

# 先端追跡

## [R-204] 局所仕事関数の原子レベルでのマッピング

仕事関数は電子の放出しやすさの程度を表すパラメータで、物質特有の定数として扱われることが多い。しかし現実には物質表面の部分部分で違った値をもち、また表面の置かれている状態でも大きく変化する。最近仕事関数の局所的な分布を原子レベルで分解して表示する技術が実用なものになってきた。

走査トンネル顕微鏡 (STM) を定距離モード (Constant Height Mode) で動作させ、そのとき探針-試料間の距離を変調すると電流の距離に関する微分信号が得られる。このときの変調周波数は、STMの探針のフィードバック制御機構の応答速度が追従できない程度に高い周波数である必要がある。基礎的なトンネル電流の表式に従うと、この微分信号はその場所の仕事関数に比例するので、この信号を用いて画像として表示すると、仕事関数の局所的な分布像が得られる<sup>1)</sup>。

走査トンネル顕微鏡の標準的試料として Si(111)-7×7 再構成表面がよく用いられ、データの蓄積も多く、装置納入時の原子レベルの分解能の保証の検定にまで用いられている。局所仕事関数の表示手法も他の例にもれず、まず Si(111)-7×7 構造に適用されその有用性が検証されている。その手始めとして酸素などが吸着したとき Si(111)-7×7 再構成表面が受ける影響が調べられている<sup>2)</sup>。その像は凹凸像とは異なったものを含んでおり、多くの情報を含んだ像と考えられ、その解釈の確定したものが早く出て来ることを期待したい。

仕事関数は電子放射現象と密接に関係しているので、陰極材料では重要な評価パラメータである。实用陰極の大部分は酸化物であって高温状態で動作するので、高温状態での測定が望まれるが、そこまでの技術はまだ開発されていない。また、含浸型陰極の表面は単結晶状態ではないので、原子レベルの分解能も期待できない。それにもかかわらず、含浸型陰極の表面状態を理解するのに、この手法は非常に有用なデータを提供している<sup>3)</sup>。このように基礎から実用まで広い範囲での応用が期待できる新手法である。

### 文 献

- 1) M. Sasaki et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 6819 (1998).
- 2) N. Horiguchi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3864 (1997).
- 3) P.K. Ingram et al.: To be appeared in Appl. Surf. Sci.  
(室蘭工大 安達 洋)

## [R-205] 不斉表面—二次元不斉構造

光学活性有機化合物を選択的に合成することは現代化学における中心的課題である。1分子の光学活性体を使って1分子の光学活性体を合成する「量論反応」ではなく、「触媒的反応」すなわち加えた光学活性体を上回る量の生成物を得る反応系の設計が強く望まれている。触媒や電極反応において、その表面を不斉化合物で修飾することによって、「触媒的不斉反応」を達成した例はいくつか報告されているが、不斉な分子が単に表面に集合しているのか、あるいは二次元構造をもつのかは直接的には明らかにされておらず、「不斉表面」と称する場合<sup>1) 2)</sup>でも、光学活性体とラセミ体を修飾したときにその表面密度が異なるなどの結果からその構造を推察しているにすぎない。

一方、不斉な有機化合物を吸着させた表面構造の STM 観察した結果が最近報告されている<sup>3) 4)</sup>。光学活性体がつくる二次元の周期構造が観察されており、分子の不斉中心まわりの原子 (団) の配置を絶対的に認識できた、すなわち不斉な分子構造を直接観測したとする例もある<sup>3)</sup>。しかし、これらはいずれも物理吸着であり、修飾電極や触媒として反応に用いることは難しい。また、不斉分子が凝集した表面が不斉であることは、光学活性分子の結晶表面と同じように容易に予想でき、原子分解能のプロブ顕微鏡を使って検出できることはある意味では当然である。

最近、我々は軸不斉化合物 (不斉中心はもたないが結合軸まわりの回転が制限されている化合物) であるビナフトチオール (1, 1'-binaphthalene-2, 2'-dithiol) を金表面に吸着させると、金-硫黄の結合により固定されて金表面の原子構造に規制された二次元構造を形成し、2種類の光学活性体を用いたときにそれぞれの二次元構造が鏡像関係にあることを見出した<sup>5)</sup>。不斉な分子が表面に配列して、不斉な二次元構造を形成することはこれまでも提唱されてきたが、共有結合によって固定された分子が形づくる二次元不斉構造、すなわち不斉表面を直接的に観察したはじめての例である。今後、他の分子や基板系への展開と化学反応への応用が期待できる。

### 文 献

- 1) R. Binnes et al.: Tetrahedron Lett. **38**, 1285 (1994).
- 2) N. Muskal et al.: J. Am. Chem. Soc. **117**, 1147 (1995).
- 3) G.P. Lopinski et al.: Nature **392**, 909 (1998).
- 4) F. Charra et al.: Phys. Rev. Lett. **80**, 1682 (1998).
- 5) 新谷哲子: 1998年電気化学秋季大会, 1 H 26 (1998).  
(北大触媒センター 大谷文章)

## [R-206] 実用担持触媒の表面科学的モデル化

実用触媒では、表面活性種の分散性、安定性を高めるため、高表面積の担体を用いることが多い。担体としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔性物質が通常用いられるが、それらは絶縁体であり、触媒活性種のキャラクタリゼーションに頻繁に用いられる XPS などの表面科学的手法において、スペクトルの広巾化などを引き起こし、多くの情報が失われる。担持金属触媒のモデルとして、金属単結晶表面が用いられ多くの重要な知見が得られている。しかし、表面活性種の構造に異方性がある場合には、問題が多い。代表的な例の1つが石油の脱硫に用いられている硫化 Mo 触媒である。活性サイトは層状構造をもつ  $\text{MoS}_2$  のエッジに存在し、硫黄のみからなる basal 面は不活性である。さらに、助触媒である Co は、 $\text{MoS}_2$  のエッジに存在している。硫黄で修飾した金属 Mo 表面は、脱硫反応に対し全く異なった生成物を与えるのでモデルにはならない。

最近、Si(100) 面上に作成された  $\text{SiO}_2$  薄膜 (3 nm) 上に Mo 酸化物をスピコーティング法で担持したモデル触媒について、単色 X 線を用いた XPS により Mo 酸化物の硫化過程が検討され、架橋型  $\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  などの硫黄種の区別に初めて成功した<sup>1)</sup>。また、Co-Mo モデル触媒の硫化過程の検討から、Mo の硫化は Co の硫化より 50 K 低温で終了することが高分解能 XPS から明らかになった。この硫化温度の差が、 $\text{MoS}_2$  エッジが Co 種で修飾される過程で重要であると推定されている<sup>2)</sup>。(100) 面などの  $\text{TiO}_2$  単結晶を担体とし、 $\text{MoO}_3$  を真空蒸着後、硫化処理することにより調製した  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  モデル触媒系も検討され始めた<sup>3)</sup>。AFM, HRTEM などにより、 $\text{MoS}_2$  結晶はエッジで担体と結合し、表面に垂直に立った構造と、表面に平行に担持された構造があることが初めて明確になった。(100), (110) などの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜結晶表面上に調製された高分散  $\text{MoS}_2$  に関しても、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  との相互作用が担体の結晶面に依存することが見い出された<sup>3)</sup>。脱硫触媒のように複雑な触媒系への表面科学的モデル化は始まったばかりであるが、今後新しい多くの知見を与えると期待される。

## 文 献

- 1) J.C. Muijsers et al.: J. Catal. **157**, 698 (1995).
- 2) A.M. de Jong et al.: J. Phys. Chem. **100**, 17722 (1996); idem., J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1592 (1997).
- 3) Y. Sakashita et al.: Preprint of Intern. Symp. Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides, St. Petersburg, 1998, OP-E-6.

(島根大 岡本康昭)

## [R-207] X 線発光分光による吸着結合準位の選択的測定

気体分子が表面に吸着する際、分子と下地の間に吸着結合準位が形成される。この吸着準位の形成に対して、どの分子軌道がどのように関与するかを解明することは、表面化学における最も根源的なテーマの1つである。吸着種の電子状態を選択的に観測する手段として、最近 X 線発光分光法 (XES) が急速に発展し、吸着機構の直接的解明が可能となりつつある<sup>1)</sup>。

表面吸着種の XES では、吸着種に含まれる C, N, O 等の軽元素の 1s 準位にホールを作り、価電子がホールを埋める際に放出する X 線を分光する。X 線放出による脱励起はほぼ完全に原子内過程であるため、得られたスペクトルはホールを形成した原子の局所的な価電子状態を反映したものとなる。最近の研究より、XES スペクトルは終状態の状態密度を反映することが示されている<sup>2)</sup>。XES の終状態は本質的に UPS の終状態と同じであり、よってスペクトルは 1s をイオン化した原子の局所状態密度とみなすことができる。1s のイオン化は電子衝撃でも可能であるが、表面の非破壊性を保障するためには光を用いる必要がある。特に 1s の励起しきい値の光を用いることにより、目的とする原子の内殻を選択的にイオン化することができ、同時に多電子励起によるスペクトルの複雑化を避けることができる。軽元素では X 線の発光収率が極めて低く、高分解能の XES 測定には大強度の光源が必要である。このため、XES の発展には第 3 世代の synchrotron ring の出現が不可欠であった。

以上で述べたように、XES を用いると吸着分子の構成原子の局所状態密度を選択的に観測することができる。これは、吸着結合準位を選択的に測定できることを意味する。また、1s ホールの生成、緩和両過程は双極子遷移で近似できるため、XES には対称性選択則を適用できる。例えば、表面に垂直に吸着した二原子分子の場合、 $\pi$  軌道から 1s への遷移は表面垂直方向への発光を与える。したがって角度分解測定により吸着準位の軌道成分の同定が可能である。Nilsson らは最近 XES を CO,  $\text{N}_2$  吸着系に適用し、吸着結合準位を選択的に観測して、これらの吸着機構が Blyholder モデルでは説明できないことを見出している<sup>1)</sup>。XES は複雑な分子の吸着系にも適用可能であり、今後の発展が期待される。

## 文 献

- 1) A. Nilsson: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **93**, 143 (1998); A. Nilsson et al.: Appl. Phys. A **65**, 147 (1997).
- 2) A. Nilsson et al.: Physica B **208/209**, 19 (1995).

(東工大院理工 枝元一之)