沈み(表面拡散含む)を高分解能イオン散乱スペクトルより定量的に引き出す試みがなされているが<sup>1), 2)</sup>, このとき表面(最表面を構成する原子面から真空側)の阻止能をどのように評価するかが重要な問題となる。表面での電子の浸み出し, 表面プラズモンの励起などの寄与をどのように正確に見積もるかが鍵となる。表面阻止能に関する理論としては, 誘電応答理論を表面に適用したKawaiら<sup>3)</sup>やKitagawa<sup>4)</sup>の報告があるのみというのが現状である。Fig. 1は文献4に基づき, 100 keV H<sup>+</sup>→Si(001)に対するプラズモン励起による阻止能を, 表面からの位置( $z$ -軸)の関数として計算したものである。応答する電子は, Si 1原子あたり4個の価電子とした<sup>5)</sup>。上記理論には, 基準となる電子的表面の位置, 切断波数の取り方に関する合理的説明と, 金属以外の共有結合系などにも適用できるような拡張が望まれる。

表面阻止能を, 表面チャネリングや既知の表面構造(Si(001) 2×1-Sbなど)を使って実験的に決める試みもなされている。前者では, 最表面より真空側0.3Å以上で $z$ -依存の表面阻止能を決定している。後者では表面阻止能の積分量(最表面より無限遠に達するまでに失う全エネルギー損失量)を測定し, 表面の阻止能は, 原子面間隔( $d$ )の半分だけ媒質が真空側にせり出したとし, こ

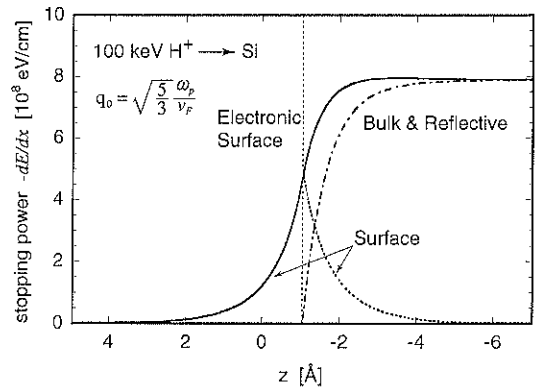


Fig. 1 Position-dependent plasmon losses for 100 keV H<sup>+</sup> incident on Si. Solid, dashed and dot-and-dashed curves denote total, surface and bulk and reflective plasmon losses, respectively.

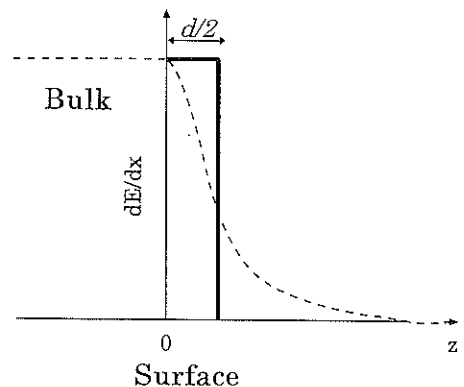


Fig. 2 Real (dashed) and approximate (solid) position-dependent stopping powers. In the latter, the stopping region is extended toward the vacuum side by half of an interplanar distance ( $d$ ).

れにバルク阻止能を当てはめればよいことが示されている (Fig. 2 参照)。

表面近傍の原子配列の情報は, 最表面・局内方向ではLEED, RHEEDやSTM等の分析手法があるが, 深さ方向に関してはイオン散乱に頼らざるを得ない場合が多い。表面阻止能に関して, 今後信頼できる実験データの蓄積とより精密な理論の発展が強く望まれている。

## 文 献

- 1) K. Kimura, K. Ohshima and M. Mannami: Phys. Rev. B **52**, 5737 (1995).
- 2) A. Ikeda, K. Sumitomo, T. Nishioka, T. Yasue, T. Koshikawa and Y. Kido: Surf. Sci. **385**, 200 (1997).
- 3) R. Kawai, N. Itoh and Y.H. Ohtsuki: Surf. Sci. **114**, 137 (1982).
- 4) M. Kitagawa: Nucl. Instrum. Methods B **13**, 133 (1986).  
(立命館大 城戸義明)