OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	液体ヘリウム中での微量化学分析 : 非弾性電子トンネルスペクトロスコピーの装置の試作と測定
Author(s)	池田, 重良
Citation	大阪大学低温センターだより. 1979, 28, p. 1-3
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5446
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

液体ヘリウム中での微量化学分析

ー非弾性電子トンネルスペクトロスコピーの装置の試作と測定ー

理学部　池　田　重　良（豊中 4220）

山椒は小粒でもピリッと辛いというが，いろいろの物質中で母体に含まれている極めて微量の化学種の果たす役割は大きい。最近トレースキャラクタリゼーションという言葉が生れて来て，物質中の微量の化学種の存在状態や機能に関する情報を抽出するための新しい手段が必要とされて来ている。天然物の研究や化学反応，合成等の研究では非常に微量の化学種しか得られない場合も多い。

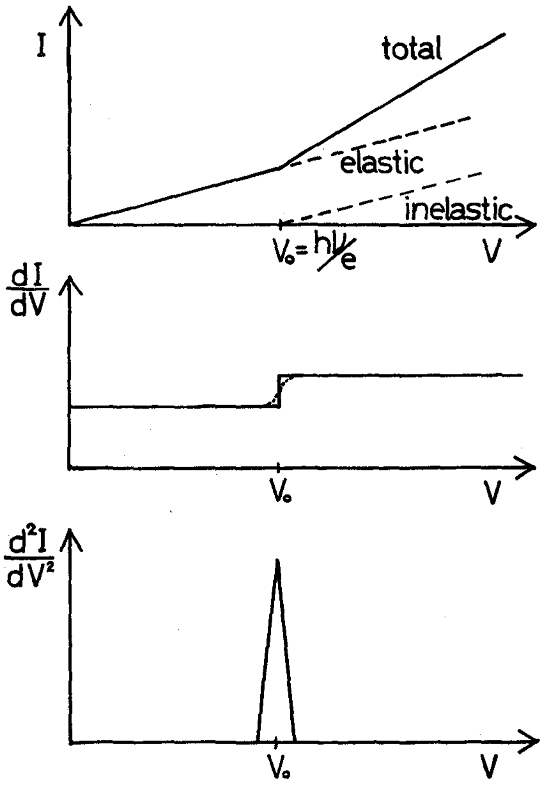
赤外線吸収スペクトルやラマン散乱光スペクトルは物性の研究や構造の研究の他に，化学反応や合成の研究でも分子の指紋としてその同定や追跡に広く利用されているが，従来取扱う試料の量，測定の感度等に問題（限界）があった。しかし最近ではフーリエ変換法の応用，レーザー光源の利用によってこれらの測定法の感度は著しく向上し，μg〜ngの量の化合物の測定も可能となって来た。しかしこのように高感度化した装置を手もとにおいて自由に研究に使用出来るというわけにはいかないのが現状である。

今，われわれの研究室では化学種の溶存状態の研究や表面吸着状態の研究を行っているが，非常に微量の試料で赤外線吸収スペクトルやラマン発光スペクトルで得られるような情報を高感度で，しかも手近に得る方法はないものかと考え，注目したのが非弾性トンネル電子スペクトロスコピーによる観測法である。

この測定法はもともと，金属ー絶縁層ー金属（M-I-M）の接合の研究をしていたFord Motor会社の研究者R.C.JaklevicとJ.Lambe[1)]によって発見された現象である。（1966年）彼等がこのM－I－M層の2つの電極間に液体ヘリウム温度で流れるトンネル電子電流の観測をしているとき，電流－電圧曲線の非直線性を明確に解析するためその二次微分のスペクトルを求めて得たものである。即ち非弾性電子トンネルスペクトロスコピー（inelastic electron tunneling spectroscopy）（略してIETS）は薄い絶縁膜を通しての電子のトンネル効果を利用して，絶縁層上にある分子の情報を得ようとするものである。電子トンネル現象は2つの金属電極の間に約30Å近辺の厚さの絶縁層をはさんで液体ヘリウム中で微弱な電圧（0〜0.5V）を両極間にかけることによって起る。加電圧によって得られる値（eV）が左右の電極のフェルミ準位のエネルギー差より大きくなるとトンネル電流が流れる。したがって第1図に示すようにはじめにトンネル電子はエネルギーの損失なしに対極に到達する。ここで接合の電位差が十分に大きくなるとトンネル電子が絶縁体上の分子の振動モードを励起する。これは電子トンネル効果の非弾性過程である。したがって電圧を上げていくと弾性トンネル電子電流にこのような非弾性トンネル電子による電流が加わる。I〜V線はこの非弾性トンネル電子電流が加わった処で折線が出来る。しかしその変化は非常に小さいのでこれを二次微分し，

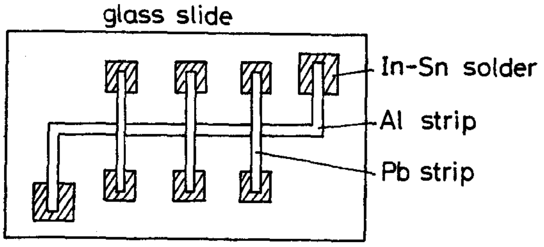
$d^2I/dV^2 \sim V$ を求めると，第１図の最下段のようになって赤外線吸収スペクトルに類似のピークがあらわれる。

トンネル電子は絶縁層内の金属の界面近傍に位置する分子の双極子場およびそのimageと相互作用し，又同時に分子の分極能とも相互作用する。したがって振動スペクトルとしては，赤外線活性モードのものも，ラマン活性の振動スペクトルも共にあらわれ得るわけである。試料を数 μg あるいはそれ以下でもよいし，得られるスペクトルは多様の信号を含むとなると，化学種の特異性を見出そうとしている分析屋にとって見逃すわけにはいかない道具となりそうで，溶存状態や表面吸着の研究に利用しようと，未だかって液体へリウムをいじくった事のない連中が装置を組立て測定を始めた次第である。



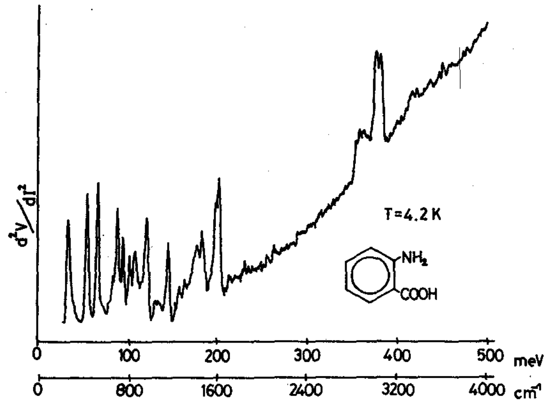
第１図　トンネル電子電流と接合電圧との関係

試料を付着させる接合の作製は蒸着法により比較的容易に出来る 10^{-4} Torr以下の真空度で顕微鏡のスライドガラスの上に第２図のようにAℓ を蒸着して片側の電極とする。このAℓ の表面を空気又は酸素で酸化して２０～３０ Åの絶縁層をつくる。この上に試料液をマイクロシリンジを用いて添加するか，試料を含んだ溶液中にスライドガラスを浸した後振りまわすとかあるいは蒸着によって付着させる。最後にこの上にAℓ 極と直交させてPb を蒸着し対極とする。ＩＥＴＳのピークの半値幅は測定温度T に依存し，5.4 kT であらわせる。したがって試料を定着した接合は液体へリウム中に挿入し，この２つの電極間に０～0.5 Ｖの直流バイアスをかける。$1\,\mathrm{meV} = 8.065\,\mathrm{cm}^{-1}$ であるから０～５００ mVの電圧で 4,000 cm^{-1} までの振動スペクトルが観測出来ることになる。２次微分成分 d^2I/dV^2 を取り出すには直流電圧に微小な交流信号を重畳させてその２倍の振動数の信号強度を測定するという変調法を用いる。



第２図　分 析 用 接 合

第３図に測定によって得られた安息香酸のスペクトルを示す。第１表に示したのが安息香酸のナトリウム塩の赤外線吸収スペクトルおよびラマンスペクトルのピークとＩＥＴＳのピークである。電子と分子の相互作用であるので感度も高い。この安息香酸の測定で



第3図　安息香酸のＩＥＴスペクトル

表 I

安息香酸の振動スペクトル（cm^{-1}）

IR	Raman	IETS
398 407	400	403
	422	436
523		
	560	
	616	615
682	680	683
713		719
818	825	823
845	848	847
920		937
	992	988
	1008	
	1032	1028
1069		1073
		1096
	1143 1160	1155
	1183	
		1258
	1308	1313
		1376
1415		
	1438	1437
	1493	1497
1550	1568	1559
	1574	
1597	1608	1603
3030		3028
3060	3070	3065

は試料量は２０μgでピークの半値幅は１６cm^{-1}程度である。測定時間は約２０分（３５０～4,０００cm^{-1}）である。安息香酸を試料としたがスペクトルはその塩に近い。即ちカルボン酸の水素が解離して安息香酸基が酸化層に吸着していることを示すものである。吸着種のスペクトルが直接観測出来るので今まで困難であった金属表面上の吸着反応の研究が容易になった。目下アミノ酸や種々の塩基，カルボン酸について赤外吸収スペクトル或はラマンスペクトルと比較している。又一方で非解離状態のままで測定出来ないかと検討中である。

やっと装置が完成したのが本年３月，助手の村田勝夫君を中心に昨年の８月から装置の試作に入り，クライオスタットは理学部関研の徂徠道夫氏に，測定回路は基礎工学部藤沢研の喜多定氏や理学部桑田研の古武彌成氏に，又工作センターの回路室にもお世話になってよちよち歩きとはいい乍らも非常に順調に試作することが出来たのも以上の方々の御援助のお蔭で誌上を借りて厚く御礼申し上げる次第です。装置の完成した３月１３日，村田君らが張り切っていざ測定というときにHe液化機の突然の故障。やむなく液体窒素を用い酢酸を測定したがこんもりした山があるだけのスペクトル。一週間後液体Heで得たスペクトルを見て有難味がよくわかった次第。

未だやっと測定を始めたばかりであるが励起確率の問題，波数シフトの原因等，解析していかなければならない事がいろいろあり，目的の溶存化学種のところまではまだまだかも知れないが，一滴あるいは一粒の試料でラマンスペクトルも赤外線スペクトルもという慾張りは何とか達成出来そうである。とにかく液体ヘリウムの使用も素人，電気回路の設計もあまりよく知らない連中が何の失敗もなく研究を進めることが出来たのは，いろいろの方の御援助と厚く御礼申し上げるとともに，この協調精神，今後ともよろしくお願いしたい。

〔参 考 文 献〕

1) R.C.Jaklevic and J.Lambe, *Phys.Rev.Lett*.17, 1139(1966).