

必要だと強調しています。現在のシステムでは、カウンスルにしろ大学にしろ企業にしろ、利用者が使用料を払い、それを放射光の運転費用に充てています。ですから利用者の満足度を上げなければ利用者が減り、それに比例して運転経費も減り、シャットダウンの期間も増えてスタッフも減らされる、ということになります。研究所としては特に民間からの利用を重視しており、小角散乱のビームラインでも民間の利用が目立ちます。

ダーズベリのスタッフの人たちは、これまでも利用者が満足できる実験が出来るように努力してきているでしょうから、いまさら利用者を満足させるようにと言われても、特にこれ以上することはないでしょう。むしろ彼らにとって重要なのは、将来計画です。利用者を満足させようにも、リングがポンコツになってしまっははどうしよう

もありません。現在ダーズベリでは、SINBADとDIAMONDという二つの放射光リングの計画が建てられていますが、これらが実現しなければ、スタッフは老朽化する現在のリングと心中することになり、暗い気分でごさねばなりません。しかし、英国の経済状態は厳しく、現政権は新しいリングの建設には乗り気でないようで、政権交代が新リングの第一条件となっているという話も聞きました。ヨーロッパではイタリアやスペインで中型リングの計画が盛んですが、老舗である英国やドイツがこれからどうなるか、ちょっと心配です。

英国滞在にあたって大変お世話になりました、東北大学の上田先生と、大阪大学の磯山先生に、この場を借りてお礼申し上げます。

## 新博士紹介

1. 氏名 八木伸也 (現: 分子科学研究所  
極端紫外光実験施設)
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1995年3月
5. 題目 Low Temperature Adsorption of Sulfur-Containing Molecules Studied by XAFS Spectroscopy

### 6. アブストラクト

分子が金属単結晶表面に吸着した系の中でも特に、硫黄原子を含んだ分子が金属表面に吸着したときの吸着のふるまいや吸着構造を調べることによって、原油中に含まれている硫黄を含んだ分子を取り除くことへの応用や、大気中の有害ガス除去への利用が考えられ、工業的な化学反応の基礎的な知見が得られると期待される。

本研究は、遷移金属単結晶表面 (Ni (100), Cu (100), Cu (111)) に硫黄原子を含んだ分子 ( $C_4H_4S$ ,  $CS_2$ ) を吸着したときの分子の吸着構造について、S K 吸着端 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) を用いて調べた。以下に調べた分子吸着系について述べる。

#### (1) $C_4H_4S$ /Ni(100) の吸着系

$C_4H_4S$  は、液体窒素冷却による $\sim 90K$ の基板への吸着では解離することが報告されている<sup>1)</sup>。そこで、基板温度をさらに低温にするため $\sim 40K$ まで室温から約5分間で冷却できる液体ヘリウムクライオスタットの設計・製作を行った。測定は、単分子層以下の吸着量に対して行った。 $C_4H_4S$ は、 $42K$ では解離せずに分子のままで吸着していることがわかった。NEXAFS (Near Edge XAFS) スペクトルの解析から分子は表面に対して $8 \pm 5^\circ$ で配

向して寝て吸着していることがわかった。さらに、EXAFS (Extended XAFS) スペクトルの解析から、 $C_4H_4S$ の硫黄原子はNi(100)表面のbridgeサイトに吸着し最近接S-Ni間距離は $2.20 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、S-C間距離は $1.83 \pm 0.05 \text{ \AA}$ と気相状態と比べて $0.12 \text{ \AA}$ 伸びていることを明らかにした。

### (2) $CS_2$ /Ni(100) の吸着系

$C_4H_4S$ は、42Kでは解離せずに基板と平行に配向して吸着していることがわかった。一方、 $CS_2$ はS-C結合が二重結合であるため、同じNi(100)表面で $C_4H_4S$ とは異なる吸着のふるまいをすることが期待される。まず多層に吸着させ固体状態にした後に、基板の温度を徐々に上げながら任意の温度でNEXAFSスペクトルを測定した。その結果、 $CS_2$ は140Kあたりでほとんどの分子が脱離し、ほぼ一層程度の吸着種が残り、それ以上の基板の昇温によって解離して硫黄の原子吸着状態になることがわかった。しかし、140Kの状態を詳しく調べてみると、ほとんどの分子が解離していることが明らかとなった。そこで、液体ヘリウムクライオスタットを用いて基板を48Kに冷却した表面に $CS_2$ を吸着させた結果、48Kでも解離することがわかった。

### (3) $CS_2$ /Cu(111) の吸着系

ニッケルと比較して吸着種との相互作用が小さい銅を基板とした場合には $CS_2$ は解離しにくいと考えられ、ニッケル基板と異なった吸着の挙動が期待される。測定は、単分子層以下の吸着量に調整したものについて行った。NEXAFSスペクトル

の結果から、分子は解離せずに表面に対して $8 \pm 5^\circ$ で配向して吸着し、基板表面から分子の反結合性軌道 $\pi^*$ に分子一個あたり1.7個の電子が流れ込んでいることがわかった。次にEXAFSスペクトルの解析から、S-S間距離が $3.19 \pm 0.05 \text{ \AA}$ で気相より $0.09 \text{ \AA}$ 伸びていることがわかった。さらに、2つの硫黄原子はCu(111)表面のhollowサイトとbridgeサイトにそれぞれ吸着していることを明らかにした。

### (4) $CS_2$ /Cu(100) の吸着系

$CS_2$ /Cu(111)の吸着系の場合には、下地表面のhollow-bridgeサイト間距離( $3.20 \text{ \AA}$ )に合うように分子軸が伸びて吸着していたが、Cu(100)表面の場合には、hollow-hollowサイト間距離( $2.55 \text{ \AA}$ )、hollow-bridgeサイト間距離( $3.83 \text{ \AA}$ )と $CS_2$ のS-S間距離に合った吸着位置が見あたらない。そこで、Cu(111)面とは異なった表面での吸着のふるまいを調べた。測定は、単分子層以下の吸着量に対して行った。まずNEXAFSスペクトルの結果から、 $CS_2$ は解離せずに表面に対して $12 \pm 5^\circ$ と配向して吸着し、基板から分子の反結合性軌道の $\pi^*$ に分子一個あたり1.3個の電子が流入していることがわかった。次にEXAFSスペクトルの解析から、2つの硫黄原子がhollowサイトとbridgeサイトに近いところに吸着していて、Cu(111)表面と同じ様な吸着のふるまいをすることを明らかにした。

### 文献

- 1) J. Stöhr et al. Phys. Rev. Lett. 55 1468, (1985).

(受付番号 95020)

