

理化学研究所 ニュース

Nov. — 1976

No. 42

固体表面の組成

——光電子分光法による観察——

はじめに

固体表面が、直接、間接に関与する現象はきわめて多い。熱の輻射と吸収、電子管からの熱電子の放出、電気的絶縁と放電、ウズ電流損などは、基礎科学分野でも重要なテーマであり、また、化学の分野では金属や合金の腐食と防食、電極表面での反応、吸着と触媒作用、接着や焼結などが問題となり、摩擦、摩耗、潤滑や機械加工と表面との関係は、工業的分野で重要な役割を演じている。そして、これらすべての現象には、固体の内部と表面で、その性質が著しく異なることに共通の問題点がある。

これらの研究にあたっては、従来、有効な測定手段が少なかったため、半経験的手法を用いざるを得なかった。しかし、最近のエレクトロニクスと超高真空技術の飛躍的進歩によって、原子、分子レベルで固体表面に接近し得るようになった。それで、ここでは我々がなれ親しんできた手法で作った固体表面が、光電子分光法 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis—ESCA, あるいは X-ray Photoelectron Spectroscopy—XPS と呼ぶ) で観察されたとき、どのように見えるかを 2, 3 の例をあげて紹介しよう。

ESCA の概要

光電子分光法は K. Siegbahn らの精力的な仕事により、この10年来飛躍的進歩をとげた。特に、この方法により原子、分子中の軌道電子の結合エネルギーの絶対値を測定し得るため、理想気体や比較的簡単な構造を持つ分子内の結合電子のエネルギー準位が直接決定された。その結果、原子中の化学結合に関与している外側の電子、すなわち外殻電子のエネルギー準位はもとより、結合には直接関与していないと思われていた内殻電子のエネルギー準位まで、化合物を作ったとき、同時に変化しているという重要な情報が得られた。この情報を利用して、ハロゲン、硫黄、金属などを少量含む有機物中での、これら特定元素の電子雲の広がり、化合物中で、その特定元素が他のどのような元素によって取りまかれているかを反映する光電子スペクトルと化学シフトとの間に密接な関係があることもわかった。しかし、この光電子分光法の固体表面への応用研究は、まだその緒についたばかりである。

高真空中で試料に単色化された光やX線 (電磁波) をあて、試料の極く表面から放出される“光電子”の運動のエネルギーを、高分解能電子エネルギー分析器を用いて精密に測定し、ハジキ出さ

面が、固体内部の組成からは想像もできないほど違っているということ、最近の表面観察手段の発展以前に予測し得た人は、一体何人いただろうか。多くの表面反応の研究者や初期反応の研究者達は、まず彼らの研究を始める前に、清浄な固体表面を作ろうとする。その手段としては、1)鋭利な刃物で新清面を切り出す。2)硬い物質をポキンと折って、出発面を作る、3)紙やすりで磨く、4)金属や合金を電解研磨する、5)酸やアルカリに浸して、表面層を取り除く、6)イオン照射により表面層を削り取る、7)超音波洗浄する、などが考えられる。そして多くの場合、これらの操作は空气中で行われるか、または、その操作後試料は空气中にさらされる。このようなとき、一体固体の表面は、内部の組成や構造と似た状態になっているのだろうか。答えは“否”である。

まず、刃物で切出した面や破断面は、一般に、固体内部の成分元素の酸化物で覆われ、その上をさらに水と炭化水素系の吸着物で覆われる。このとき、表面層全体の厚さは優に10Å以上に達する。この事情は金属や合金に限らず、ほとんどすべての無機化合物に共通である。以下どのような方法を使おうとも、いったん大気中にさらされた固体表面は、少なくとも水と炭化水素系の吸着物から逃れることはできない。

紙やすりで磨かれたり、電解研磨された合金表面には、成分元素中の特定元素のみが濃縮してきて、表面はその酸化物で覆われる。例えば、Crを含む合金鋼では、どれも例外なくその表面は酸化クロムを主成分とする層で覆われる。この事実は、鋼中のCr含有量が大幅に変化しても同じである。換言すれば、13Cr鋼でも18Cr-8Ni鋼でも、またもっと大量にCrやNiを含む合金でも、その表面組成は同じという、はなはだ奇妙な結果になってしまう。一方、このことは電解研磨した、どんな合金鋼も一般にさび難いという我々の常識を良く説明しているように思われる。

では、酸やアルカリで洗って表面層を取り除いたはずの固体表面は、内部の組成に近いのだろうか。これも一般に“否”というしかない。例えば、C: 0.06, Mn: 0.71, S: 0.005, Si: 0.71, P: 0.032, Cr: 17.11wt%の組成を持つ18Cr鋼(AISI 430)を塩酸中に浸漬し、表面の酸化物層を取り除き、直ちにESCAで観察してみる。このとき観測されるスペクトル中にはFeやCrの主成分元素

のほかに、何と主成分元素より多量のNiとCuが見出される。使用したこの合金の、組成分析表にも載っていないほどの微量元素が、なぜ合金表面にだけ濃縮してきたのだろうか。それは酸洗いの操作中、合金の成分元素がいったん塩酸中に溶け出し、次いで、貴な元素のみが合金表面に再析出してきたと考えるしかない。これでは合金表面の清浄化どころか、CuやNiで合金をメッキし、合金内部の組成とまったく違った表面層を作ってしまったことになる。

特別スパターしやすい元素を含む合金を除いて、一般の合金表面は、イオン照射法で研磨すれば、かなり合金内部の組成に近づく。そしてこの表面は、大気中にさらしても、もちろん酸化物には覆われるけれども、その組成比は内部のそれに近い。だから合金表面の清浄化法としては、この方法はかなり有望である。それではイオン照射による固体表面の清浄化法は万能なのだろうか。残念ながらこれも“否”である。例えば、我々が良く手にする軟質ガラス表面に、アルゴンイオンを照射すると、NaやKが選択的にガラス表面から抜け出し、その表面組成は硬質ガラスの組成に近づく。また多くの有機物はもちろんのこと、硫化物や酸化物でさえ、イオン照射を受けると、分解したり、還元がおこったりする。また、お湯の中で軟質ガラスを超音波洗浄すると、イオン照射をした場合と同様の現象がおこるし、有機溶媒中で超音波洗浄をすると、これとは逆に、NaやKがガラス表面に濃縮してきて、ガラスを絶縁材として使おうとするとき、表面放電の原因ともなる。

ESCAのような極く表面の組成や構造に敏感な測定法で観察すると、固体表面の組成や構造は内部のそれとは、まったく異なる場合があり得ることを、上記の例でご理解いただけたことと思う。冒頭で触れた、固体表面と密接な関りあいのある分野の研究が、極く表面という新しく開かれた世界に立って見直されるとき、近い将来必ずや大きな進歩発展をとげることであろう。特に、これまで出発表面が制御できなかったり、その表面の特性化(characterization)が困難であった分野の研究には、固体表面研究の今日の進歩が重要な役割を演ずるものと期待される。

セラミックス研究室
研究員 宇田応之

開発テーマ この欄には、当所で行っている基礎研究から育った応用的研究の成果を紹介します。これら新技術の芽が、広く産業界に活用されていくことを期待しています。この欄に対するお問い合わせは、開発調査室へお寄せください。

自然物農薬大豆レシチンの開発

はじめに

当所の微生物薬理研究室（見里朝正主任研究員）では、人畜に毒性が低く、環境を汚染しない無公害農薬の開発研究を行ってきましたが、この度同研究室が開発した大豆レシチンを主成分とする自然物農薬「レシチノン乳剤」が、9月13日付登録No. 13614, 13615で農薬登録が許可され、一般農家で使用されるようになりました。

本剤は食品成分である大豆レシチンを主成分とする自然物農薬で、キュウリ、ナス、イチゴ、ピーマンなどのうどんこ病やハダニなどに効果があることが、4ケ年にわたる全国各地の農業試験場、園芸試験場における圃場試験の結果、確認されました。

この開発成功の一番大きな特徴は、従来の農薬開発の方法が先ず生理活性のある物質を見つけるからその安全性を確認するという方向であるのに対して、本剤は安全性が確認されているもののなかに農薬としての生理活性を持っている物質がないだろうかという、水平思考的な発想から発見されたということです。

以下、大豆レシチン農薬について簡単に紹介しましょう。

大豆レシチンとは

レシチンはギリシャ語で“卵黄”を意味するように、卵黄中に約10パーセントも含まれるほか、表1に示しますように人間の脳や血液、内臓をほ

表1 レシチンの含量

天然物中のレシチン含量

人 脳	6.0%
人体血液	0.2～ 0.3%
各種内臓	0.2～ 3.5%
大 豆	1.6～ 2.0%
鶏 卵	10.0～11.0%
魚類卵	10.0～12.0%
牛 乳	0.04～ 0.1%
天然バター	5.3%
粉ミルク	0.24%

人工食品中のレシチン含量

チョコレート	0.5～ 2.0%
パン、ケーキ、キャラメル	0.1%
アイスクリーム	0.5%
マーガリン	0.1～ 0.5%
めん類、マカロニ	0.3～ 0.5%
み そ	1～ 2%

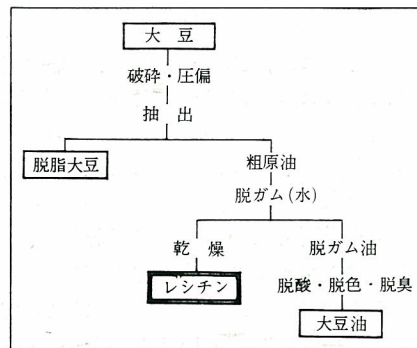


図1 大豆レシチンの製法

じめ人体の各部分の構成成分として存在し、さらに魚の卵や牛乳、種子など動植物界に広く存在しているリン脂質です。

昔はレシチンは卵黄から分離されていたので高価でしたが、大豆油工業の発展に伴い、図1に示すように、大豆油製造の際の副産物として、大量に安くレシチンが生産されるようになってから、食品工業、一般工業、医薬、飼料などに広く利用されるようになりました。わが国での生産量は年間1万トンですが、食品添加物などに現在使用されている量は約4200トンだけですので、資源の有効利用という面からも、大豆レシチンの農薬への利用は好ましいことだといえましょう。

大豆レシチンの安全性

大豆レシチンは分子中に親水基と親油基とを適当なバランスで含んでいるので、界面活性作用があり、表1に示すようにチョコレート、アイスクリームなど多くの食品の乳化剤として広く使用されています。

食品添加剤としての許容1日摂取量（ADI）がFAO/WHOで定まっていますが、近年、安全性が世界的に大きな社会問題になるに伴い、すべての化学物質について安全性が再検討されることになり、レシチンの安全性についても再検討が行われました。その結果、ADIは制限なしということになりました。

農薬はその有効成分のADIに基づいて安全使

用基準が定められるのですが、大豆レシチンの場合にはADIが制限なしということなので、散布回数、時期などに制限はありません。したがって、収穫期の作物のうどんこ病防除に最も適した薬剤です。

レシチンには血中のコレステロールを除去する作用があり、医薬として動脈硬化症および肝硬変、慢性肝炎などの肝臓病、腎臓病、糖尿病の治療薬として使用されており、また滋養強壯、体質改善にも効果があるといわれています。したがって、分解しきれずに野菜に残留して人体に入ったとしても、異物としての心配はありません。この点が従来の合成農薬と大いに違うところです。

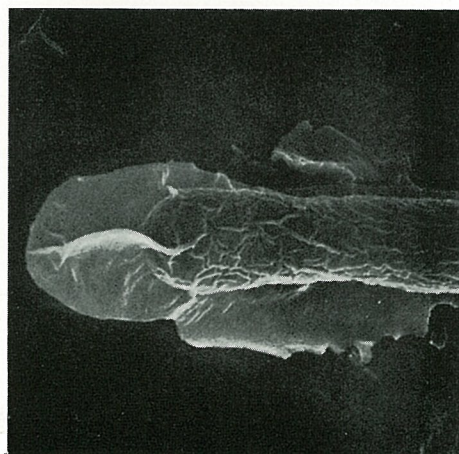
防除効果と作用機作

“レシチノン乳剤”を水で350倍に薄めて散布すると、キュウリ、ナス、イチゴ、ピーマンなどのうどんこ病に効きます。うどんこ病はカビの一種が起こすもので、病気にかかると葉や果実の表面が粉をふいたように真っ白になって枯れてしまいます。現在、そさい用殺菌剤の1割がうどんこ病防除に使用されています。

生物体の構成成分であり、毒性のないレシチンがなぜうどんこ病に効くのかは興味あることです。微生物薬理研究室では走査型電子顕微鏡でその作用機構を調べました。その結果、レシチンの処理は、寄主体内部に侵入した菌糸には作用しませんが、寄主体表面のうどんこ病菌の菌糸先端



図2 未処理のうどんこ病菌糸



レシチン処理のうどんこ病菌糸

が、図2に示すようにいわゆるうなぎの尾状の膜で覆われることによってうどんこ病菌の生育が抑制されることが観察されました。似たような現象が、分生子種や分生胞子の形成の際にも見られました。これらのことからレンチンは従来の殺菌剤のような殺菌力は持っておらず、化学的な作用というよりはむしろ物理的な作用によって、寄主体表面を伸長するうどんこ病菌の生育を抑制するのではないかと考えられます。

おわりに

最近、施設園芸のおかげで四季を問わずに、い



右 と 左

小さいころ、お箸をもつ方が右手”と教わってきた“左ききのかれ”はいまでも急に

号令がかかったりすると一瞬迷うそうである。このような習性は別として、一般に生体における左右認識は正確で、関連分子に右左のある場合、とくに生体の大切な機能に関係している場合には、その右左が一方に偏向している。

この左右偏向の発生は原始地球上での偶発的なものと考え、宇宙全体では右左の確率は50:50とする説がある。そこで、もし火星に生命があるとしたら地球の場合とは反対の、たとえば蛋白質は右手型アミノ酸から成る可能性が考えられている。まだ有機物の存否もはっきりしていない9月末現在、その結果の発表が期待される。

火星の話題より少し前、あるSF映画の筋書をきいた。さる惑星に一度足を踏み入れ、再び地球に戻ってきたヒトが、それ以来すべてのものが左右逆向きに見えるようになったというものである。団地に住んでいれば、鏡像関係にあるとなりの家と間違えるだろう。地球上の食物が消化吸收できず生命の危機が迫るだろう。あるいは自分に都合のよい型の栄養物に変換できる酵素系をか

ろいろな野菜が食べられるようになりました。しかし、施設園芸では高温多湿のために病気が発生しやすく、一週間に一度ぐらいは殺菌剤の散布を必要としています。ところが、施設園芸では収穫期間が数ヶ月の長期にわたるため、いろいろな成育段階のキュウリやイチゴが混在しているので、ある果実にとっては収穫直前になるような散布もせざるを得ないのが現状のようです。したがって、収穫直前までの散布が可能な大豆レンチン農薬は、今後の施設園芸農薬として欠かすことのできない存在になると思われます。

惑星で獲得してきたとしてもよい。そしてやがては反対型生命との戦いになるだろうなどつまらぬ詮索をした。その映画の結末は知らないがいろいろの脚色ができそうである。このような生物体における構成分子の非対称性の偏向は全生物に共通しているが、その発現する形態はさまざまである。なかでも、同種の間で左右像の関係にあるかたちをもつもの一たとえばカレイとヒラメは同じような関係にある有機化合物同士を比べると、よき参考になる。

もののかたちの右左は暗黙のうちにある約束ごとにしたがって見分けているようである。すなわち、その外見によって x, y, z 軸のいずれか二つを揃えておいて残りの軸の方向にプラスかマイナスかを指定するわけである。巻貝は殻の頂点を上からみて殻口が右側にあるのが普通とされており、時計方向に半径が大きくなるように巻いている。ヒダリマキイグチガイ *Antiplanes contraria* はその名のごとく逆巻きである。ときに同じ呼び名で巻きの方向が異なることがあり、混乱するので Darwin は右巻きを *with the sun* といった。

この方式でいえば、くだんの左ききのかれのつむじは太陽からみて蚊取線香と同じ巻きだそうであるが、その利き手とは一切関係ないといっている。

高分子化学研究室
研究員 坪山セイ