

LABORATORY NEWS

京都大学化学研究所における
表面、界面研究

藤吉 好則

京都大学化学研究所 〒611 京都府宇治市五ヶ庄

(1985年9月17日 受理)

Surface and Interface Researches at the
Institute for Chemical Research,
Kyoto University.

Yoshinori FUJIYOSHI

Institute for Chemical Research, Kyoto University
Gokashyo, Uji, Kyoto 611

(Received September 17, 1985)

京都大学化学研究所は、1926年に“化学に関する特殊事項の学理およびその応用を究める”ことを目的に設立された。1962年から大学院学生の受入れを開始し、1968年に宇治地区へ移転し、現在教職員数約160名、大学院生、研究生等約160名で、化学の基礎と応用、無機物から生物の広い分野にわたって研究が続けられている。

当研究所には20部門（大部門2を含む）があるが、表面、界面に関係の深い“新機能材料研究部門”—高田、坂東、新庄教授，“界面化学研究部門”—竹中教授，“粉体化学研究部門”—植田教授、の3部門について研究の一端を紹介する。新機能材料部門は教授3人の大部門で、“遷移金属化合物、フェライトなどの生成および結晶成長の機構の研究”—高田教授，“無機固体材料の開発や新しい合成法の確立を目的として、無機合成反応の機構の解明および合成と物性との関連の研究”—坂東教授，“固体-固体の界面の構造とその電子状態の解明を目標として強磁性金属界面の系統的研究”—新庄教授、がそれぞれ中心テーマとなっている。この部門ではいわゆる“人工格子合金の合成と物性の研究”がなされているが、最近の真空や膜厚制御技術の進歩に基づいて、液相でも互いにほとんど溶け合わないような異質な金属についても、人工的に積層構造を作って新しい材料開発や物性の研究をしようとする努力がなされている。プログラム膜厚測定によって、複数のルツボと基板の間にあるそれぞれのシャッターを独立に開閉することにより、膜厚制御を行なって、真空度 10^{-9} Torr領域で金属蒸着がなされる。オングストローム単位の膜厚を制御するた

めに、蒸着速度は 0.2Å/s 程度に設定されている。これまでにFe-V, Fe-Mg, Fe-Sb, Fe-Mn, Co-Sb, V-Agなどの多くの金属多層膜が作製された。いずれの場合にも 30Å 程度の人工周期性を実現することが可能であることが確かめられた。ただ、人工周期を 10Å 以下とすることは極く一部の組合せを除くと非常に困難であることも明らかにされた。“人工格子”は熱平衡状態では考えることができなかった新物質の合成の可能性を広げ、新しい材料開発に大きな貢献をするであろう。特に筆者の個人的興味からは、X線レーザーの良い反射鏡が作られるよう期待している。

界面化学部門は、“界面ならびにコロイド分散系に関する物理化学的諸問題を主に、赤外分光法やレーザーラマン分光法を用いた研究”がなされている。特にラマン分光法は、表面や界面の研究を行なう場合、水がスペクトル測定の妨害とならない等の実験上の制約が少ないので、有力な研究手段である。ところが、通常のラマン散乱ではスペクトルの検出感度が低いことが問題となる。1974年にFleischmannらによってAg電極表面に吸着したピリジンの良好なラマンスペクトルが得られて以来、金属表面における微量吸着種のラマンスペクトル測定の有力な手段として、Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)が固体表面研究者や表面分光学者の関心を集めている。

SERSにはAg電極表面の粗さが重要な役割を果たしていることがわかっているが、実験的に金属表面の粗さを制御することは困難であるため、コロイド分散系を用いて、SERSの機構の研究が行なわれている。コロイド分散系は、製法や作製条件を変えることにより、粒子の大きさや分布、分散状態等を変化させることが可能であり、なおかつ、可視スペクトルの測定が容易であるので、主にAgやAuゾルへ、ピリジンを吸着させた系についてのSERSの研究が行なわれている。竹中は、これらの結果から、SERSの機構として提唱されている、表面プラズモンモデルおよび電荷移動モデル等が、重複してSERSに寄与しており、現象によってその寄与の程度が変化すると推論した。SERSは、その機構が完全に明らかにされていなくても、実用的に、微量な吸着種の分光手段として、極めて有力であり、今後の表面界面研究への寄与が期待される。

また、当部門では、水面上の単分子膜や、これを固体面上に移した累積膜の構造、分子配向、および分子間相互作用についてもフーリエ変換赤外分光法を中心とした研究がなされている。これは現在、非常に多くの分野で注目されている。

粉体化学研究部門は、有機、生体高分子の高分解能電

電子顕微鏡像を撮影する方法の開発を中心として、電子顕微鏡や、電子線回折、電子線エネルギー損失スペクトルを応用した研究を行なっている。表面、界面についての研究は、高分解能電子顕微鏡法を用いて行なっている。200 Å から 1000 Å の範囲の任意の孔径の孔が密に開いた特別な支持膜、アルミナスーパーマイクログリッドを開発して、コロイド粒子や、真空蒸着法で作製した各種金属粒子の表面を直接観察する方法を確立した。

コロイド粒子の例として、Fig. 1 に、金のクエン酸ナトリウムゾルをアルミナスーパーマイクログリッド上に乗せて観察した像を示す。この金コロイド粒子の表面に約 8 Å の有機物の層が観られる。興味深いことに、矢印で示した部分には、その吸着物の無い部分も見られる。このように吸着層の無い部分が互いに衝突すれば、金コロイド粒子は接合してコロイドの老化の原因となると推測される。

蒸着粒子の表面観察の例として、Fig. 2 にアルミナスーパーマイクログリッドのフレーム上に蒸着した銀粒子の像を示す。これは、銀の [110] 軸投影の像であり、微粒子表面の銀原子柱の配列を直接観察することができる。このような、金属微粒子に L-P-bromophenyl alanin を吸着させた場合の像も観察されている。Ag 粒子表面への吸着の場合には、銀の表面から 10 Å 離れてクロム原子列がみられ、Ni 粒子表面への吸着の場合には、Ni の表面から 5 Å 離れてブロム原子列がみられる。アミノ酸分子の吸着構造モデルを仮定して、計算機によるシュミレーションを行ない、これと現実の像とを比較するという方法で、金属表面へのアミノ酸の吸着構造の研究を行なっている。

最近、我々は超流動ヘリウムステージを有する極低温高分解能電子顕微鏡を開発し、同時に、急速凍結法で、非晶質の氷の膜を作製し、温度上昇させることなく極低温電子顕微鏡に装填できる機構を開発した。これを用いて生来の水中の構造をそのまま凍結させて、高分解能電子顕微鏡観察する方法を確立した。例えば、ガラス状の氷の中に抱埋した無染色の DNA 1 分子を直接観察することに成功した。この方法は、水中での構造が直接観察できるので、色々な物質の水中での分散状態や構造を研究する有力な手段となるであろう。

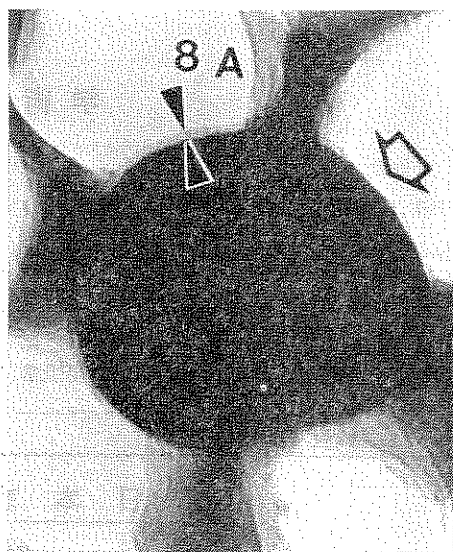


Fig. 1 Electron micrograph of a colloidal gold particle prepared by reduction of aqueous solution of chloroauric acid with sodium citrate solution. The layer thickness of about 8 Å is suggestive of a monomolecular adsorption of citrate ions on the gold particle.

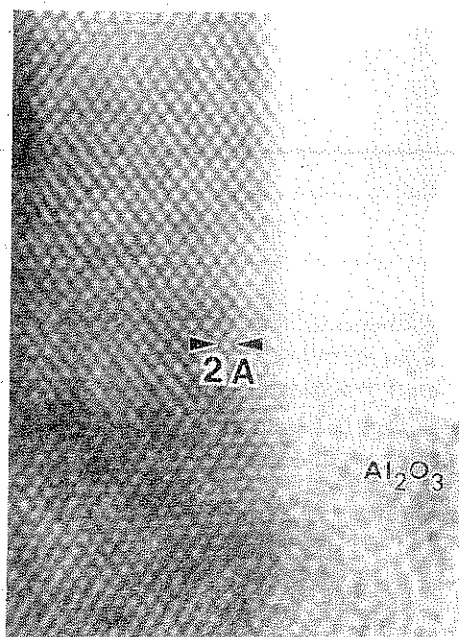


Fig. 2 High resolution lattice image of a silver fine particle evaporated on alumina supermicrogrid.