

CONFERENCE REPORTS (1)

International Symposium on
Spectroscopic Studies of
Adsorbates on Solid Surfaces
(SAS '84)

(関西学院大学, 千苺セミナーハ
ウス, 1984年9月3日~5日)

福田 安生・渡辺 正*

日本鋼管(株)中央研究所
〒210 川崎市川崎区南渡田町1の1

* 東京大学 工学部 合成化学科
〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1985年1月25日 受理)

Yasuo FUKUDA and Tadashi WATANABE*

Technical Research Center, Nippon Kokan
Minami Watarida 1-1 Kawasaki, 210

* Department of Synthetic Chemistry
The University of Tokyo
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo, 113

(Received January 25, 1985)

上記シンポジウムは第9回国際ラマン分光学会議(東京, 1984年8月27日~9月1日)の post conference (組織委員長: 山田晴河(関学大)(以下敬称略))として9月3日~5日の3日間, 関西学院大学千苺セミナーハウスにおいて開催された。出席者は約110人で国別では日本(62人)を筆頭に米国(27人)西独(7人)など約12ヶ国にのぼった。発表論文は全部で72件で招待講演22件, 口頭発表20件, ポスター発表30件であった。ラマン分光学会の post conference という性格上, 光関連の論文が圧倒的に多かった。以下に主な発表論文の要約を記す。

ラマン分光に関する報告は, シンポジウム全体のほぼ半分を占め, その大半が直接間接に SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) を扱ったものであった。内訳は, まず30分の招待講演が Burnstein (Penn., 大, 米), Harris (Calif., 大, 米), Weitz (Exxon, 米), Chang (Yale 大, 米), Pockrand (Düsseldorf 大, 独), Pettinger (Fritz-Haber 研, 独), Jha (Tata Inst., 印), Nitzan (Tel-Aviv 大, イスラエル), Furtak (Rensselaer Poly. Inst., 米) という9名の錚々たる研究者によって

行なわれ, これに加えて15分の一般講演が11件, ポスター発表が15件あり, 2日目の夕食後には約90分の討論セッションがもたれた。紙数にも制限があり, すべてを網羅することは出来ないで報告者の独断で取捨選択させていただく。

SERSは金属上への吸着に際して分子のラマン散乱強度が数桁も増大する現象で, 7年ほど前から幅広い研究者の関心を集めている。すでに600を越す論文が書かれたが, 強度増大の機構についてはいまだ統一見解が得られていない。だがその一方, 機構はともかくとして吸着種を分子レベルで見るための強力な武器になることは実証済みである。今回のシンポジウムでは理論面は主として講演で, また応用面は主としてポスターで扱われた。

機構については, ①金属表面の roughness を介する表面プラズモン (SP) 励起(一局所電場の増大)と②表面に特有な共鳴効果(一分極率の増大)が以前から考えられている。①の主要性は平滑 Ag 面上では SERS が起らないという Champion ら (Texas 大, 米) の結果, Au コロイドの吸収スペクトルと SERS 作用スペクトルとの対応を明確にした竹中ら (京大) の結果, 表面の roughness を一連に変えて SERS 強度との相関をみた林ら (京工繊大) の結果などによって支持される。表面のマイクロな形状の重要性は Weitz, Seki ら (IBM, 米) によっても強調された。他方, ②については表面の特別なサイト (atomic-scale roughness, adatom, ad-ion などと呼ばれ, ときに SERS-active site と総称されるもの) への吸着が本質的だと考えられている。Chang らは中性の adatom, Irish (Waterloo 大, 加), Pettinger, Furtak らは正荷電の ad-ion の重要性を指摘した。DiLella ら (Naval Research, 米) によると Ag 表面の SERS スペクトルに O_2^- や O_2^+ が検出できる。これは表面が電気的に中性ならやはり正荷電の ad-ion が存在していることを示唆する。

討論セッションは座長の Furtak が黒板に, 「There is no direct evidence for the importance of adatoms in SERS」と大書して始まった。いくつかの議論は出たものの全体としてひとつの方向に収束する気配は余り感じられなかった。これは時間が足りないせいというより, むしろ今まで色々な研究者がそれぞれ独自の「SERSの機構」について「書きすぎた」せいではないかと思われた。

Harris や岡ら (東北大) の講演は界面でのエネルギー移動を論じたもので, SERS を細部まで理解するにはこの方面の検討も必要であると考えられる。

SERS の応用に関しては DNA に対する γ 線照射や被毒剤 (Pt 錯体) の作用の観測 (Koglin ら, Nuclear

Research, 独), ジスルフィドの電解反応の観測 (高橋ら, 慶大), カーボン材料の表面観測 (石田ら, 東レ), 電極表面の H_2O 分子の観測 (Chen ら, Yale 大, 米), Ag の表面酸化皮膜の観測 (Dorain, Yale 大, 米, および岩崎ら, 東北大), ニトロベンゼンの電解反応の観測 (新藤ら, 化技研) その他が報告された。他の分光法ではほとんどアプローチ不可能な分子レベルの情報を得る上で, SERS が今後ともますます応用範囲を広げていくものと期待される。

赤外分光については, Chuang ら (IBM, 米), Heidberg (Hannover 大, 独), Bradshaw (Fritz-Haber, 独) の招待講演, 4 件の一般講演および 1 件のポスター発表が行われた。Chuang らと Heidberg は吸着種の振動波数に CO_2 レーザーをチューニングすることによって加熱脱着させる手法が基質の種類を問わず高感度の振動分光法として有用であることを示した。Bradshaw は高感度の赤外反射吸収分光装置を用いてたとえ CO なら被覆率 0.1% まで検出可能なこと, また被覆率による CO や NO の吸着状態変化を追跡できることを報告した。このほか金属電極上の CO と CN^- の観測 (国松ら, 北大), 赤外発光分光による CO/Pt 系の観測 (Tobin ら, Colif 大, 米), 偏光変調赤外分光による Cu 上の $HCOOH$, $HCOH$ および Au 上の MoO_3 の観測 (末高ら, 東北大), 二重偏光変調法による Cu 上のベンゾトリアゾールの観測 (伊藤ら, 慶大) などが発表された。

可視光を用いる反射分光法に関して McMahon ら (Williams 大, 米), 楠ら (東薬大), Furtak らが電極-電解液界面の観測結果を報告した。また Drake ら (Exxon, 米) はピレンや 1, 4-ジヒドロキシアントラキノンを用いて, 反射分光や蛍光分光によってシリカゲル表面のミクロな環境についての知見が得られることを示した。

Electron Spectroscopy を用いるかそれに関連した論文は招待講演中 7 件, 口頭発表では 4 件, ポスターでは数件であった。招待講演では西島ら (京大) は Si (111) 7×7 表面に H , O_2 , NO , H_2O , CH_3OH を吸着させ, LEED, AES, HREELS を用いて吸着状態を調べた結果を報告した。特に HREELS の有用性が強調された。村田ら (東大) は Cu (001), Si (001), Si (111) 2×1 へ K , Cs を吸着させ LEED, EELS, シンクロトン-UPS を用いて相変化を調べた。又 low energy ion (N_2^+) neutralization 法が吸着状態を研究する上で有効であることが $CO-Cu$ (001), Ni (001) 系を用いて示された。塚

田ら (東大) は Si (100) 2×1 表面で K が 1 次元チェーン状に吸着するモデルをたて, LCAO- X_α 法により計算を行い, 村田らの実験結果を良く説明出来ることを示した。原田ら (東大) は PIES (Penning Ionization Electron Spectroscopy) が最表面に存在する原子 (例えば吸着 CO では O 原子) に敏感であることから吸着分子の配向を決める上で非常に有用であることを報告した。R. P. Messmer (GE, 米) は Ni に吸着した N_2 , CO の電子状態を計算し local electronic structures の重要性を議論した。P. Avouris (IBM, 米) は吸着 CO において $2\pi^*$ anti-bonding orbital の重要性を強調した。E. W. Plummer (Penn. 大, 米) は XPS, UPS, SXA, AES, Inverse Photoemission を用いて CO (g), CO (ads), Carbonyl の電子状態を調べた結果を比較し, 吸着状態を議論した。

口頭発表では大島ら (無機材研) は HREELS を用いて TaC (100) の surface optical phonon, 河野ら (東北大) は ICISS を用いた清浄及び Sn 吸着 Ge (111) の表面構造, 西垣ら (豊橋技科大) は MDS (Metastable-atom Deexcitation Spectroscopy) を用いた清浄及び Ag 吸着 Si (111) の電子状態, 福田ら (日本鋼管) は UPS を用いた Mg , MgO 上の CO , CO_2 の吸着状態, についてそれぞれ報告した。

ポスターでは有賀ら (東大) は K を吸着させた Cu (001) の LEED の結果, 梶原ら (東大) は LEED, EELS, UPS によるアルカリ吸着した Si (111) 2×1 , Si (001) 2×1 の電子状態, 加藤ら (福岡工大) はアルカリ吸着 Si (001) 2×1 の計算, 広岡ら (東大) は PIES による Ag 上のピリジンの吸着状態, 三好ら (福岡歯大) は Pd (111) 上の吸着水素の計算, 黒崎ら (富士フィルム) は SIMS を用いた有機物分析, 市川ら (北大) は electron spin-echo を用いたゼオライト中の金属イオンの状態, についてそれぞれ発表した。

なお発表論文は Surface Science 誌の特集号として今年中に出版される予定である。詳細は本論文を参照されたい。

関西学院大学千苅セミナーハウスは国鉄福知山線三田駅で下車し, さらに山奥に行った所にある。付近には人家は全くなくセミナー, シンポジウムなどの開催には最適 (?) の環境にある。外国からの出席者の間からさえもこの様なセミナーハウスが自分の大学にあったらという声が聞かれた程立派なものであった。参加人員も 100 人程度であり討論などを行うにも丁度手頃であった。