

多層フタロシアニン錯体の分子形状操作とスピン制御

T. Komeda, H. Isshiki, Y. F. Zhang, K. Katoh,* Y. Yoshida,* M. Yamashita,* H. Miyasaka,* B. K. Breedlove*

IMRAM, Tohoku University, *Tohoku University Department of Chemistry
komeda@tagen.tohoku.ac.jp

Abstract: Molecular spintronics has attracted attentions, which combines molecular electronics with the spin degree of freedom in electron transport. Among various molecules as candidates of the molecular spintronics, single molecule magnet (SMM) is one of the most promising material. SMM molecules show a ferromagnetic behavior even as a single molecule and hold the spin information even after the magnetic field is turned off.

Here in this report, we show the spin behavior of SMM molecules adsorbed on the Au surface by combining the observation of Kondo peak in the STS and ESR-STM measurement. Kondo resonance state is formed near the Fermi level when degenerated spin state interacts with conduction electrons. ESR-STM detects the Larmor frequency of the spin in the presence of a magnet field. The sample include $M\text{Pc}_2$ and $M_2\text{Pc}_3$ molecules ($M = \text{Tb}^{3+}$, Dy^{3+} , and Y^{3+} ; Pc=phthalocyanine, Fig. 1) whose critical temperature as a ferromagnet reaches 40 K. A clear Kondo peak was observed which is originated from an unpaired π electron in the ligand of the molecule, which is the first demonstration of the Kondo peak originated from π electron observed in the STS measurement. We also observed corresponding peaks in ESR-STM spectra.

In addition we found that the Kondo peak intensity shows a clear variation with the conformational change of the molecule; namely the azimuthal rotational angle of the Pc planes. This indicates that the Kondo resonance is correlated with the molecule electronic state. We examined this phenomena by using STM manipulation technique, where pulse bias application can rotate the relative azimuthal angle of the Pc planes. The result indicates that an application of $\sim 1\text{V}$ pulse to the bias voltage can rotate the Pc plane and the Kondo peaks shows a clear variation in intensity by the molecule's conformational change. (see Fig. 2)

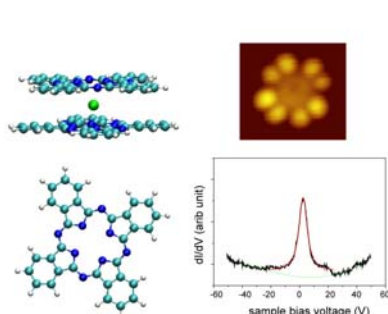


Fig. 1
Schematics of TbPc_2 molecule and Pc plane, together with STM image and Kondo peak near Fermi level.

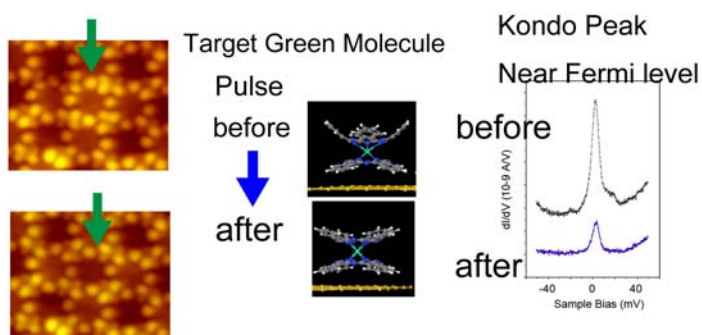


Fig. 2
STM manipulation for TbPc_2 molecule in a monolayer film. By pulse application, Pc plane rotates and the relative azimuthal angle changes, which induces a clear change in Kondo peaks.

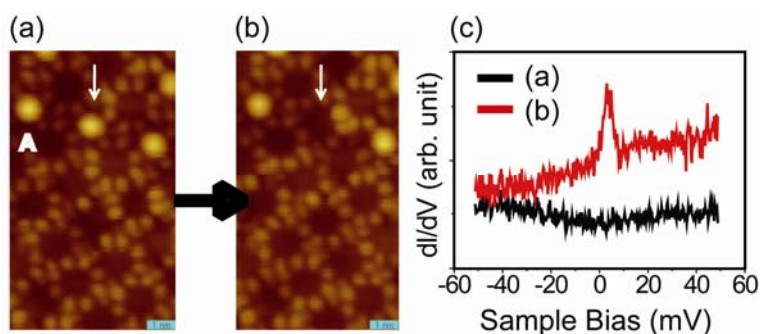


Fig. 3
STM manipulation for TbPc₂ molecule in a monolayer film. By pulse application, Pc plane rotates and the relative azimuthal angle changes, which induces a clear change in Kondo peaks.

The presence of the spin in the Pc ligand can be explained by counting the valence electrons. While the molecule is neutral, the center Tb atom tends to be 3+ and the three electrons should be shared with the two Pc ligands. This makes one of the Pc ligands unpaired and the spin center. The presence of SOMO level by this scenario can survive on the metal surface in case the interaction between the molecule and the surface is weak. Actually for the TbPc₂ adsorbed on Cu(111) surface, which provides stronger bonding compared to the Au(111) surface, the Kondo peak was not observed. That is due to an electron transfer from the substrate to the molecule which fills the SOMO level. Similar change can be seen in case the azimuthal rotational angle of the two Pc is rotated from the bulk value of 45°. Our DFT calculation indicated that the SOMO level moves closer to the Fermi level in case the rotation angle is reduced to 30°, which makes the SOMO level filled with electron and diminishes the ligand-derived spin.

Another method of control of the molecule spins is to make a local doping of an electron donor or an acceptor near the spin. Since the SOMO level of the Pc ligand is responsible for the appearance of the spin, it should be possible to eliminate the spin by filling the SOMO. This was examined by depositing Cs atoms on the film of TbPc₂ film. Figure 3(a) shows three bright spots, indicated by 'A', that correspond to the deposited Cs atom. The adsorption of the Cs atom is apparently weak bonding on the TbPc₂ film, and the Cs atom can be removed easily by applying a pulse of ~2.0 V from the STM tip. The removal of Cs atom by the pulse application is shown in Fig. 3(a) and (b); the Cs atom marked by the arrow in Fig. 3(a) was removed by the pulse in Fig. 3(b). The change of the spin structure is shown in Fig. 3(c); the apparent Kondo peak recovered after removing the Cs atom. This can be explained by the electron transfer from Cs to SOMO level and diminish the spin of the Pc ligand.

References

1. Yan Feng Zhang, Hironari Isshiki, Keiichi Katoh, Yusuke Yoshida, Masahiro Yamashita, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Takashi Kajiwara, Shinya Takaishi, and Tadahiro Komeda: *J. Phys. Chem. C* 113, 9826 (2009).
2. K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y. F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 9967-9976.
3. Y.-F. Zhang, H. Isshiki, K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, T. Komeda, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14407-14410.
4. Y. F. Zhang, Y. Yang, Y. Kawazoe, T. Komeda, Experimental and theoretical investigations on the epitaxial growth of 4,4[prime] stilbenedicarboxylic acid molecules on Au(111), *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 174706.
5. K. Katoh, T. Komeda, M. Yamashita, Surface morphologies, electronic structures, and Kondo effect of lanthanide(III)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using STM, STS and FET properties for next generation devices, *Dalton Transactions* 39 (2010) 4708-4723.

金属電極に架橋した水素単分子の構造およびその伝導特性

(東工大院・理工) ○木口学, 中住友香, 金子哲

序) 金属電極間を単分子で架橋させた単分子接合は分子エレクトロニクスへの応用が期待され、現在盛んに研究が行われている。以上の応用面に加え、単分子接合は究極の低次元構造体であり、また2つの金属-分子接合界面を有する特異な構造体でもあるので、バルクにはない新たな物性の発現が期待されている。実際、Au は一般に不活性な金属であるが、溶液内水素発生条件下において Au 単原子接合が水素と強い相互作用をすることが明らかにされている[1]。一方、単分子接合を見る事が困難であるので、分子と金属単原子接合の相互作用や単分子接合の構造に関して不明な点も多い。そこで本研究では、最も単純なモデル分子である水素分子と金属単原子接合の相互作用を電気伝導度計測、単分子の振動分光を用いて明らかにすることを目的とした[2-6]。そして、単分子接合という特徴的な場で、水素と金属単原子接合との特異的な相互作用を明らかにすることを目指した。

実験) 実験は自作の mechanically controllable break junction(MCBJ)システムを用いて、超高真空 4 K にて行った。MCBJ を用いて Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Fe, Co, Ni などの金属線を絶縁被覆されたリン青銅基板上にスタイクキャストで固定し、基板を湾曲させることで金属線を破断した。 piezo素子を用いて金属基板の湾曲具合を高精度に制御することで、金属単原子接合、金属ナノギャップを作製することができる。水素はキャピラリを用いて金属接合に導入した。単分子の振動分光は、単分子接合の伝導度の電極間電圧依存性をロックインアンプを用いて測定することで計測した。

実験結果) 図1に水素導入前後の Au, Pt, Co 接合のコンダクタンスヒストグラムを示す。水素導入前にはコンダクタンスヒストグラムにおいて Au では $1.0G_0$ ($2e^2/h$), Pt では $1.8G_0$, Co では $1.4G_0$ にピークが観測された [2-4]。理論計算との比較からこれらのピークは清浄 Au, Pt, Co の単原子接点に対応することが分かっている。水素導入後、Au では $1G_0$ 以下に不定形な構造が、Pt, Co では $1G_0$ にピークと $1G_0$ 以下にテール構造が観測された。新たなピークの発現は清浄金属とは異なる新しい準安定構造の形成を示している。

形成した準安定構造の構造を決定するため、単分子の振動分光計測をおこなった。図2は

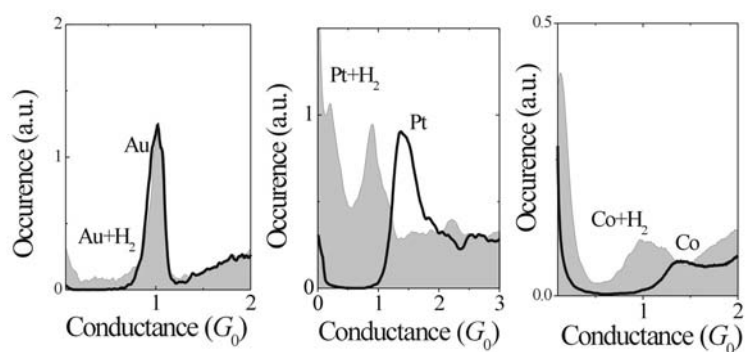


図1. 水素導入前後の Au, Pt, Co のコンダクタンスヒストグラム.

Pt 接合へ水素導入した後、接合の伝導度を $0.1G_0$ 程度に保持して測定した接合の伝導度の電極間電圧依存性とその微分スペクトル（単分子の振動分光）を示す[2]。正負 50meV を境に伝導度が増加し、伝導度の微分スペクトルにピークが観測された。理論計算との比較から、 50meV に観測された伝導度の変調は水素分子と Pt 電極の間の振動モードに由来することが明らかとなった。さらにショットノイズ計測や振動エネルギーの同位体シフトなどから、図 2(b)に示すような水素単分子接合が形成されていることが示された。また、単分子接合の破断過程を定量的に評価することで、図 2(b)に示すような水素単分子を架橋した Pt 単原子ワイヤーの形成も明らかにした。

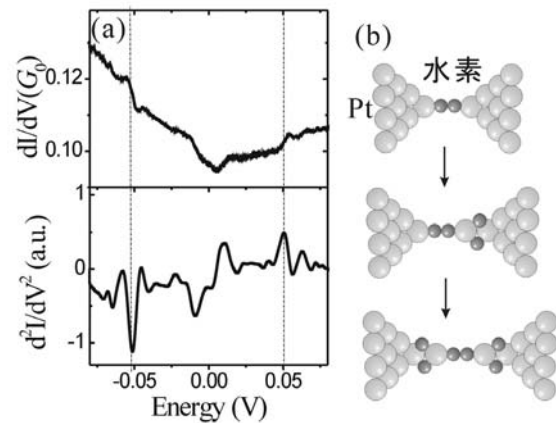


図 2. (a) Pt 電極に架橋した水素単分子の電気伝導度の電極間電圧依存性およびその微分スペクトル（振動スペクトル）。(b) 水素単分子ワイヤーの形成モデル。

水素と金属単原子接合との相互作用の形態は金属種によって変化し、Au, Ag, Cu, Pt などの金属では水素分子が電極間を架橋するのに対し、Co, Pd などの遷移金属では電極表面上で水素分子が解離して水素原子が電極間を架橋していることが明らかとなった[4,5,6]。

また吸着水素による金属単原子接合の安定化も観測された。清浄金属の場合、Au, Pt, Ir などの一部の 5d 金属でのみ単原子ワイヤーを形成し、3d, 4d 金属の場合、単原子接点で破断することが知られている。水素導入後、単原子・単分子接合の伸長距離を定量的に解析した結果、Co, Pd などの金属電極を用いた場合、水素を含む金属単原子ワイヤーが形成されることが明らかとなった[4,6]。

以上、電気伝導度計測、単分子の振動スペクトル計測などを組み合わせることで、金属単原子接合と水素との相互作用の形態を明らかにすることに成功した。そして、一般に不活性と考えられている金属に対しても水素は強い相互作用をして、単分子接合などナノ接合に特徴的な構造を形成していることが明らかとなった。

参考文献

- [1] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 245421 (2008).
- [2] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 045420.
- [3] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 146802.
- [4] T. Nakazumi and M. Kiguchi, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 923.
- [5] O. Tal, M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 085427.
- [6] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 195401.

フタロシアニン単分子へのポリジアセチレンによる分子ナノ配線

(物材機構MANA¹, JSTさきがけ², バーゼル大³, ユーリヒ総合研究機構⁴)○大川祐司¹, Swapan K. Mandal¹, 胡春平¹, 館山佳尚^{1,2}, Stefan Goedecker³, 塚本茂^{1,4}, 長谷川剛¹, 青野正和¹

【序】機能性有機単分子に、単一の導電性高分子鎖を接続する方法を確立することは、単分子の電気特性の解明や、将来の単分子デバイスの開発に向けて極めて重要である。その方法としてまず思いつくのは、図1(a)のように基板上に機能性有機単分子と導電性高分子とを配置し、その後適当な刺激を与えて両者の間に結合を生成する方法であろう。しかしこの方法では機能分子と導電性高分子とをあらかじめ原子スケールで正確に配置しておく必要があり、実際に行うのは容易ではない。そこで我々は、図1(b)に示す新しい方法を提案する。この方法では、我々がこれまで開発してきた、有機分子の連鎖重合反応を走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針により制御する方法¹⁻³を利用する。すなわち、モノマー有機分子であるジアセチレン化合物の分子膜をまず作成し、そこに機能分子を吸着する。そして、STM探針を用い、機能分子に向けてジアセチレン化合物の連鎖重合反応を誘起する。連鎖重合反応が進行している末端には、ラジカルないしカルベンの反応活性な化学種が常に存在しているので、連鎖重合反応が機能分子に到達した時に両者の間に自発的に化学反応が起こり、化学結合が生成するという方法である。本講演では、機能分子としてフタロシアニンを用いてこの方法による分子ナノ配線を実証し、さらに第一原理理論計算に基づく議論を行う。

【実験】ジアセチレン化合物として 10,12-ノナコサジイン酸を用い、その分子膜をグラファイト基板上に作成した後、フタロシアニン真空蒸着した。STMは、Veeco NanoScope を用い、室温、大気中にて観察および分子ナノ配線の作成実験を行った。

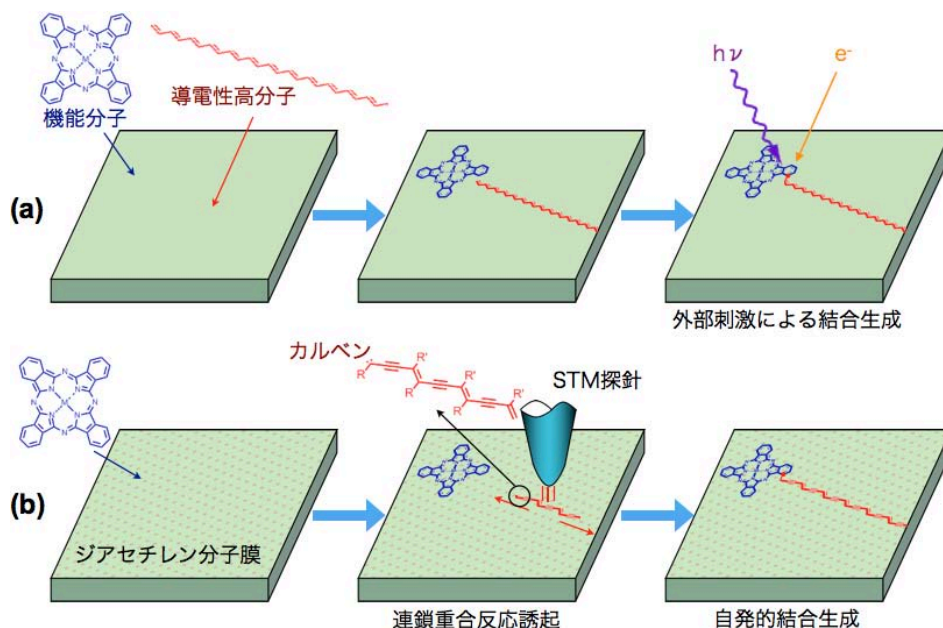


図1 機能性有機単分子と導電性高分子の接続法。(a) 基板上に配置した後に結合生成。(b) STM探針で誘起した連鎖重合反応を利用し、自発的に結合生成。

【結果と考察】 10,12-ノナコサジン酸分子膜上に微量のフタロシアニンを蒸着してSTM観察を行うと、1から5分子からなるフタロシアニンのナノクラスターが分子膜上に存在している様子が観察された。特に、5分子のフタロシアニンからなるナノクラスター（ペンタマー）は 図2 に示すように頻繁に観察され、比較的安定であることがわかった。

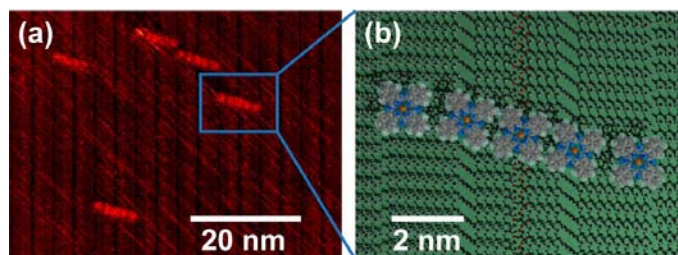


図2 10,12-ノナコサジン酸分子膜上のフタロシアニンペンタマーの (a) STM像と (b) モデル図。

こうしたフタロシアニンペンタマーが吸着しているジアセチレン分子列上に STM探針を置き、探針-基板間にパルス電圧を印加した後のSTM像を図3 (a) に示す。連鎖重合反応が起きた結果、STM像で明るい線で観察されるポリジアセチレンがフタロシアニンに向けて伸び、そこで連鎖重合反応が停止していることがわかる。このポリジアセチレンが、フタロシアニンと化学結合を作っていることを確かめるため、いくつかの配置を仮定して第一原理密度汎関数法による理論計算を行い、安定性を比較した。その結果、ポリジアセチレン先端の反応活性炭素と、フタロシアニン分子中の炭素原子とが結合した構造 (図3 (b)) が最も安定な構造になることがわかった。この反応は、図3 (c) に示すような、フタロシアニンの C-H 結合へのカルベンの挿入反応に対応する。また、計算された HOMO の分布が STM 像と対応する事も確かめた。

さらに、フタロシアニンペンタマーに対して反対側のジアセチレン分子列においても同様に2回目の連鎖重合反応を誘起し、フタロシアニン単分子に対して2本のポリジアセチレンを接続することにも成功した。

【謝辞】 本研究は科研費 (21310078) の助成を受けたものである。

【文献】

1. Y. Okawa and M. Aono, *Nature* **409** (2001) 683.
2. Y. Okawa and M. Aono, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2317.
3. Y. Okawa, D. Takajo, S. Tsukamoto, T. Hasegawa and M. Aono, *Soft Matter* **4** (2008) 1041.

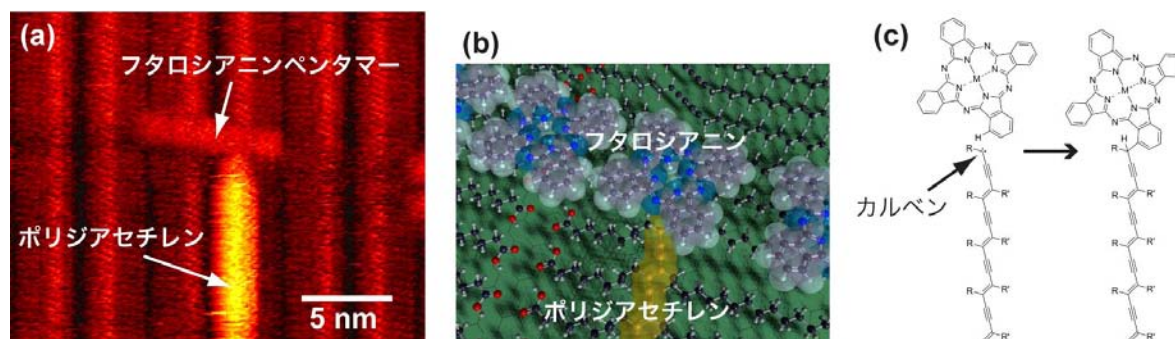


図3 (a) ペンタマー中のフタロシアニン単分子に、単一ポリジアセチレンを接続したSTM像。(b) 接続部のモデル図。(c) ポリジアセチレン先端のカルベンが、フタロシアニンの C-H 結合に挿入して結合を作る。

1D16

カテコールが配位したチタンフタロシアニン錯体による
チタニアフタロシアニン二次元構造の制御

(ワシントン州立大学) ○高見知秀*, Ursula Mazur, K.W. Hipps

**Controlling sublayer structure of titanyl phthalocyanines with
adsorbed catechol-liganded titanium phthalocyanines**

(Washington State Univ.) Tomohide Takami*, Ursula Mazur, K.W. Hipps

*Present address: WCU Program, Department of Physics, Konkuk University

[Introduction] Axial substitution of metal phthalocyanines (Pcs) shows adsorbed structures that are different and more complex than for the metal free compound.^{1,2} In this report, we contrast the structures of titanyl phthalocyanine (TiOPc) and titanium phthalocyanine axially bounded to a catechol ligand (TiPcat), as shown in Figure 1, at the interface between graphite and octylbenzene solution.

[Experimental Section] Highly oriented pyrolytic graphite (10 mm × 10 mm by 1 mm thick) was purchased from SPI Supplies. TiOPc was obtained from Aldrich (40,455-1, CAS 26201-32-1) and used without further purification. TiPcat was synthesized according to a modified procedure reported earlier.^{3,4} More details on the synthesis are reported elsewhere.⁵ Pcs were dissolved in chloroform. A 6 μ l droplet of the prepared chloroform solution then was put on a freshly cleaved graphite substrate. The amount of Pcs deposited on each substrate was controlled by the number of droplets and the concentration of the solution. Typically, two droplets (~11 μ l total) of a 1.6 μ M solution were used to prepare a near-monolayer on regions of the substrate. This corresponds to an average coverage of 0.54 molecules/nm². In the case of binary adsorption, each species was 0.8 μ M with an equal molar mixture in solution. The droplets spread out onto an approximately circular

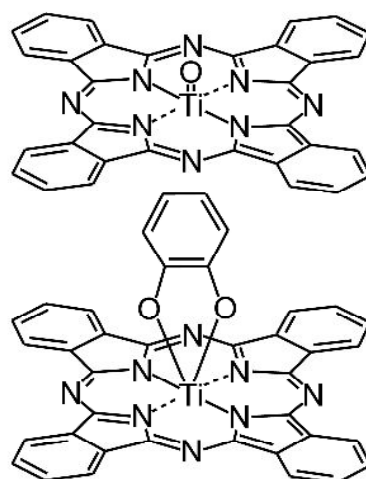


Figure 1: Structural model of titanylphthalocyanine (TiOPc upper) and titanium phthalocyanine with a catechol ligand (TiPcat, lower).

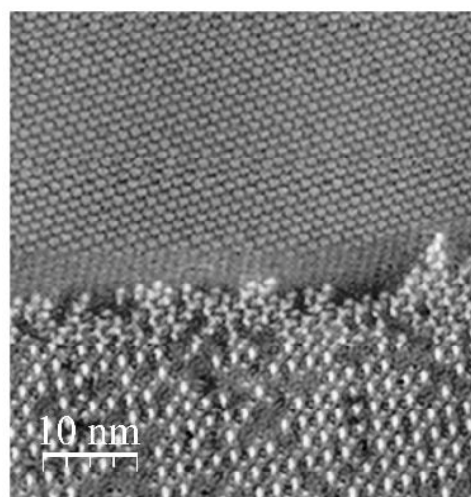


Figure 2: STM image of TiOPc (upper domain) and TiPcat on TiOPc layer (lower domain).

region at *ca.* 5 mm diameter. The deposited sample then was dried under Ar gas flow for 3 minutes. Finally, a droplet of *n*-octylbenzene (Alfa Aesar L03086, CAS 2189-60-8) was put on the sample surface. The surface was imaged through the octylbenzene layer in order to obtain stable STM images. It is noted that STM imaging without using *n*-octylbenzene is possible but very difficult. With dried samples, the Pcs on the sample surface frequently stick onto the scanning STM tip, causing unstable imaging. Moreover, for molecular coverage in excess of a monolayer, or less than 0.7 monolayer, one obtains unstable images because of Pc movement during the scan.

[Results and Discussion] Figure 2 shows the scanning tunneling microscope (STM) image at 1:1 molar mixture of TiOPc and TiPcat. The upper domain is a TiOPc monolayer with a hexagonal structure. The lower domain consists of TiPcat molecules adsorbed on an underlying TiOPc monolayer but the outermost TiPcat molecules formed a square-like structure. As shown in the STM image, co-adsorption of TiOPc and TiPcat forms bilayer structure with TiOPc molecules in the first layer and TiPcat in the second layer. The structure of the TiOPc sub layer changed into a rectangular structure and the TiPcat molecules sit on the hollow site of the TiOPc sub layer, which was confirmed with the images as shown in Figure 3. Another image with a different tip condition (Figure 4) showed the orientation of outermost TiPcat molecules with the catechol ligand up. This adsorbate mediation of surface structure is a useful phenomenon to control two dimensional structure where the fraction of an outermost layer converts the under layer structure.

- 1) S. Kera, A. Abduaini, M. Aoki, K.K. Okudaira, N. Ueno, Y. Harada, Y. Shirota, and T. Tsuzuki, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* **88-91**, 885 (1998).
- 2) U. Mazur, K.W. Hipps, and S.L. Riechers, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20347 (2008).
- 3) M. Barthel and M. Hanack, *J. Porph. Phthal.* **4**, 635 (2000)
- 4) M. Barthel, D. Dini, S. Vagin, and M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* 3756 (2002).
- 5) T. Takami, A. Clark, R. Caldwell, U. Mazur, and K.W. Hipps, *Langmuir*, DOI:10.1021/la1020127 (2010).

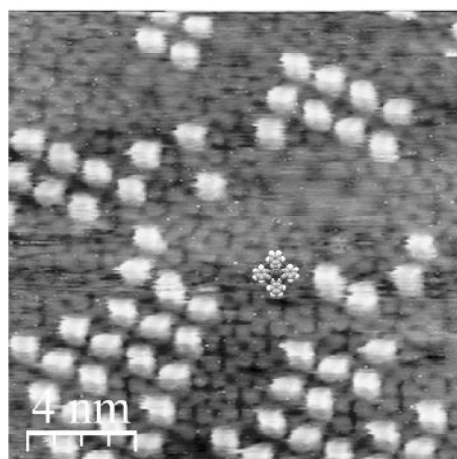


Figure 3: STM image of TiPcat on TiOPc layer. TiOPc molecular model is imposed in the image.

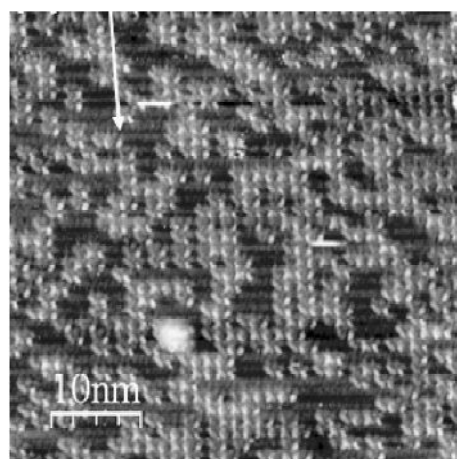


Figure 4: STM images of TiPcat on TiOPc monolayer on graphite. The $[11\bar{2}0]$ directions of the substrate graphite is shown with an arrow.

アゾベンゼン単分子膜の光スイッチ機能

(東工大・総理工¹, 理研・揺律機能²)○石川 大輔¹, 本田 拓夢¹, 伊藤 英輔², Han Mina¹, 原 正彦^{1,2}

【序】 光によって分子構造、色、接触角などが制御可能なスマートマテリアルの研究・開発は今後さらなる発展が期待される分野である。異なる波長の光を照射することで分子構造が変化するフォトクロミック化合物であるアゾベンゼンは紫外・可視光の照射による可逆的なトランス-シス異性化と化学修飾が容易であることから、その物性と応用展開の観点から広く研究されている。一方、機能性表面の作製方法として、自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer: SAM) は有機分子を用いて簡便に作製可能であるという特長を持ち、固体表面の修飾手法として広範の分野において研究対象となっている。しかしアゾベンゼン SAM は密に配列するため、異性化における構造変化に必要な自由体積が十分に存在せず、光照射しても異性化がほとんど起こらないことが知られている[1]。またアゾベンゼン誘導体のシス→トランス異性化は熱によって数分から数時間で進行し、そのシス体寿命は一般に非常に短い。本研究では、アゾベンゼン SAM の可逆的な異性化反応の光制御およびシス体寿命の制御のため、アゾベンゼンのオルト位にバルキー置換基を導入したアゾベンゼンチオール の設計・合成を行い、これらを用いた金基板上 SAM の光照射および熱戻りによる異性化の挙動を評価した。

【実験】 オルト位に 2 つのエチル基を導入したアゾベンゼンチオール 2Et-SH とオルト位に置換基を持たない Me-SH を合成し、¹H NMR、¹³C NMR、元素分析、HRMS などを用い、同定を行った (Fig. 1)。SAM は 2Et-SH と Me-SH のジクロロメタン溶液に金基板を 24 時間浸漬することで作製した。作製したアゾベンゼン SAM について、まず SAM 形成のキャラクタリゼーションを XPS 測定から行い、続いてその異性化挙動を UV-Vis 吸収スペクトル、水接触角測定から評価した。

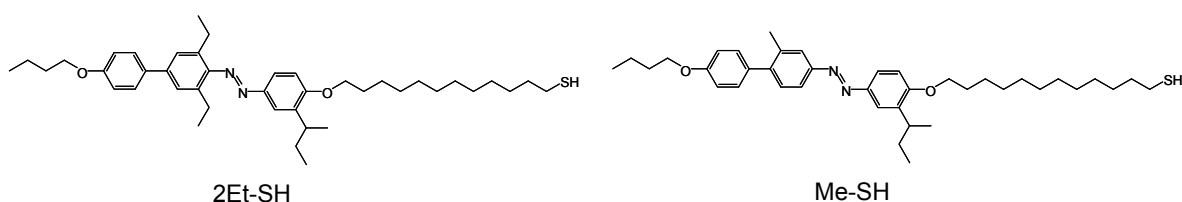


Fig. 1 Molecular structure of 2Et-SH and Me-SH.

【結果と考察】 XPS 測定から各アゾベンゼンチオール分子が金表面に対して S-Au 結合を形成して化学吸着していることを確認した。2Et-SH SAM について、N1s ピークは 399.8 eV、S2p ピークは 163.2、162.0 eV に現れ、これらの値は過去報告されているアゾベンゼンチオール SAM の測定結果と良い一致を示した[2]。

2Et-SH SAM は 250 nm と 350 nm 付近でアゾベンゼンの π - π^* 吸収バンドを示し、溶液の吸収スペクトルに比べ、約 4 nm 程度ブルーシフトした。この SAM に紫外・可視光を照射した後に吸収スペクトルを測定したところ、 π - π^* 遷移に由来する吸収帯に顕著な変化が現れた (Fig. 2)。また、2Et-SH SAM の水接触角は、SAM 作製直後は約 94° を示したが、紫外光照射後に約 90° まで低下し、その後可視光照射によって約 91° まで増加した (Fig. 3)。これらの結果は SAM 中においてアゾベンゼンが十分に異性化していることを表し、アゾベンゼン部位の周囲に異性化のための自由体積が存在することを示している。トランス→シス異性化における SAM の光異性化率は、2Et-SH が $88 \pm 5\%$ 、Me-SH が $45 \pm 2\%$ であり、過去報告されているアゾベンゼンチオール SAM の異性化率 (5%以下) [1] よりも非常に高い値を示した。オルト位に置換基を有する前者の方が高い光異性化率を示したのは、置換基の高さとアゾ基周りのねじれによって SAM 中のアゾベンゼン分子の周囲に自由体積がより多く確保できるためと考えられる[3]。

紫外光照射により十分にシス体にしたアゾベンゼン SAM を暗室・室温で放置し、シス→トランス熱戻り異性化速度を吸収スペクトルから評価したところ、2Et-SH は Me-SH よりもその速度が低く、シス体が長寿命であることがわかった。また 2Et-SH と Me-SH のジクロロメタン溶液中におけるシス体半減期は、前者が 380 時間、後者が 13 時間であり、したがってオルト位に置換基を導入するとシス体が長寿命化できることが明らかとなった。これはオルト位の置換基が立体障害となって異性化における構造変化を妨げるためと考えられる[4]。

以上より、アゾベンゼンのオルト位への置換基導入が異性化率の向上とシス体の長寿命化に非常に効果的であることがわかった。本発表ではこれらの結果を総括して報告する。

【参考文献】

- [1] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **438**, 213.
- [2] M. Onoue, M. R. Han, E. Ito and M. Hara, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 3999.
- [3] M. R. Han, D. Hashizume and M. Hara, *Acta Crystallogr. Sect. E-Struct. Rep. Online*, 2006, **62**, O3001.
- [4] M. Han, D. Ishikawa, T. Honda, E. Ito and M. Hara, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3598.

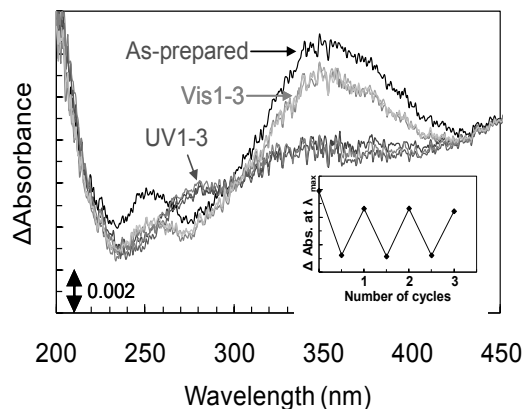


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of 2Et-SH SAM upon UV and visible light irradiation.

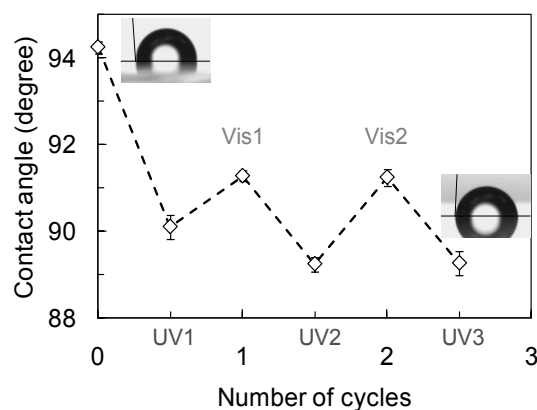


Fig. 3 Reversible switching of contact angle for water of 2Et-SH SAM.

1D18

金属表面に構築した水素結合系のダイナミクス

(京大院理¹, 東北大 WPI-AIMR²)

○奥山 弘¹, 熊谷 崇¹, 八田 振一郎¹, 有賀 哲也¹, 濱田 幾太郎²

金属表面に吸着した水分子, およびその水素結合系におけるプロトンのダイナミクスは不均一触媒や電極反応において重要な過程である. また, 表面というテンプレート上で研究を行うことにより, 吸着分子のダイナミクスを顕微鏡で直接可視化することが可能となる. 水素結合の組み換え反応や水分子間のプロトン移動は生体内の酸化還元反応や固体電解質におけるプロトン輸送などの基礎であり, 分子科学分野で主に分光学的に研究が行われてきた. これら基礎過程を可視化する学術的意義は大きく, さらに可視化を通じた新しい発見も期待される. 走査トンネル顕微鏡 (STM) は金属表面に吸着した個々の分子を観察し, さらに STM 操作により人工的に分子系を作成するのに用いられてきた. 本研究では Cu(110) 表面上に水分子を吸着し, 個々の分子から水酸基を含むいくつかの水素結合系を作成した. 原子 (分子) をひとつずつ組み上げることにより, 構造や組成が明確となる. これらの水素結合系を用いて, 水素結合の交換反応, 低障壁水素結合, リレー機構によるプロトン移動など, いくつかの普遍的なプロトンのダイナミクスを直接観測することに成功した. 本講演では主に水分子と水酸基の一次元鎖構造 ($\text{H}_2\text{O}-\text{OH}-\text{OH}-(\text{OH})$) におけるプロトン移動に関する研究を紹介する.

実験は超高真空下の STM (6 K で稼働) を用いて行い, 清浄化した Cu(110) 表面に水分子を 10 K で吸着した (被覆率 ~ 0.05). 20 K 以下では水分子はほとんど表面移動しないため, 主に単量体として吸着している. ここから STM 操作を用いて以下の手順により $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}-\text{OH}$ 複合体を作成した. まず, 水分子から水素原子を引き抜き, 酸素原子を用意した (図 1A, 右の青丸). 次に別の水分子 (図 1A, 左の赤丸) を矢印に沿って移動し, 酸素原子と反応させた. 反応は両者が十分近づけば自発的に進行し, 水分子の水素原子が引き抜かれ水酸基 2 量体が形成した (図 1B, 右の青い半円). さらに, 別の水分子を水酸基 2 量体と反応させ (図 1D), 一次元に並んだ $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}-\text{OH}$ 複合体を完成した (図 1E). 一次元に並べるためには反応の際の分子間の位置関係が重要であり, これにより図 1E の白丸で示す位置に水分子と水酸基が並んだ構造となる. 複合体の構造を第一原理計算により求めた (図 2C). 予想されるように 2 つの水素結合 ($\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$, $\text{OH}-\text{OH}$) で安定化している.

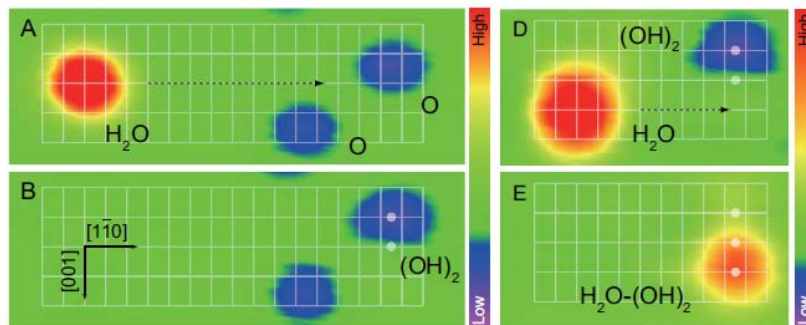


図1 H₂O-OH-OH 複合体の作成手順. まず酸素原子 (A) に水分子を反応させ, (OH)₂ を作成する (B). 次に (OH)₂ に別の水分子を分子間の位置に注意して反応させ (D), 一次元に並んだ H₂O-OH-OH 複合体を完成した (E).

この複合体に STM であるエネルギー以上のトンネル電子を注入すると, 可逆的な運動が観測された (図 2A⇔2B). このとき, 端の水分子があたかも逆の端に移動したかのように見え, また分子の吸着位置は変化していない (黒点). このことから, この運動は水素結合と共有結合が入れ替わることによりプロトンがリレー機構で移動したことに対応していることがわかった. 移動反応収率のトンネル電子エネルギー依存性, 電流依存性, 注入場所依存性, 同位体効果を調べ, 移動反応が振動励起によって引き起こされていることが明らかとなった. さらに長い複合体 H₂O-OH-OH-OH を用いて同様の実験を行い, 移動距離の増加によって反応収率が大きく減少することがわかった. これは多重プロトン移動におけるエネルギー散逸と関連している可能性がある.

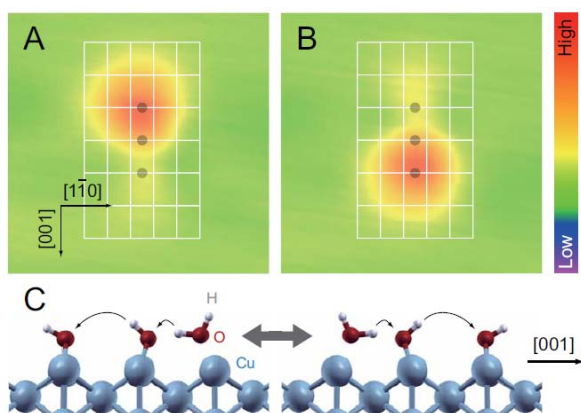


図2 H₂O-OH-OH 複合体で観測された運動. 水分子の上が明るく見えている. A の複合体に 200 meV 以上のトンネル電子を注入すると, 水分子が逆側に移動した. 酸素の位置 (黒点) は変化しておらず, この運動は C に示すようなプロトン移動に対応している.

時間分解和周波振動分光による CO/Pt(111)における光刺激脱離ダイナミクスの解明

(京大院・理¹, JST さきがけ²)

○井上 賢一¹, 渡邊 一也^{1,2}, 中井 郁代¹, 松本 吉泰¹

【序】金属表面に高強度の超短レーザーパルス照射すると、基板電子温度が数千 K に達し、吸着分子の拡散や脱離を引き起こす。この現象の理解にはサブピコ秒領域の非断熱過程を時間分解観測する必要があり、これまで例えば時間分解和周波発生(TR-SFG)振動分光による 2 原子分子の脱離の研究が報告されている。主に遷移金属表面上の CO を対象として、光刺激脱離条件下で C-O 伸縮振動数の過渡的なレッドシフトが観測されており、これは基板電子の非弾性散乱によって励起される束縛並進(Frustrated Translation; FT)・束縛回転(Frustrated Rotation; FR)モードとの非調和結合によって説明されている。しかし、脱離の反応座標に最も関連しているはずの Pt-CO 伸縮振動モードの励起に関する情報は得られておらず、議論も殆ど行われてこなかった。この原因は、従来のホモダイン検出 SFG では C-O 振動位相緩和時間より短いサブピコ秒領域のダイナミクスを平均化して観測していたためと考えられる。今回我々は、ヘテロダイン検出時間分解 SFG を用い C-O 伸縮振動の時間領域分極波形の再構築を行い、脱離におけるサブピコ秒領域のダイナミクスについて新たな知見を得た。

【実験・解析】実験は超高真空下($\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr)において、既報のヘテロダイン検出 TR-SFG 測定システムを用いた[1]。通常の手順で清浄化した Pt(111)単結晶表面に 100 K 付近で CO を曝露し、pump (400 nm, 150 fs)照射による脱離過程を IR パルス(2100 cm^{-1} , 150 fs)と 800nm パルス(1 ps)の SFG 信号により観測した。4.5 mJ/cm^2 以上の pump 光強度においては、CO を曝露しながら測定することで被覆率を一定に保った。Pt 基板からの SFG と真空槽外で GaAs(Local Oscillator)から発生させた SFG との干

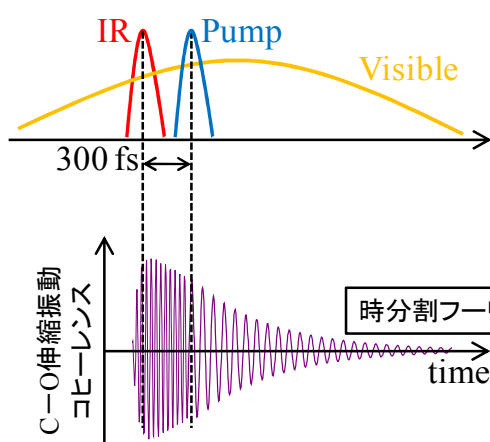


図 1 : パルスタイミングと実験概念図

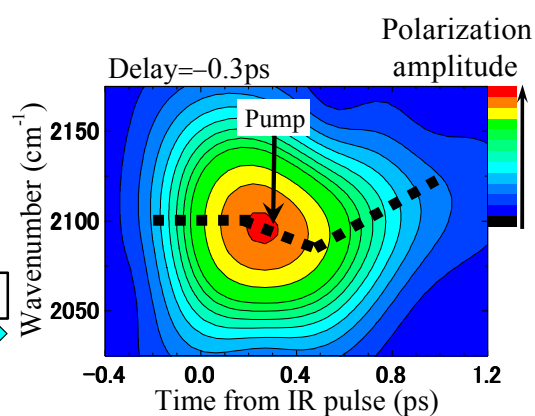


図 2 : C-O 伸縮振動分極の
時分割フーリエ変換プロット

渉信号を CCD により検出し、試料からの SFG 信号の振幅と位相情報を得た[1]。本研究では特に IR パルスより後に pump 光が入射された場合に着目した(図 1)。すなわち、IR により誘起された C - O 伸縮振動のコヒーレンスが、続く(図 1 では 300 fs 後)pump 光による表面の励起により乱され、その振幅や振動数が変調を受ける。SFG 信号電場の時間領域波形にはこの変調を反映した振動数の変化が観測される。SFG 信号の振幅と位相情報から、逆フーリエ変換により信号電場の時間領域波形を再現し、さらに時間幅 150 fs の窓関数をかけた時分割フーリエ変換を行うことで、C - O 分極の瞬時振動数の時間変化が明らかとなる(図 2)。

【結果と考察】 図 3 に C - O 伸縮振動数の時間変化の pump 光強度依存性を示す。横軸 0.3 ps で pump 光が入射し、中心周波数はレッドシフトを起こす。これは励起された FT・FR モードと C - O 伸縮振動との非調和結合によるものと考えられる。9 mJ/cm² 以上においては 0.5 ps 以降でブルーシフトが観測される。この挙動は FT・FR モードとの非調和結合だけでは説明できず、Pt - CO モードが励起されて気相の C - O 伸縮振動数(2143 cm⁻¹)に近づいたと考えられる。この仮説を検証するために、FT・FR および Pt - CO 伸縮モードが基板電子により励起され、C - O 伸縮振動数がこれらモードの占有数に比例して $\delta\omega = \sum_i \alpha_i n_i$ に従って変化すると仮定した単純なモデルに基づいてシミュレーションを行った(図 4)。ここで n_i , α_i は振動モード i の振動量子数および C - O 伸縮振動との非調和結合係数である。 α_i の値は、FT・FR モードについては文献値(それぞれ -1 cm⁻¹, -11 cm⁻¹)を用い[2]、Pt - CO モードでは 24 cm⁻¹ とした。その結果、FT・FR および Pt - CO モードを考慮することで実験結果を定性的に再現することができた(図 4 : 実線)。単純なモデルに基づいたシミュレーションであるため、用いたパラメータの妥当性には議論の余地があるが、実験で観測されたブルーシフトは脱離過程における Pt - CO モードの寄与を直接捉えたものと考えられる。

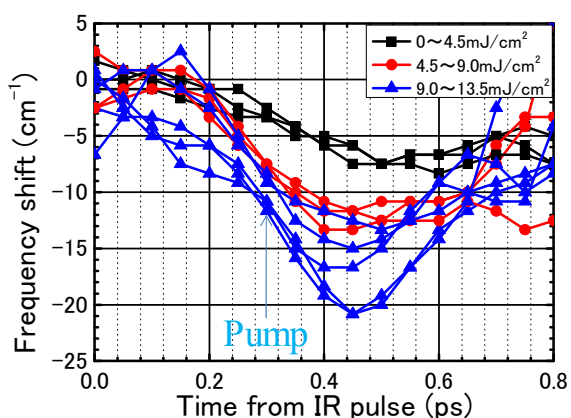


図 3 : C - O 伸縮振動数の pump 光強度依存性

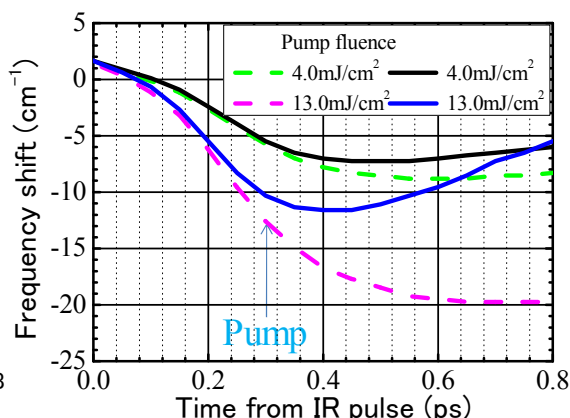


図 4 : C - O 伸縮振動数のシミュレーション結果
(破線 : FT, FR のみ考慮したモデル
実線 : FT, FR, Pt-CO の 3 つを考慮したモデル)

【参考文献】 [1] K. Watanabe *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 241408 (2010)

[2] F. Fournier *et al.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 4839 (2004)

1D20

酸化チタンナノ微粒子膜に吸着した色素からの遅い電子注入ダイナミクスと効率

(¹産総研、²シャープ) ○加藤隆二¹・古部昭広¹・福家信洋²・小出直城²

【序】 界面電子移動反応は反応物理化学の対象として興味の対象とされているだけでなく、色素増感太陽電池や光触媒など有用な光機能性デバイスの最も重要な初期過程である。色素増感太陽電池において光電変換を担う部分は、酸化チタンナノ微粒子からなる多孔質膜に色素分子を吸着させた色素増感電極である。最高性能を示す色素としてはブラック色素とよばれる Ru-ターピリジン錯体が報告されている。これまで我々はこの電子注入過程について特に電子注入効率に注目し、過渡吸収分光法によって研究を進めてきた[1]。

図1に励起緩和過程と電子注入過程の簡単なスキームを示す。これまでの超高速分光の研究では、色素の MLCT 励起によって生じる未緩和の一重項状態からは 100 fs 以下で超高速電子移動が起こり、競争的に発光性の三重項励起状態へ緩和し、そこからピコ秒時間域での電子注入が起こるとされてきた。最近、発光計測からナノ秒時間領域で“遅い”電子注入が起こるとの報告もあるが、効率全体に占める割合などに関して議論が続いている。つまり、電子注入反応の全体像がつかめておらず、効率を支配している因子が明確になっていない、という状況にある。そこで、超高速過程と遅い過程を統一的にかつ系統的に計測する研究が必須となる。最近我々はサブナノ秒時間分解能での過渡吸収・発光計測の技術を確立した。この技術を活かして上記の課題解明を進めている。今回はブラック色素におけるナノ秒の“遅い”電子注入過程を直接観測し、同時に三重項励起状態の定量計測を行うことで、電子注入過程の全体像を明らかにすることを目指した。

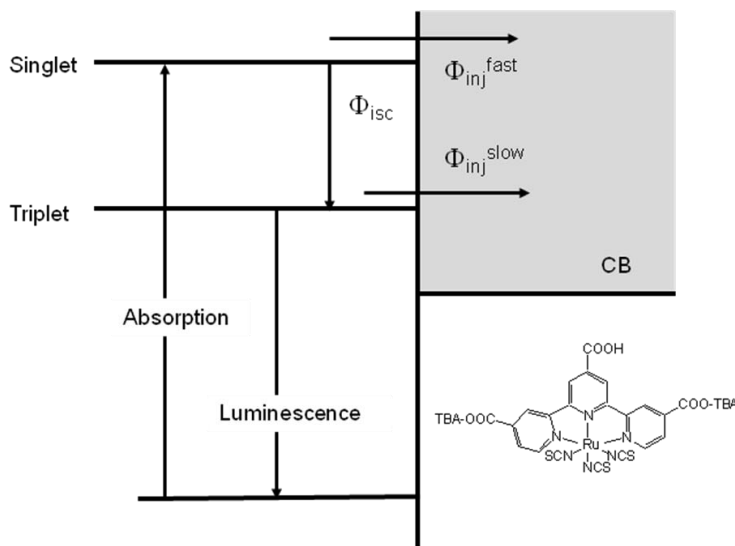


図1 色素増感電極における励起緩和・電子注入過程

最近我々はサブナノ秒時間分解能での過渡吸収・発光計測の技術を確立した。この技術を活かして上記の課題解明を進めている。今回はブラック色素におけるナノ秒の“遅い”電子注入過程を直接観測し、同時に三重項励起状態の定量計測を行うことで、電子注入過程の全体像を明らかにすることを目指した。

【実験】 粒径 20 nm 程度の酸化チタンナノ微粒子を焼結させたナノ微粒子膜表面に、増感色素(ブラック色素:Ru 錯体)を化学吸着させた色素増感電極を試料に用いた。過渡吸収と同じ時間分解能(500 ps)で発光の時間減衰を計測できるサブナノ秒レーザーを用いた計測システムを用いた。励起波長は 532nm とした。

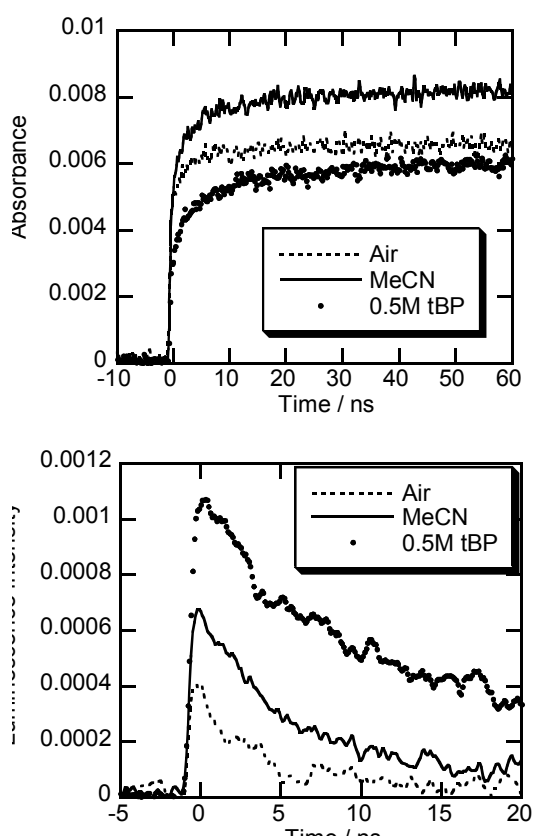


図2 過渡吸収(上)、発光(下)の時間変化

和過程の存在が示唆され、そのため三重項状態への緩和収率が低くなり、発光強度に影響を及ぼすと考えている。

また、時定数を詳細に調べてみると、過渡吸収は時間分解能より速い成分(一重項からの電子注入に対応)に加え、二つの指数関数(例えば tBP 溶液中では 6 ns と 35 ns)によるフィットが可能であり、その時定数を使って発光減衰も説明できる。しかし、過渡吸収の立ち上がりでは速い時定数成分が支配的であり、これが電子注入速度であると考えられる。つまり、発光で観測される遅い時定数成分は、注入に寄与していない三重項励起分子寿命に対応する。

これらの結果より、電子注入効率は、フェムト秒域での超高速緩和過程と、電子注入に寄与できない分子の存在によって決められていることがわかった。前者は表面準位への電子移動と再結合、後者は表面にエネルギー的な不均一分布が存在し、その中でエネルギー的に不利な分子が注入に寄与できないと考えることが妥当である。

【謝辞】 本研究の一部は経済産業省から新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)の委託により実施したものであり、関係各位に感謝する。

【参考文献】 1. Katoh, R. et al., *Cood. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1195. 2. Katoh, R. et al., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 20738

【結果と考察】 図2(上)は過渡吸収の測定結果である。過渡吸収は 750 nm の色素カチオンに由来する信号を測定しているため、信号強度は電子注入効率に比例する。これまでの研究で電子注入効率は試料周りの溶媒環境に大きく依存することがわかっている[2]。実際には図に示すように空気中に比べ、アセトニトリル中で効率が上昇し、tBP (4-tert-butylpyridine)の添加によって大きく減少する。これは溶媒や添加物によって酸化チタン伝導帯のエネルギー準位が変化するためであると考えられている。

図2(下)は発光寿命の結果である。発光強度も環境に大きく影響を受けているが、空気中よりも電子注入効率が高いアセトニトリル中で発光強度が大きくなっている。つまり、発光強度は電子注入効率を反映していない、ということがわかる。発光の始状態である三重項励起状態は近赤外領域の過渡吸収によっても計測できる。これらの結果より、一重項励起状態から基底状態への超高速緩和過程の存在が示唆され、そのため三重項状態への緩和収率が低くなり、発光強度に影響を及ぼすと考えている。

1D21

On the excitonic effects on TiO₂ low dimensional systems: a combined DFT+MBPT approach

(東大院工*, University of Rome "Tor Vergata" and ETSF**)

O Giacomo Giorgi *, Maurizia Palummo **, 山下 晃一 *

The potential applicability of many transition metal oxides in photonics, electronics, photovoltaics, and light emitting devices has recently given novel impulse to the study of these materials. In particular, the discovery of the Fujishima-Honda effect at the beginning of the '70 [1] and the more recently invented dye-sensitized solar cells [2] have boosted the interest for the theoretical prediction of structural and optical properties of TiO₂ polymorphs; between them, experimentally, rutile is the most stable at ordinary conditions, while anatase is reported as the most stable only according to theoretical predictions [3]. Another striking characteristic of TiO₂ is the inverted thermodynamic stability of the two polymorphs at nanosizes [4] due to a higher average surface energy of rutile with respect to anatase. This property, in conjunction with a more efficient conversion in photocatalysis ascribed to the combination of a reduced electron effective mass, an enhanced absorption gap, and a higher Fermi level, makes anatase more “appealing” for technological applications.

The most stable anatase surface, the (101), is reported to control the crystal shape, being the reactivity governed, at opposite, by one minority surface, i.e., the (001), source of active sites for catalytic processes. The coexistence of the (101) and the (001) surfaces reveals an increased thermodynamic stability of the latter. For this reason, different models have been recently proposed for justifying such enhanced stability [5-7], all of them supporting experimental evidences.

We have considered both the 1 x 1-(001) and the 1 x 4-(001) reconstruction. The 1 x 4, also called “ADM” (“Ad Molecule” model [5]) explains the stability of the (001) surface in terms of stress reduction. We have employed a DFT[8]- MBPT[9] approach for studying electronic and optical properties of the two models. For the optical analysis a Bethe-Salpeter equation (BSE) approach has been used. Slabs with

different thickness have been studied; our results reveal the fundamental role played by surface reconstruction and Quantum Confinement (QC) effects in the behavior of excitons in these 2D systems.

- [1] A.Fujishima, K.Honda, *Nature* 238 (1972) 37
- [2] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [3] F. Labat *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 154703.
- [4] A.A. Gribb, J. F. Banfield, *Am. Mineral.* 82 (1997) 717.
- [5] M. Lazzeri, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* 87, (2001) 266105
- [6] G. S. Hermann *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 84, (2000) 3354.
- [7] Y. Liang *et al.* *Phys. Rev. B* 63, (2001) 235402.
- [8] VASP, Version 4.6.36, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [9] A. Marini *et al.*, *Comp. Phys. Comm.* 180 (2009) 1392.

酸化チタン光触媒反応機構の理論的解明

(九大院・理¹, 理研², JST-CREST³)○鈴木 聡¹, 常田 貴夫^{2,3}, 平尾 公彦^{2,3}, 中野 晴之¹

【序】 化石燃料にかわるエネルギー源としてもっとも有用であるのが太陽光である。光エネルギーを化学エネルギーに変換する方法として光触媒反応が注目されている。特に、酸化チタン(TiO_2)による光触媒反応による有機物・無機物の酸化分解反応が盛んに研究されている。しかし、その詳細な機構は未だに明らかになっていない。この反応については、有機物の水酸化物が生成する事実から、 H_2O に由来する OH ラジカルが活性種として酸化反応が進むと考えられてきた[2]。しかし、OH ラジカルの量子収率が酸化反応自体の収率より明らかに小さいことが確認され、現在では疑問視されている[3]。最近の研究では、 TiO_2 表面上の光触媒的酸化反応は高真空中でも進行し、反応速度が吸着物の被覆率に依存することが分かっている [4]。このことは、OH ラジカルや O_2 ラジカルが活性種ではないことを示唆している。光励起により生じた正孔が吸着分子を酸化する仮説も立てられているが、反応機構を充分には説明できない。表面上の励起状態反応であることが光触媒の反応機構の分光学的な解析を難しくしている。

本研究は、長距離補正時間依存密度汎関数法 (LC-TDDFT) を用いて、 TiO_2 光触媒反応の初期過程を理論的に解明することを目的とする。実験励起スペクトルを理論的に高精度再現することができれば、きわめて高い信頼性で光化学反応の機構を明らかにすることができる。本研究では、表面クラスタモデルを使って光触媒表面とその表面吸着の励起スペクトルを計算し、光触媒反応の機構を明らかにする。

【計算方法】 LC-TDDFT 計算により、 TiO_2 表面とその吸着構造の励起スペクトルを計算した。TDDFT は、少ない計算時間で高精度に励起状態計算を行える方法として、現在最も利用されている励起状態計算法である。しかし、電荷移動励起エネルギーや振動子強度を大きく過小評価する問題が指摘されてきた。これらの問題は、従来の交換汎関数に長距離交換相互作用が原因であり、我々の開発してきた**長距離補正(LC)法**により解決することが分かっている [5,6,7]。本研究においては、Becke 交換+OP 相関汎関数に LC 法を適用した LC-BOP 汎関数を使い、 TiO_2 表面およびその表面吸着構造の電子励起スペクトル計算を行った。比較のため、B3LYP 汎関数による計算も行った。基底関数には 6-31G(d)を用いた。

【計算モデル】 固体は無限系であるため、量子計算で取り扱うためには適度なサイズのクラスタを切り出す必要がある。本研究では、点電荷でバルクを近似した表面クラスタモデルで TiO_2 表面を近似した。クラスタモデルにおいては、Anatase 型 TiO_2 の(001)表面付近を図1のように切り出し、Madelung ポテンシャルを考慮するために点電荷を用いる方法を試みた。TDDFT で扱う部分は Ti_6O_{12} とし、周辺に点電荷を Ti 原子位置に+3.2、O 位置に-1.6 と配置した。計算は、Gaussian03 および Gaussian09 の開発版で行なった。

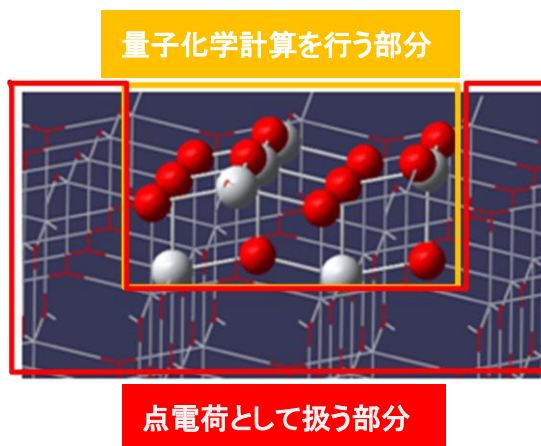


図1.計算に用いたモデル

【結果と考察】 まず、TiO₂表面自体の電子励起スペクトルを計算した。図2にその結果を示す。現在でも実験研究者に支配的に利用されている B3LYP 汎関数を使った場合、TiO₂表面が吸収しないはずの可視光領域にも強い吸収ピークを与えていることが分かる。対照的に、LC-BOP を使った場合、紫外領域のみに吸収ピークを与えており、また 3eV 以上から吸収しはじめる TiO₂表面

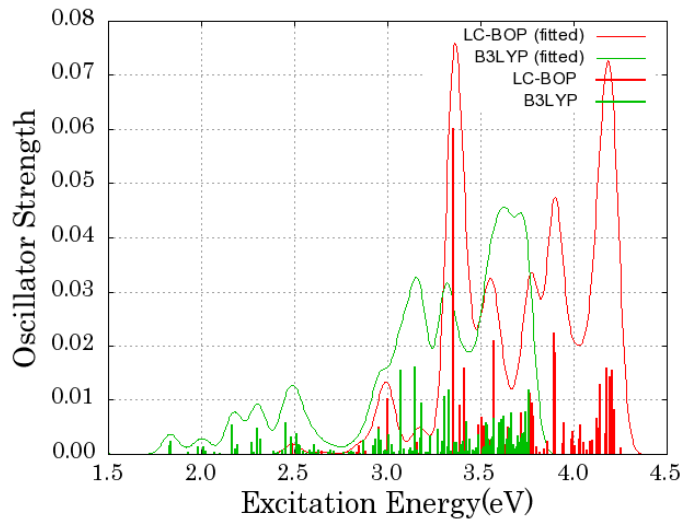


図 2. TDDFT 計算による TiO₂ の電子励起スペクトル。

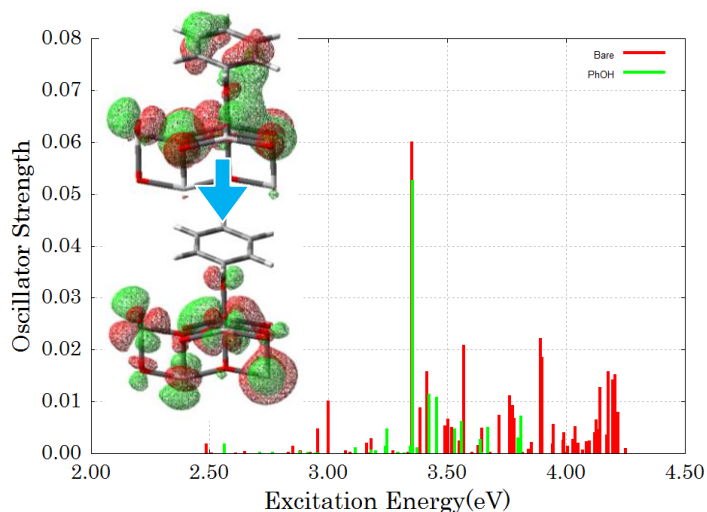


図 3. フェノール吸着 TiO₂ の電子スペクトル。

の電子励起スペクトルの特徴を正しく再現している。したがって、**LC-TDDFT** による計算結果は TiO₂ 表面の電子スペクトルをきわめてよく再現したと言える。電子スペクトルの最大ピークは O の 2p 軌道から Ti の 3d 軌道への励起に対応する。

続いて、フェノール分子が TiO₂ 表面に吸着したモデルについて LC-TDDFT 計算を行なった。その結果、TiO₂ 表面の最大吸収ピークと同じ励起エネルギーで電子移動が起こることを確認した。

この最大ピークは、図3に示したフェノール π 軌道から TiO₂ 表面 d 軌道への1電子移動に相当する。この1電子移動により、フェノールは TiO₂ 表面に直接酸化され、フェノールはラジカル化されと考えられる。その後、ラジカルカチオン化したフェノールは、例えば空気中の酸素と容易に反応し分解すると考えられる。また、吸着後の電子移動の吸収ピークが吸着前のものと重なることにより、これまでの UV-Vis スペクトル解析において直接酸化が見落と

されてきた可能性も示唆している。当日の講演では、TiO₂ 光触媒反応の反応機構について詳細に議論し、他の分子が吸着した場合についても紹介する。

【参考文献】 [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).

[2] D. F. Ollis, C.-Y. Hsiao, L. Budiman, C.-L. Lee, *J. Catal.* **88**, 89 (1984).

[3] K. Ishibashi et al., *J. Photochem. Photobiol. A* **134**, 139 (2000).

[4] M. A. Henderson et al., *J. Catal.* **238**, 153 (2006).

[5] M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **124**, 144106 (2006).

[6] Y. Tawada, T. Tsuneda, T. Yanai, S. Yanagisawa, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004)

[7] J.-W. Song, T. Hirose, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **126**, 154105 (2007)