

金電極表面上におけるナフィオン吸着・脱離過程

(¹物質・材料研究機構、²北海道大学) ○増田卓也¹、池田幸択²、
魚崎浩平^{1,2}

【緒言】 固体高分子形燃料電池は、比較的低温で動作し、小型軽量で高い出力密度が実現されるため、自動車や家庭用電子機器の次世代電源として期待されている。主要な構成要素は、イオン伝導性を有する高分子電解質膜の両面に触媒層を接合した膜・電極接合体 (Membrane-electrode assembly; MEA) と呼ばれるものである。この中で電池反応の場となる触媒/電解質界面の構造は、酸素還元活性、担体の腐食、Pt 粒子の溶出・凝集、反応物・生成物・プロトンの拡散/伝導に影響を与えることが予想され、性能や耐久性を支配する重要な因子であると考えられる。したがって、界面構造を明らかにすることは PEFC の高性能化を図る上で極めて有用である。特に、電池出力の決定因子である電気化学活性表面積は、電極表面への電解質の吸着・脱離挙動と密接に関連しており、これを理解することで触媒や電解質膜の新たな設計指針が与えられものと考えられる。

現在、高分子電解質膜として、高いプロトン伝導性・水移動性と、比較的高い安定性を持つことから、パーフルオロスルホン酸系ポリマーが利用されている。中でも、図1に示すナフィオンは、最も代表的なもので古くから構造・物理特性の両面で研究が進められている[1]。本研究では、燃料電池の心臓部である MEA のモデル系として、ナフィオン/金電極界面で起こる化学プロセスを、特に電位依存吸着・脱離過程に注目して、水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) 、および原子間力顕微鏡 (AFM) によりその場観察した。

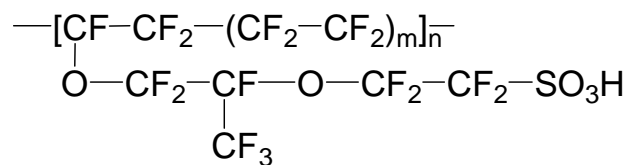


図1 ナフィオンの化学構造式.

【実験】 金(111)単結晶電極を水素炎アニールしたのち、ナフィオン水溶液中において、サイクリックボルタモグラム (CV) 、電気化学 QCM および AFM 測定を行った。また、硫酸水溶液中において同様の測定を行った。金電極の硫酸水溶液中における電位依存構造変化については、イオンの吸着・脱離も含め、これまでにかんがりの部分が原子レベルで明らかとなっ

ている[2]。両者の結果を比較することによって、ナフィオンの金電極への吸着・脱離挙動を明らかとする。なお、QCM 測定では単結晶電極を用いることができないので、アニールおよび酸化還元サイクルによる清浄化処理を行った多結晶金電極を用いた。

【結果】 図2に金(111)電極の(a) 硫酸および(b) ナフィオン水溶液中における CV を示す。硫酸中では、過去の報告と同様に、0.4 V 付近に表面再配列構造のリフティング、アニオン吸着に対応する電流変化、0.9 V 付近に吸着アニオンの相転移に対応するスパイクが観察された[2]。電位をさらに正電位まで走査すると、1.3 V 付近に金酸化物形成が、電位を折り返して、-0.9 V 付近に酸化物の還元ピークが観察された。

ナフィオン中においても、IR ドロップによるゆがみは見られなかった。このことより、ナフィオンのみを溶解させた状態で電気化学測定が可能、つまり、ナフィオンが水溶性電解質として働くことが示された。ナフィオン中での CV の形状は、硫酸中とよく似たものとなっている。再配列構造のリフティング、アニオン吸着およびその相転移、金酸化物の形成および還元に対応すると考えられる電流変化が、硫酸中とほぼ同じ電位で観察された。このことは、ナフィオンにおけるスルホン酸基が、硫酸中における硫酸アニオンと同様のはたらきを持つことを示している。

また、AFM および QCM の結果から、スルホン酸基と硫酸アニオンが金表面上で非常によく似た吸着・脱離挙動を示すことが明らかとなった。

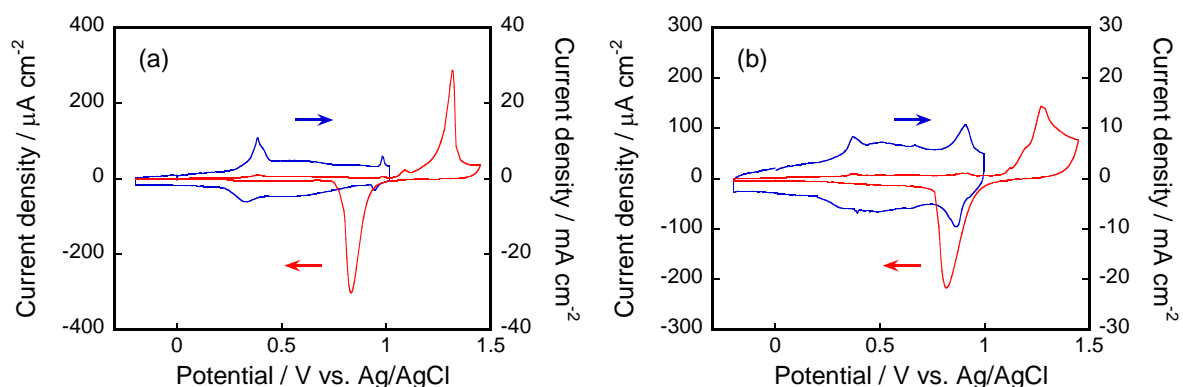


図2 3 mM (a) H_2SO_4 および(b) Nafion 水溶液中における Au(111)電極サイクリックボルタモグラム。走査速度：50 mV/s

【参考文献】

- [1] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4535.
- [2] T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111*, 13197.

高速 AFM による構造規制 Pt ナノ微粒子溶解過程のリアルタイム観測

(千葉大院・工) ○星 永宏・吉田 力・山田雄太・中村将志

【序】 燃料電池の電極触媒である Pt ナノ微粒子は、高電位となる空気極側で溶解し、燃料電池の活性が低下する。燃料電池の普及のためには、電極触媒の耐久性の向上が重要である。Pt の溶解には酸化被膜が関連する¹。Pt 単結晶電極を用いた研究により、酸化被膜の生成電位は表面構造に大きく依存することが分かっている²。したがって、Pt ナノ微粒子の表面に酸化被膜の生成が起こりにくい構造を構築すれば、実用触媒の耐久性が飛躍的に向上する可能性がある。そのためには、構造規制 Pt ナノ微粒子の溶解過程を *in-situ* でリアルタイム観測することが重要である。

我々は Pt ナノ微粒子の溶解が遅い中性溶液中で、立方体型 Pt ナノ微粒子の溶解機構を原子間力顕微鏡(AFM)で明らかにした³。しかし、燃料電池反応のモデル水溶液は酸性溶液である。酸性溶液中の Pt ナノ微粒子の変化は速く、1画面の測定に10分以上を要する通常の AFM では溶解過程を追跡できない。今回は、1画面を最速 0.09 s で測定可能な高速 AFM を導入し、電位制御した酸性溶液中で、立方体型および立方八面体型 Pt ナノ微粒子の溶解過程を観測した。

【実験】 構造規制 Pt ナノ微粒子は、ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)を保護剤とし、塩化白金酸イオンを H₂ ガスで還元して作製した^{4,5}。高速 AFM 測定には、生体分子計測研究所製の Nano Live Vision を用いた。電解液は空気飽和した 0.1 M HClO₄ である。-0.05~1.6 V (RHE)の電位範囲を 2.0 V s⁻¹の速度で掃引しながら、実構造の変化をリアルタイムで観測した。

【結果と考察】 TEM 測定により、10 nm サイズの立方体型および立方八面体型 Pt ナノ微粒子が合成されていることを確認した。図 1 に電位走査前の立方体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を示す。高さ 10 nm・幅 40 nm のナノ微粒子が明瞭に観測されている。カンチレバー先端の曲率半径(15 nm)を補正すると、AFM 像は 10 nm サイズの立方体であることが分かる。

Pt 電極上の酸化被膜は 1.0 V (RHE)付近から生成し始める。電位を 1.6 V (RHE)まで走査した場合、生成した酸化被膜は、0.4 V (RHE)以下の電位で完全に還元される。電位の下限を酸化被膜が完全に還元されない 0.6 V (RHE)とし、0.6 ~1.6 V (RHE)の範囲で電位走査を行ったところ、構造規制ナノ微粒子は溶解しなかった。

次に、電位の下限を酸化被膜が完全に還元される -0.05 V(RHE)とし、-0.05~1.6 V(RHE)の範囲で電位走査を行った。その際の立方体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を図 2 に示す。大きい球状のものは保護剤の PAA であり、小さい四角形状のものが立方体型 Pt ナノ微粒子である。電位サイクル数が増加するにつれて、立方体型 Pt ナ

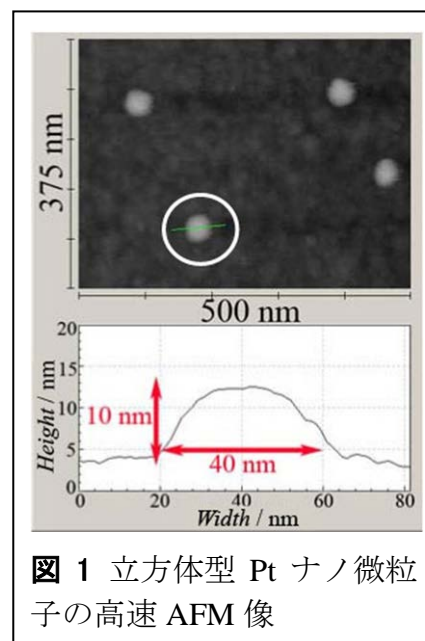


図 1 立方体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像

ノ微粒子のサイズが小さくなっており、溶解が進行していることが分かる。このことは、酸化被膜の還元が Pt ナノ微粒子の溶解引き起こしていることを示す。一方、電位の上限が 1.3 V (RHE)以下では、Pt ナノ微粒子は溶解しなかった。酸化被膜の化学種は 1.3 V (RHE)では PtO, 1.6 V (RHE)では PtO₂とされている⁶。以上のことから、PtO₂の生成と還元が、Pt ナノ微粒子の溶解の駆動力となっていることが示唆される。立方八面体型 Pt

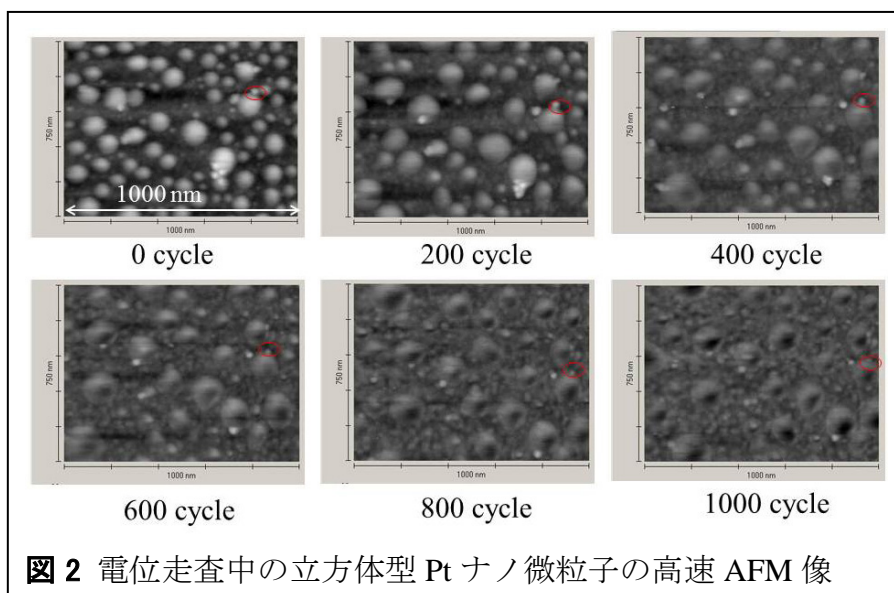


図2 電位走査中の立方体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像

ナノ微粒子でも同様の結果が得られた。これらの AFM 測定結果は Nishikata らの報告⁶を支持する。

電位走査前の構造規制ナノ微粒子の高さと幅を 1 に規格化したナノ微粒子の電位サイクル依存性を図 3 に示す。立方体型 Pt ナノ微粒子の場合、サイクル数が 200 回以上になると高さ・幅ともに急激に減少するのに対し、立方八面体型の変化量は少ない。この結果は、立方体型と比べて立方八面型の耐久性が高いことを示している。

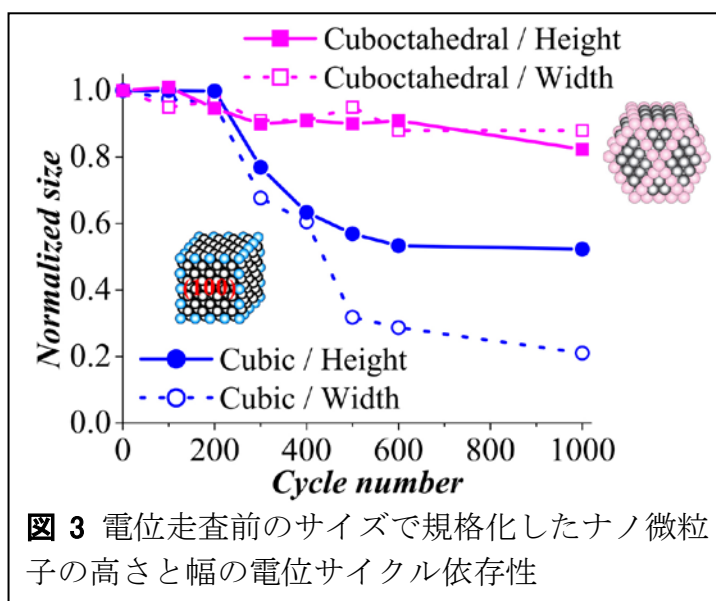


図3 電位走査前のサイズで規格化したナノ微粒子の高さと幅の電位サイクル依存性

【謝辞】本研究は、NEDO・固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術の委託を受けて実施された。

【文献】

1. R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1523 (2003).
2. S. Motoo, N. Furuya, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **91**, 457 (1987).
3. H. Kikuchi, W. Ouchida, M. Nakamura, C. Goto, M. Yamada, N. Hoshi, *Electrochem. Commun.* **12**, 544 (2010).
4. M. Yamada, S. Kon, M. Miyake, *Chem. Lett.* **34**, 1050 (2005).
5. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **272**, 1924 (1996).
6. A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.* **156**, C253 (2009).

金基板上アゾベンゼン単分子膜の分子構造変化と表面形態制御

(東工大院・総理工¹, 東工大院・理工², 理研・揺律機能³)石川 大輔¹, Han Mina², 原 正彦^{1,3}

【序】光によって分子構造, 色, さらには物体の形状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. その一つとして我々は異なる波長の光を照射することで分子構造変化(トランス シス異性化)を示すアゾベンゼンを, 固体表面の修飾手法として広く知られている自己組織化単分子膜(Self-assembled Monolayer: SAM)に導入することによって, 光のみで表面機能・形態を制御できる超薄膜の構築を目指している. アゾベンゼンは光刺激による可逆的な異性化反応と芳香環への置換基導入が容易に行えること, また SAM は金属・非金属表面に高配向な分子層を簡便に作製できることが大きな特徴である. しかし従来のアゾベンゼン分子で金基板上に SAM を形成した場合, SAM 中でアゾベンゼン分子が密に配列するために異性化がほとんど起こらず, またシス体の熱力学的安定性が低いためにシス トランス異性化が光照射せずとも非常に速く進行するため, SAM 中での異性化をいかに効率よく制御するかが課題とされていた.

近年, 我々は SAM 中におけるアゾベンゼン分子の光異性化率向上とシス体の安定化のため, アゾベンゼンの芳香環に立体的に嵩高い置換基を導入した新規アゾベンゼン誘導体を設計・合成した. その SAM 中における異性化挙動を評価したところ, オルト位及びメタ位に置換基をもつアゾベンゼンチオールは置換基をもたないものに比べて SAM の光異性化率が高く, またシス体をより長時間保てることが明らかとなった[1].

さらに SAM 中における分子の異性化挙動を原子間力顕微鏡 (AFM) や走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察できれば分子構造変化の可視化が可能となるが, このような前例はごくわずかであり現状では非常に困難であるといえる[2]. 本研究では, Figure 1 に示す非対称アゾベンゼンジスルフィド (Et-2S) を用いて SAM 中アゾベンゼン分子の構造変化を SAM 表面形態の変化として反映させ 観察することを試みた.

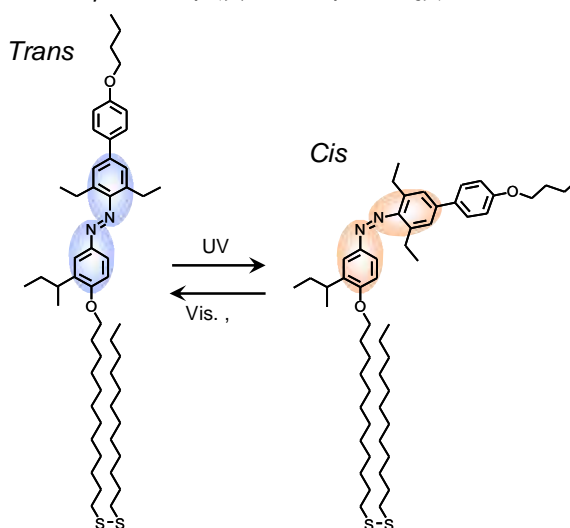


Figure 1 オルト位及びメタ位に置換基を有する非対称アゾベンゼンジスルフィド (Et-2S) の分子構造.

【実験】Et-2S 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 SAM を作製した. 作製した Et-2S SAM について, 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, さらに SAM 中における分子の異性化に伴う表面形態変化を AFM (Nanoscope IV, tapping mode) で観察した. なお異性化させるために照射した紫外光 (365 nm) と可視光 (436 nm) の強度はいずれも 1 mW/cm^2 とした.

【結果と考察】Et-2S SAM に紫外光，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，アゾベンゼンの π - π^* 遷移に由来する 350 nm 付近の吸収帯に繰り返し顕著な変化が現れた (Figure 2) . また，Et-2S SAM 上における水接触角は SAM 作製直後に $93 \pm 1^\circ$ を示し，紫外光照射後 $87 \pm 1^\circ$ まで低下，続く可視光照射によって $91 \pm 1^\circ$ に増加した．このときの Et-2S SAM のトランス シス光異性化率は $87 \pm 7\%$ であり，これらの結果は SAM 中においてアゾベンゼン分子が可逆的に分子構造変化できることを示している．

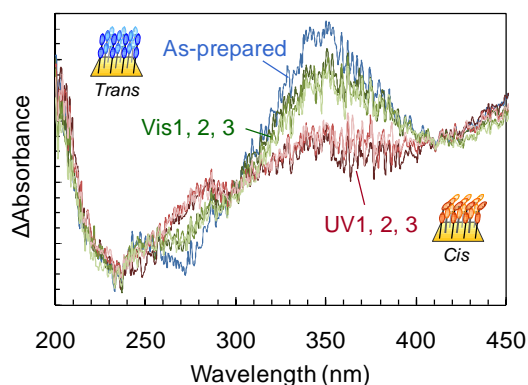


Figure 2 紫外光，可視光照射後の Et-2S SAM の UV-vis 吸収スペクトル .

さらに Et-2S とオルト位に置換基をもたない対照化合物のシス体の熱安定性を比較すると，前者の方がよりシス体を長時間保持できることも明らかとなった．この要因はオルト位に導入した置換基の高さと，その立体障害によりアゾベンゼンが非平面構造となることが，SAM 中で異性を妨げる強い分子間相互作用を緩和して高い異性化率をもたらすと同時にシス トランス異性化における芳香環の回転・反転といった分子構造変化を阻害するためと考えられる [3] .

Et-2S SAM の表面を AFM で観察したところ，Figure 3 (1)に示すような特異な worm-like 形態が SAM 表面全体に見られた．これに紫外光を照射すると worm-like 形態が消失し，続いて可視光を照射すると再び worm-like 形態が出現した (Figure 3 (2), (3)) . このように worm-like 形態はトランス体のときに出現し，シス体のときに消失していることから，この表面形態の変化はアゾベンゼン分子のトランス シス異性化に対応していることがわかる．一方アゾベンゼン部位が同じ構造をもつチオール分子では Et-2S のような worm-like 形態ではなく平坦な表面が一様に見られ，紫外光，可視光照射時の形態変化も非常に乏しいことがわかった．したがって Figure 3 に示すような worm-like 形態の形成と光照射時の顕著な変化はジスルフィド SAM に特有の現象であり，Et-2S 分子が SAM を形成する際にジスルフィド結合が開裂することによって形成されるアゾベンゼン部位とアルキル鎖部位の相分離構造に起因すると考えられる .

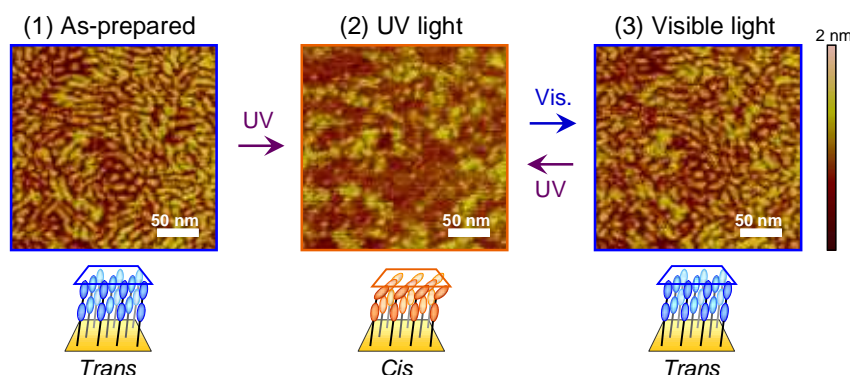


Figure 3 Et-2S SAM の(1)作製直後，(2)紫外光照射後，(3)可視光照射後における表面形態変化 .

【参考文献】

- [1] Han, M.; Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Hara, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3598-3600.
- [2] Pace, G.; Ferri, V.; Grave, C.; Elbing, M.; von Hanisch, C.; Zharnikov, M.; Mayor, M.; Rampi, M. A.; Samori, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 9937-9942.
- [3] Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Han, M.; Hara, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 06GH12 1-3.

2D05

白金ステップ面における水分子水素結合異方性の O K-NEXAFS による研究

(東京農工大¹, KEK-PF², 千葉大工³, 分子研⁴)

○遠藤 理¹、中村 将志²、雨宮 健太³、小杉 信博⁴

[序] 遷移金属表面における水分子の水素結合形成は、燃料電池触媒や腐食等電極反応の素過程において重要である。Pt(111)表面では水分子はハニカム状に配列した bilayer を形成する[1]のに対し、ステップ面である Pt(211)表面ではステップ上に一次元的に zigzag に配列することが表面 X 線回折の結果から明らかになっている[2]。本研究では一次元配列中の水素結合の状態を明らかにするため、酸素 K 吸収端の X 線吸収微細構造(O K-NEXAFS)スペクトルを測定した。

[実験] 超高真空下で Pt(211)を Ar⁺スパッタ、酸素アニール、フラッシュアニールにより清浄化した後 110 K に冷却し、 5×10^{-8} Torr で 200 s D₂O を dose した。試料を 170 K まで昇温することにより単層以下の水を得た。O K-NEXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設(KEK-PF)の、軟 X 線分光ステーション BL-7A において 110 K で部分電子収量法により行った。基板表面に対して偏光方向が平行な直入射(NI)、magic angle 入射(MI)、斜入射(GI)の入射条件で測定した。表面が鏡面对称であることから、偏光方向の表面平行成分がステップ平行(*//*)な場合と垂直(\perp)な場合の軸方向依存測定を行った。構造モデルを得るための DFT 計算とスペクトル帰属のための内殻励起(GSCF3)計算を行った。

[結果と考察]

Pt(211)面に 110 K で形成した D₂O multilayer の O K-NEXAFS スペクトルを図 1 a に示す。NI および MI では、537.0 eV および 540.5 eV に大きなバンドが観測されているが、GI ではこれらの大きなバンドが見られない。また、どの条件でも 535.0 eV に小さな肩が観測されている。NI および MI のスペクトルの形状は bulk の氷のものに一致しており、これらのバンドは水素結合形成によってブロードになり高エネルギー側にシフトした $1s \rightarrow \sigma^*_{OH_z}$ 、 $1s \rightarrow \sigma^*_{OH_x}$ 遷移(*x, z* 軸は図 1 挿入図の通りに定義)がそれぞれ主に寄与している[3]。一方 535.0 eV に現れるバンドは、氷表面などで水素結合が切れた OH 結合の $1s \rightarrow \sigma^*_{OH}$ 遷移に帰属される。GI で氷のバンドがあまり観測されないことから、この multilayer では分子が *x* 軸を寝かせた状態で凝集していることが示唆されるが、試料依存があり GI も NI と同様のスペクトルを示す場合もある。

D₂O multilayer/Pt(211)を 160 K まで昇温した試料の O K-NEXAFS スペクトルを図 1b, c に示す。表面 X 線回折の結果から、この温度近辺ではステップ上の水のみが残ることが示されている[2]。図 1b はステップ平行、1c はステップ垂直条件でのスペクトルで、どちらも NI は multilayer のものと類似しており、面内で水素結合が保持されていることを示している。また軸方向依存があまりないことから、一次元的な構造は示唆されない。GI では 533.0 eV と 538.5 eV にバンドが観測されており、Pt(111)面では同様のバンドがそれぞれ O-Pt 結合形

成に伴い生じた空状態、および白金表面の方向を向いた OD 結合に帰属されている[1]。図 1d は偏光方向がステップ垂直な条件でさらに試料を 10 K 昇温したものである。GI のスペクトルが図 1b、c とほぼ同一であるのに対し、NI のスペクトルは大きく変化しており、540.5 eV のバンドが減少し 534.0 eV 付近で大きくバンドが成長している。後者のバンドは水素結合が切れた OH 結合の $1s \rightarrow \sigma^*_{OH}$ 遷移に帰属できることから、これらの変化はテラスの水が脱離することによりステップ垂直方向の水素結合が消滅した変化に対応すると考えられる。水分子のテラスからの脱離はステップ上からの脱離の手前の比較的狭い温度域で起こることから、ステップ上の水を作成する温度にばらつきがあると解釈している。

表面 X 線回折で得られた構造を出発モデルとし、DFT 計算による最適化を行ったところ、ステップ上には 2 種類の吸着状態が存在し、それぞれ一方の水素をステップ垂直方向の山側と谷側に向け、もう一方の水素でステップに沿った方向に水素結合を形成しているモデルが得られた。水素結合距離は二者で異なり、それぞれ 3.22 と 2.76 Å であった。この一次元鎖モデルに対し、白金表面を入れずに内殻励起計算を行ったところ、短い方の水素結合に対して水素ドナーとなっている分子の free OH が一次元鎖垂直方向に 534.0 eV に大きく現れた。この結果は実験スペクトルをよく説明している。

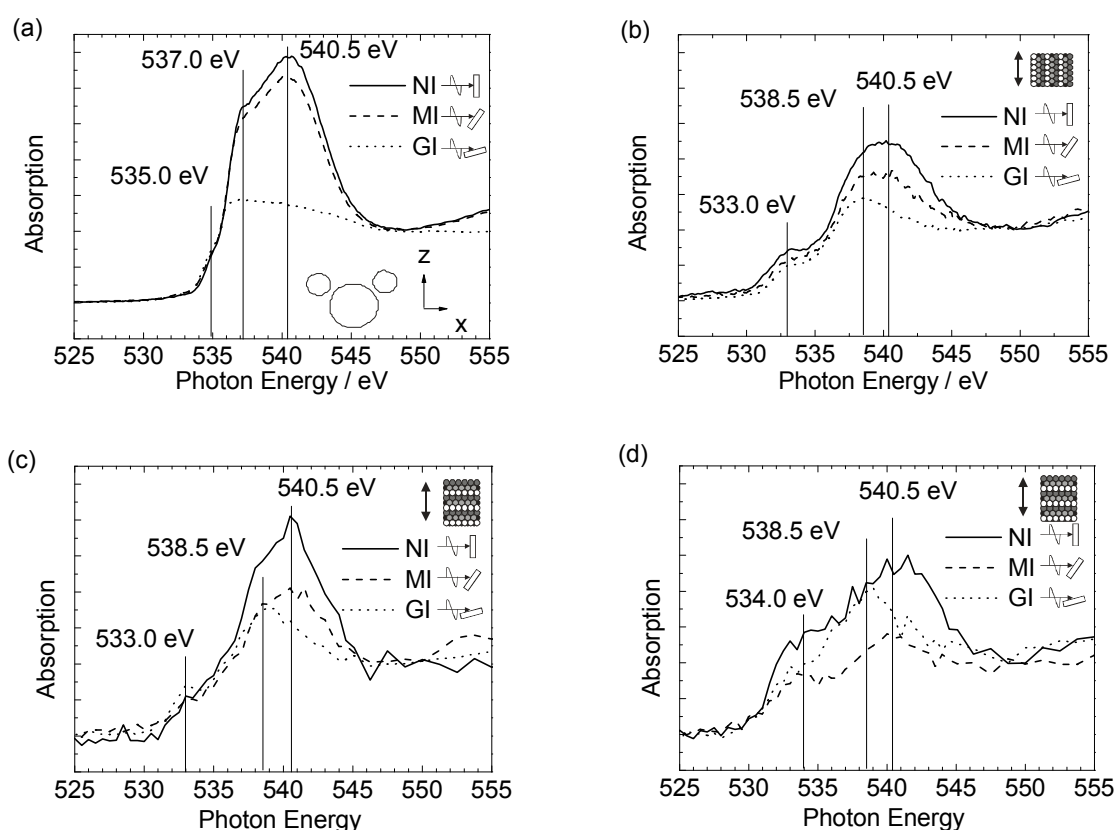


図1. Pt(211)面におけるD₂OのO K-NEXAFSスペクトル。(a)multilayer。(b)monolayer or step (||)。(c)monolayer (⊥)。(d)step (⊥)。

[参考文献]

1. H. Ogasawara, et al., *Phys.Rev. Lett.*, **2002**, 89, 276102.
2. M. Nakamura, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 4538.
3. A. Nilsson, et al., *J. Chem. Phys.* **2005**,122, 154505.

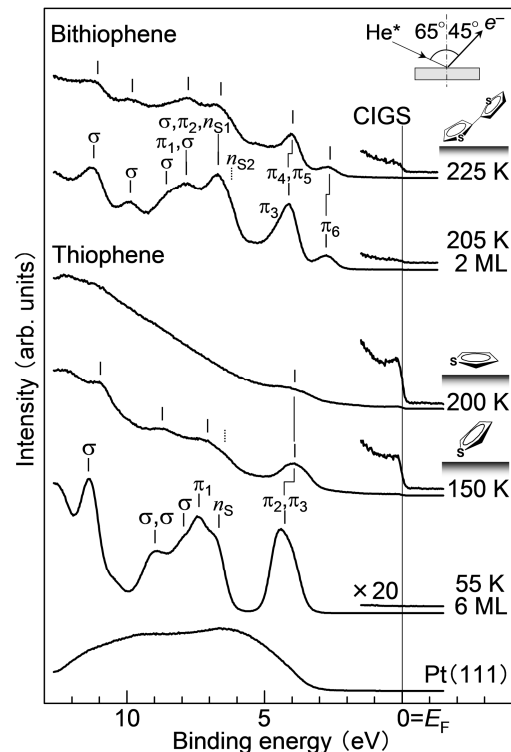
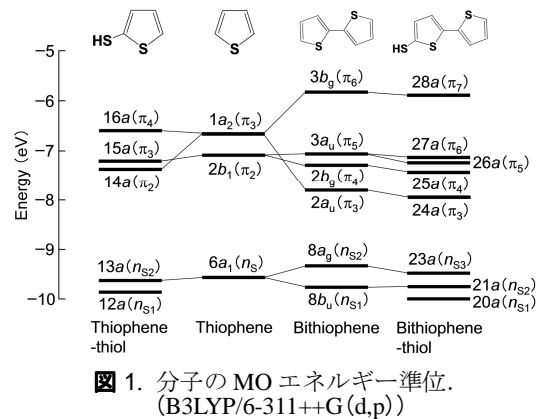
チオフェン誘導体-Pt(111)接合系における化学吸着誘起準位

(東大院・総合文化^a, 横浜国大・工^b, 阪大・工^c) ○佐藤博史^a, 青木優^a, 牛山翔太^b,
菅原正^a, 増田茂^a, 首藤健一^b, 柳澤将^c, 森川良忠^c

【序】分子デバイスの実現に向けて機能性有機分子-金属界面の電子構造や電荷輸送に関する研究が盛んに行われている。特に、金属-薄膜系の電荷注入障壁や、金属-分子-金属接合系の電気伝導特性などでは、界面の電子構造が本質的な役割を果たす。本研究では、Thiophene とこれを基本骨格にもつ Bithiophene, SH 基をもつ Thiophenethiol, Bithiophenethiol を取り上げ、準安定原子電子分光(MAES)^{*1}, 紫外光電子分光(UPS), 第一原理計算による電子状態の解析を行った。Pt(111) 基板上的多分子層及び単分子層について、結合状態や分子配向を明らかにすると共に、フェルミ準位(E_F) 付近に誘起される化学吸着誘起準位(CIGS)について直接的な観測を行い、系統立てた考察を行った。

【実験・計算】UPS と MAES の測定は超高真空($\sim 10^{-8}$ Pa) 電子分光装置^{*2} を用いて行った。Pt(111) 基板は Ar^+ スパッタと加熱(~ 900 K) を繰り返すことで清浄化した。また、密度汎関数法による第一原理計算シミュレーションは STATE^{*3} プログラムを用いて行った。

【結果と考察】**図 1** に各孤立分子でのエネルギー準位を示す。Thiophene, Bithiophene / Pt(111) 系の MAES 測定結果を**図 2** に示す。Thiophene について、基板温度 55 K で作製した多分子層(6ML) では孤立分子の分子軌道(MO)に良く対応する価電子バンドが観測された。第一バンドは $1a_2(\pi_3)$ 軌道(HOMO)であり、S 上に節面をもつ。 E_F 直下に構造がないので、基板と直接結合していない分子は絶縁体的な電子状態をとる。多分子層を昇温すると、物理吸着分子が脱離し、高被覆率(150 K), 低被覆率(200K)の単分子層を形成する^{*4}。これらの特徴は以下の通りである。i) Thiophene 由来のバンドは多分子層から単分子層へ変化しても束縛エネルギー(E_B)は大きく変化しないので、Pt(111) 上の Thiophene は弱く化学吸着する。ii) 高被覆率単分子層では $He^*(2^3S)$ 原子はペニングイオン化(PI)を経て脱励起している。一方、低被覆率単分子層では PI 過程が強く抑制されオージェ中和(AN) + 共鳴イオン化(RI)が支配的である。この分岐比(Γ_{PI}/Γ_{RI})の違いは単分子層での分子配向の違いに依存している。つまり、高被覆率では S を基板側へ向けて傾いた配向に由来する PI 過程が、低被覆率では分子面が基板に対して平行となり、 $He^*(2^3S)$ 原子の基板への接近に起因する



RI 過程が有利である. iii) 両単分子層とも E_F 直下に CIGS に基づく構造が新たに観測されるため, 化学吸着した分子は金属的な電子構造をとる.

一方, Bithiophene について, 基板温度 205 K で作製した多分子層 (2 ML) でも Bithiophene 孤立分子 MO に良く対応する. また E_F 直下に構造が無いことから物理吸着分子は絶縁体的な電子状態である. 多分子層を 225 K へ昇温すると, 単分子層を形成する. 多分子層と比べて E_B は殆ど変化せず, Thiophene 同様に弱く化学吸着している. また, PI 過程が支配的であり, n_S 由来のバンド構造も保存されていることから, 分子は片方の環を真空側へ向け傾いた吸着構造をとることが解る. この様な $He^*(2^3S)$ 原子の基板への接近を困難にする嵩高い分子配向においても, E_F 直下には CIGS が観測されるが, その強度は Thiophene の場合より弱い.

次に Thiophenethiol, Bithiophenethiol / Pt(111) 系の MAES 測定結果を図 3 に示す. Thiophenethiol は 150 K で多分子層 (2 ML) が形成された. エネルギー分裂 ($\Delta E_{\pi_4-\pi_3,2}=1.0$ eV) は Thiophene ($\Delta E_{\pi_3-\pi_2}\sim 0.4$ eV) と比較して大きいことから, Thiophene π_3 -thiol S 3p は強く混成している. 295 K で物理吸着分子の脱離により化学吸着分子による単分子層となる. 特徴を以下に示す. i) Thiophene の場合とは異なり, 多分子層から低 E_B へのシフト (0.9–1.0 eV) が観測される. これは基板と強い thiolate 結合をしていることに対応する. また, PI 過程が支配的であり, Thiophene 環を真空側へ向けた吸着構造である. ii) HOMO と HOMO-1 のエネルギー間隔 ($\Delta E_{\pi_4-\pi_3}$) が多分子層と比べて殆ど変わらないことから, 強い Thiophene 環 π -S 3p 共役系は thiolate-Pt(111) 結合形成後も保存されている. iii) E_F 直下に構造が観測されており, thiolate-Pt(111) 界面における CIGS の存在を示している. 明確な Fermi edge 構造からも分子が金属的な電子状態をもっているといえる.

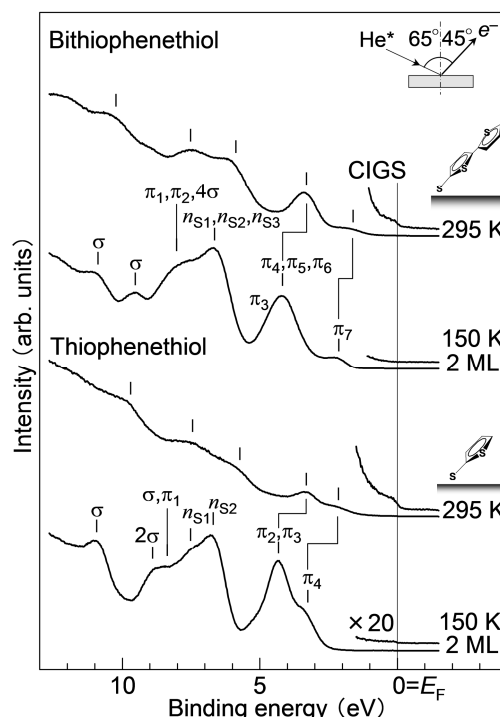


図 3. Thiophenethiol, Bithiophenethiol / Pt(111) の MAES スペクトル.

Bithiophenethiol でも 150 K で多分子層, 295 K で単分子層が観測された. Thiophenethiol と同様の描像が示された. 加えて, Thiophene 構造を 2 つもつ Bithiophene 構造の真空方向への大きな張り出しに由来する強い PI バンドが観測された.

上記の 4 種の系についてのまとめは以下の通りである.

- ① thiolate 結合の有無に関わらず, 有機-金属界面で CIGS が形成される.
- ② 強い化学吸着系では分子由来のバンドが低 E_B 側へシフトする. thiolate 結合を形成する場合はいずれも顕著であり, これは正孔の電荷注入障壁を大きく低下させることを示す.
- ③ 孤立系分子の MO が保存される傾向にある. Benzenethiol / Pt(111) 接合系では, 孤立分子の MO に由来する π 電子構造に著しい変化が観測され^{*5}, π 共役系内に S をもつ本系は, これとは対照的な描像である.

発表では第一原理計算の結果も踏まえてより詳細を報告する.

*1 Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).

*2 M. Aoki, Y. Koide, S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).

*3 Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* **51**, 14802 (1995).

*4 J. Stohr et al. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2161 (1984).

*5 S. Masuda et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 10914 (2010).

種々のチオール分子とトリチオシアヌル酸の

共吸着における自己組織化単分子膜

(日大院・生産工*, 日大・生産工**)

○石塚 芽具美*, 日秋 俊彦**, 岡田 昌樹**, 佐藤 敏幸**, 大坂 直樹**

【緒言】 単分子膜や多層膜における分子配向や水素結合、表面金属との結合様式などは薄膜デバイス開発において重要であり、研究も幅広く行われている。薄膜の構造においては、化学結合はもちろん、薄膜構成分子間の弱い結合も、分子内の結合角や結合距離の変化に鋭敏に影響する。

これまでに、ポリマーと金属の接着剤などに用いられるトリチオシアヌル酸 (TCA) (Fig. 1) の銀表面上における吸着で、トリチオン型 (a) からトリチオール型(b)に変化し 2つのチオール基で表面に吸着することを報告した[1]。また、ベンゼントリチオール (BTT) (Fig.2) 自己組織化単分子膜 (SAM) 中の分子の吸着構造を TCA と比較し報告した[2]。

チオン型からチオール型に変化しながら吸着する TCA と、チオール型が安定な BTT において、その吸着能や吸着速度の違いに興味を持ち、TCA と BTT の混合溶液を用いた SAM 膜作成を行い、その吸着膜を形成する分子の構造について赤外反射吸収 (IRAS) 法を用いて調べた。その結果、BTT が TCA の吸着を妨げることが明らかとなった[3, 4, 5]。その後、BTT が TCA の自己組織化を妨げる要因について、他のチオール分子を用いることでさらなる考察を行った。*o*-Mercaptobenzoic Acid (*o*-MBA) では自己組織化を妨げないのに対し、*p*-MBA と 5,6-Diamino-2,4-pyrimidinedithiol (DAPDT) では阻害される結果となった[6]。

今回は、銀表面上の TCA と類似のチオール分子との共吸着における SAM 膜についてさらなる検討を行った。

【実験】 0.25%のサンプル濃度の KBr 錠剤の赤外スペクトルを測定した。目的のチオール分子は、*o*-MBA, *m*-MBA, *p*-MBA, DAPDT, 2,4-Diamino-6-dimercaptopyrimidine(2,4-DA6PT), 4,5-Diamino-2-dimercaptopyrimidine(4,5-DA2PT)等である。

共吸着膜については以下のように行った。鏡面研磨した銅基板の片面に厚さ約 1000 Å の銀を真空蒸着した。この蒸着基板を、TCA と他のチオール分子を溶解した溶液に約 4 日間浸した。この基板を取り出しメタノールで洗浄し、SAM 膜を得た。作成した薄膜の IRAS スペクトルを測定した。バックグラウンドにはサンプルのついていない銀蒸着基板を用いた。使用した分光器は、ブルカー・オプティクス社製 FT-IR の IFS 125HR および IFS 66v/S である。分解能は 4 cm⁻¹ で、検知器には IRAS 法には MCT を、KBr 錠剤法には DTGS を用いた。積算回数は IRAS 法は 1000 回、KBr 錠剤法は 500 回とした。

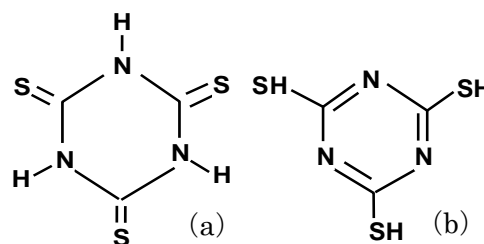


Fig.1 TCA の分子構造

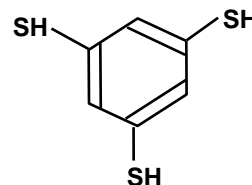


Fig.2 BTT の分子構造

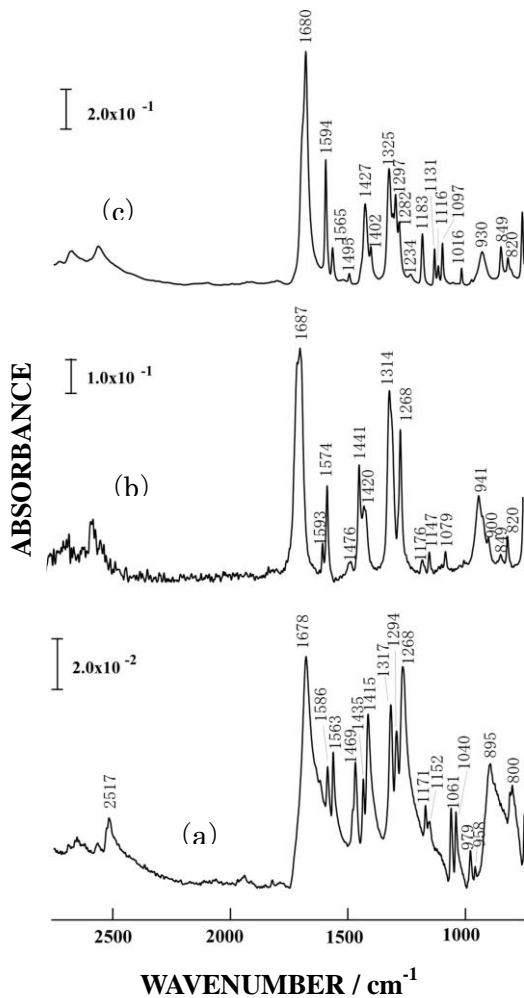


Fig. 1 KBr 錠剤中の (a) *o*-MBA, (b) *m*-MBA, (c) *p*-MBA の赤外スペクトル

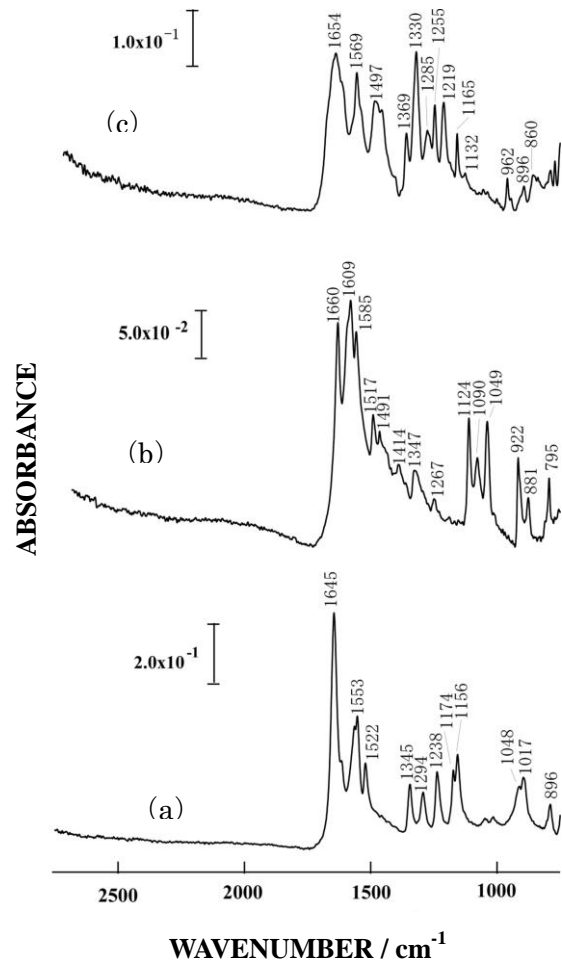


Fig. 2 KBr 錠剤中の (a) DAPDT, (b) 2,4-DA6PT, (c) 4,5-DA2PT の赤外スペクトル

また、DFT 法による構造最適化および基準振動数計算も併せて行った。

【結果】 Fig. 1 に、*o*-MBA, *m*-MBA, *p*-MBA の、Fig. 2 には DAPDT, 2,4-Diamino-6-dimercaptopyrimidine (2,4-DA6PT) , 4,5-Diamino-2-dimercaptopyrimidine (4,5-DA2PT) の KBr 錠剤スペクトルを示す。このことにより、それぞれの分子本来のスペクトルの強度を確認し、共吸着させたときにそれぞれの分子がどの程度の割合で吸着しているのかを知るための指標とした。それぞれの分子は、 10^{-1} または 10^{-2} の ABSORBANCE 強度で現れた。

講演当日には、共吸着の IRAS スペクトルや、DFT 法による構造最適化および基準振動数計算の結果も交えて報告する。

- 【参考文献】** [1] Osaka N., et al, *J. Mol. Struct.*, 921, (2009), 144.
 [2] 石塚芽具美ら, 第2回分子科学討論会 2008 福岡, 3P091(2008)
 [3] 石塚芽具美ら, 第3回分子科学討論会 2009 名古屋, 2P073(2009)
 [4] 石塚芽具美ら, 日本化学会第90 春季年会, 1C5-43(2010)
 [5] Ishitsuka M., et al, *J. Mol. Struct.*, 印刷中
 [6] 石塚芽具美ら, 日本化学会第91 春季年会, 3F2-47(2011)

光刺激脱離条件下における CO/Cu(100)の振動ダイナミクス

(京大院・理) ○井上 賢一, 渡邊 一也, 松本 吉泰

【序】金属表面上の吸着系では、基板である金属が連続的な電子状態を持つため、吸着種の運動と金属中の電子励起(電子-正孔対生成)とが強く結合しているという大きな特徴がある。その結果、高強度の超短レーザーパルスを照射すると、高温の基板電子によって吸着分子の振動が励起され、拡散や脱離が非常に効率よく引き起こされる。従って、金属表面上での反応の理解には吸着種の運動の詳細を知ると共に、それらがどのように金属電子と相互作用しながら運動しているのか、といった固体表面における電子-格子相互作用を明らかにすることが不可欠である。我々は、これまで、CO/Pt(111)においてヘテロダイン検出と周波数発生振動分光法(Heterodyne-detected Sum Frequency Generation; HD-SFG)を用いてCOの振動緩和過程や脱離前駆状態の観測などの光刺激脱離条件下におけるダイナミクスの解明に取り組んできた。CO/Cu(100)は、(111)表面と異なり吸着サイトが on-top サイトのみであることから単純な系であり、また理論計算による電子-格子相互作用のパラメータに関する先行研究が豊富である。

【実験・解析】図1に光学系の略図と実験におけるパルスタイミングを示す。通常の手順で清浄化したCu(100)単結晶表面に100 K付近でCOを曝露して測定を行った。測定にはPump (400 nm, 150 fs)、IR パルス (2080 cm^{-1} , 150 fs)、800 nm 可視光 (800 nm, 1.0 ps)の3つのパルスを用いており、IR パルスと可視光のピーク間遅延時間は600 fsとした。実験はホモダイン検出とヘテロダイン検出の2通りの検出方法を用いた。ホモダイン検出では、既報の超高真空中TR-SFG測定システムを用いてPump-IRパルス間遅延時間 (t_d)の関数として時間分解測定を行った[1]。一方、ヘテロダイン検出では、Cu基板からのSFGを真空槽外でBBO (Local oscillator)から発生させたSFGとの干渉信号をCCDにより検出し、楔形のBaF₂の光路への挿入距離 d を変化させながら t_d の関数として時間分解測定した。信号の解析は、R. Superfineらの手法に従った[2]。真空槽中の試料をGaAsに置き換えて得た参照信号との比を取ることで、試料の非線形感受率

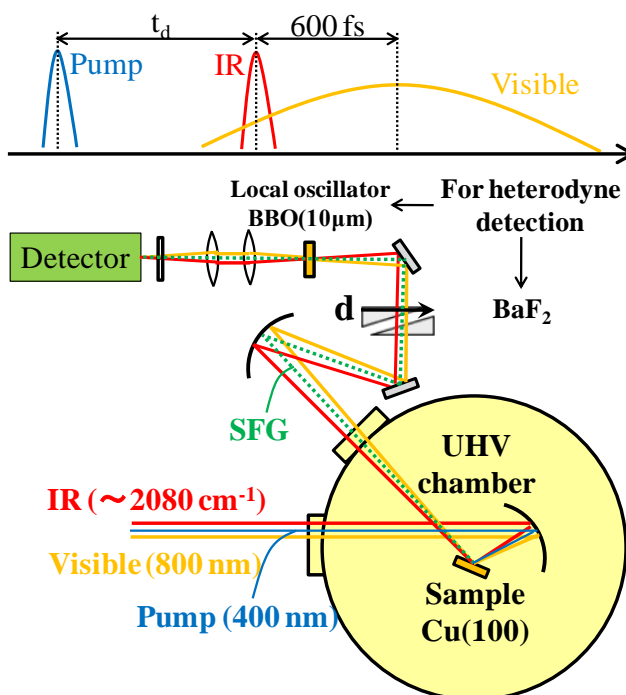


図1 (上) パルスタイミング
(下) 光学系の略図

$\chi^{(2)}$ の振幅と位相に関する情報が得られる。また、光刺激脱離条件下では、真空槽内に CO を 1×10^{-7} Torr 満たして測定中の平均被覆率が一定になるようにした。

【結果と考察】 図 2 にホモダイン検出時間分解測定における C-O 伸縮振動数の t_d 依存性を示す。振動数は、200 ~ 300 fs で急激なレッドシフトを示し、数 ps かけて元の振動数に戻る。この振動数変化を、C-O 伸縮振動と束縛並進 (Frustrated translation; FT)モード・束縛回転(Frustrated rotation; FR)モードとの非調和結合によるシフトを基に再現するシミュレーションを行った。その結果、FT モードだけではなく FT・FR モードの両方を考慮することによって定性的に実験結果を再現することができた。

また、図 3 にはヘテロダイン検出測定を用いて得られた $\chi^{(2)}$ の実部と虚部の時間分解スペクトルを示す。励起光入射により、C-O 伸縮振動バンドにレッドシフトとブロードニングが観測され、これらのスペクトル変化はサブピコ秒スケールの吸着種-基板間振動のダイナミクスを反映していると考えられる。

【参考文献】 [1] M. Nagao, K. Watanabe and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11712 (2009) [2] R. Superfine, J. Y. Huang and Y. R. Shen, *Opt. Lett.* **15**, 1276 (1990)

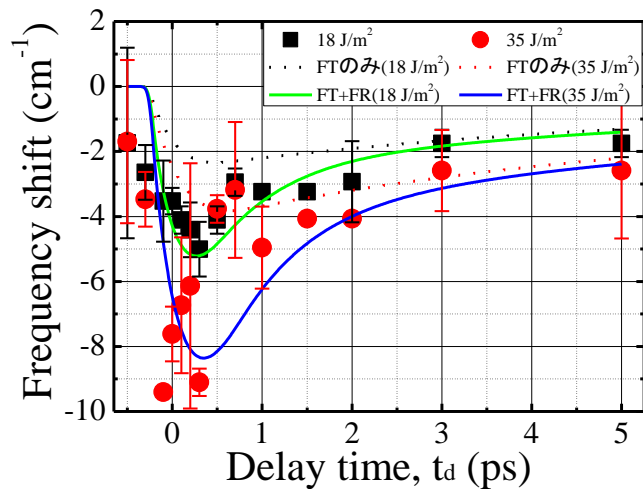


図 2 C-O 伸縮振動数の t_d 依存性
 (■・● : 実験値 実線 : シミュレーション結果)
 * 図中の励起光強度は入射フルエンス

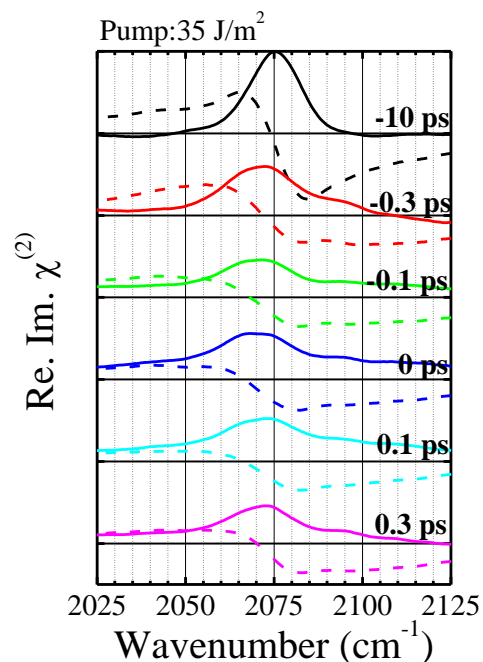


図 3 $\chi^{(2)}$ の実部と虚部の時間分解スペクトル

TiO₂ 光触媒反応における結晶面選択性の単一分子蛍光観察

(阪大産研) ○立川 貴士, 山下 聡一郎, 真嶋 哲朗

【序】 二酸化チタン (TiO₂) ナノ粒子は、環境浄化型光触媒や機能性コーティングなど様々な分野で実用化されている重要な機能性材料である[1]。近年、より高活性かつ高選択的な光触媒を開発するため、特定の結晶面を有する TiO₂ 結晶の合成が注目されている[2]。これまでも結晶面による反応性の違いが指摘されてきたが、通常バルク測定では表面反応のみを評価することが困難であるため、未だ明確な結論は得られていない。そこで本研究では、単一分子蛍光分光法[3]を用いて、アナターゼ型 TiO₂ 結晶における光触媒還元反応を単一分子レベルでその場観測し、反応における結晶面選択性を明らかにすることを目的とした。

【実験】

還元反応を選択的に検出するための蛍光プローブには、フルオロフォアとして BODIPY を、還元反応部位としてジニトロフェニル基を有する 3,4-dinitrophenyl-BODIPY

(DN-BODIPY) を用いた [4]。

DN-BODIPY は、図 1 に示したように、ジニトロフェニル基のひとつのニトロ基が多電子的に還元されることで、強蛍光性の 4-hydroxyamino-3-nitrophenyl-BODIPY (HN-BODIPY) を生成する。

{001}面および{101}面からなるアナターゼ型 TiO₂ 結晶は、Ti 前駆体と結晶成長抑止剤である HF を含む水溶液の水熱反応によって合成した (図 2A) [4]。TiO₂ 結晶を固定化したカバーガラスをフローチャンバーに設置した後、アルゴンガスを飽和させた DN-BODIPY メタノール溶液を注入し、観察試料とした。

単一分子蛍光観察は全反射蛍光顕微鏡 (Olympus IX71) を用いて行った。蛍光色素および TiO₂ の励起には、それぞれ連続波レーザー (488 nm) および LED 光源 (365 nm) を用いた。検出器には、高感度 EM-CCD カメラを用いた。

【結果と考察】 TiO₂ 結晶に紫外光を照射することで、蛍光プローブの蛍光性生成物である HN-BODIPY の単一分子蛍光が結晶上で観測された (図 2B)。観測された蛍光輝点の中心位置を解析することで、反応活性サイトの空間分布について調べた。図 2C に示したように、{101}面では{001}面と比べ、単位面積あたりより多くの反応活性サイトが存在していることがわかった。これまで不均一触媒における表面反応では、表面エネルギーの高い結晶面でより反応が進行しやすいと考えられてきた。しかしながら、アナターゼ型 TiO₂ の{101}面は{001}

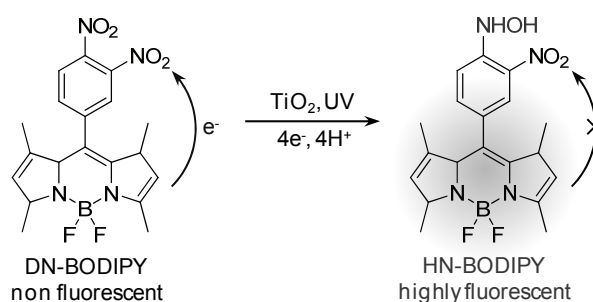


Fig. 1. Generation of fluorescent HN-BODIPY from nonfluorescent DN-BODIPY during TiO₂ photocatalytic reduction reactions.

面より表面エネルギーが低い
ため、表面エネルギーの差のみで
反応活性の違いを説明できない。

分子吸着のダイナミクスにつ
いての知見を得るため、反応頻
度および蛍光輝点の持続時間

(τ_{on}) の蛍光プローブ濃度依存
性について検討した。その結果、
反応頻度は蛍光プローブの濃度
増加に伴って増加し、
Langmuir-Hinshelwood の式に
従うことがわかった。個々の結

晶によって、吸着の平衡定数の値にばらつきがある
ものの、平均的には{101}面と{001}面に大きな差はみ
られなかったことから、分子吸着の違いにより反応
活性が異なっているのではないことが推測される。
一方、図 3 に示したように、生成物の解離速度に対
応する τ_{on}^{-1} の蛍光プローブ濃度依存性では結晶面
による顕著な違いがみられた。解析の結果、{001}面
では生成物である HN-BODIPY が異なる吸着サイトを
介して溶液中へ解離することが示唆された。

半導体光触媒では、光照射によって生成した電子
もしくはホールが表面まで拡散し、吸着分子と反応
する。本系では、ホールは溶媒であるメタノールに捕捉され、伝導帯に生じた電子が
DN-BODIPY のニトロ基を還元する。したがって、{101}面の伝導帯準位が{001}面のそれよ
り低い場合、異方的な電子の流れが生じると期待される。この仮説を確認するため、{001}面
への選択的な紫外光照射を行い、蛍光観察を行った。その結果、励起されていない{101}面上
でも多くの蛍光輝点が観測された。一方、{101}面を選択的に励起した場合、照射位置でのみ
蛍光輝点が観測された。以上の結果から、観測された光触媒反応の結晶面選択性は、主に、
結晶面による伝導帯準位の違いに起因する電子捕捉効率の違いによるものと結論した[5]。

【参考文献】

- [1] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, **2008**, *63*, 515–582.
- [2] G. Liu, J. C. Yu, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6763–6783.
- [3] T. Tachikawa, T. Majima, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 4802–4819.
- [4] T. Tachikawa, N. Wang, S. Yamashita, T. Majima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8593–8597.
- [5] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 7197–7204.

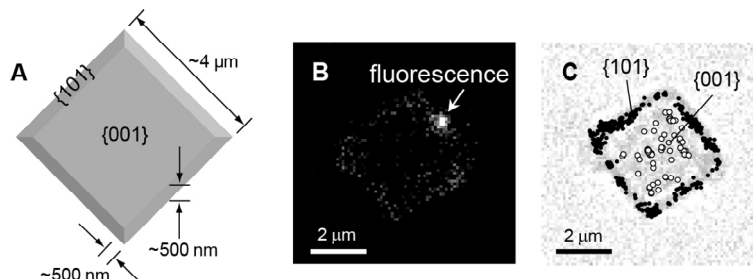


Fig. 2. (A) Structure of anatase TiO_2 crystal with preferential {001} facets. (B) Fluorescence image of a single TiO_2 crystal on the cover glass in Ar-saturated methanol containing DN-BODIPY under 488 nm laser and UV irradiation. (C) Transmission image of the same crystal. The open and filled circles in image C indicate the fluorescence bursts located on the {101} and {001} surfaces, respectively, observed during 3 min irradiation.

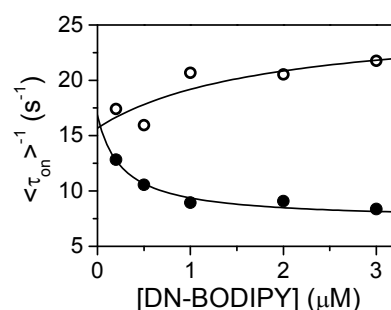


Fig. 3. DN-BODIPY concentration dependence of $\langle \tau_{on} \rangle^{-1}$ obtained for the {001} (open circles) and {101} (filled circles) facets of a single TiO_2 crystal.

非晶質高分子固体中単一ゲスト分子の異常拡散と拡散係数の空間相関

(¹阪大院基礎工・阪大極量セ、²富山県立大工、³JST CREST)

○伊都将司¹・前田健太郎¹・竹井敏²・宮坂博^{1,3}

【序】ポリマー等の非晶質凝縮相固体中のミクロスコピックな環境が場所により異なることは一般によく知られた事実である。このような非晶質高分子固体のミクロスコピックな不均一性の解明には、spectral hole burning、fluorescence line narrowing、photon echo などの分光手法を用いた研究がなされてきた。しかしこれらのアンサンブル計測では、ゲスト分子の電子遷移に与える周辺微環境の不均一性に関して平均化された情報を得ることは可能であるが、数ナノメートルからマイクロメートル程度のサイズの不均一性など、場所や空間サイズに依存した知見を得ることは困難である。

凝縮相固体中では内在するマイクロ不均一性のため、ゲスト分子のエネルギー準位や輻射・無輻射遷移の速度定数は分子ごとに異なり、またゲスト分子の並進・回転拡散速度も分子を取り巻くナノ環境に強く依存する。近年我々はゲスト分子の挙動を一個一個詳細に観測、解析することで、宿主材料のナノ構造、局所物性などを高い時空間分解能で、原理的には *in situ* で評価可能であることを指摘し、メソポーラス有機シリカ系材料や架橋高分子などを対象に研究を展開してきた[1-5]。今回はナノスケール不均一性に関する情報をより定量的に解明することを目指し、時間分解能を向上させた測定装置を用いゲスト分子の拡散挙動をより詳細に測定・解析し、並進拡散係数に現れる不均一性を種々の解析法を用い評価した。

【試料と実験】試料には実際の半導体加工プロセス等でも使用される poly(2-hydroxyethyl acrylate) (polyHEA) を主として用いた。polyHEA の乳酸エチル溶液に、ゲスト蛍光色素としてペリレンビスイミド誘導体を微量添加し、その溶液をガラス基板の上にスピんキャストすることで厚さ数十～数百 nm の polyHEA 薄膜を得た。CW レーザー光(波長 488nm)を対物レンズ(×100, NA1.35)を介し落射配置でサンプル薄膜に均一に照明し、従来と比べて 10 倍以上の時間分解能である露光時間 31ms で試料薄膜からの単分子蛍光像を取得した。画像解析により各蛍光像における単一ゲスト分子の位置を 10 nm 程度の精度で追跡し、

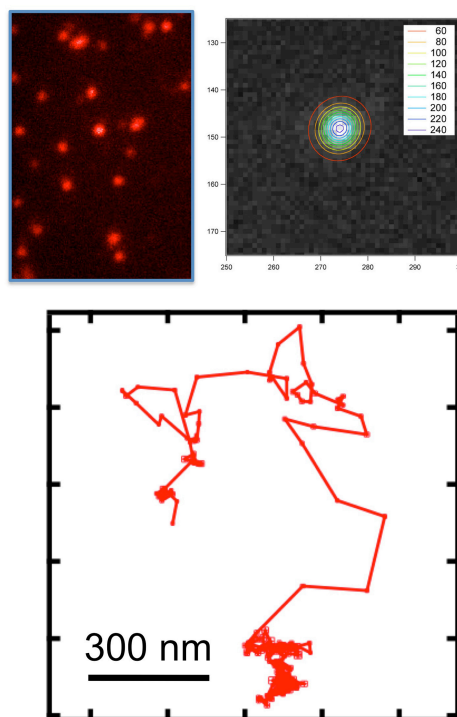


図1. ゲスト蛍光分子イメージング(左上)、画像解析結果(右上)と並進拡散の軌跡(下)の例。

その時間変化から並進拡散の軌跡を得た。

【実験結果と考察】 測定結果の一例を図1に示す。フレーム間隔(31 ms)あたりの変位は図1下図の下部中央周辺では短く、一方中～上部では比較的長く、ゲスト分子が存在する領域により異なる値を示すことがわかる。他の分子を観測した場合にも同様の挙動が得られ、単位時間あたりの変位の小さい部分と大きい部分は、それぞれ数十から数百 nm 程度のサイズであった。

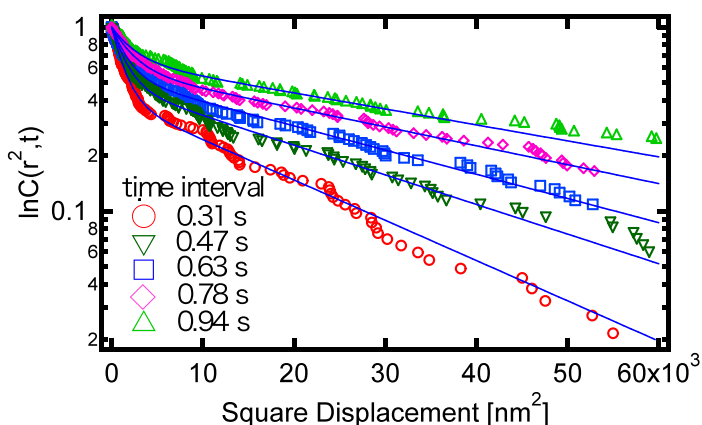


図2. 累積確率による解析結果の例。

この不均一性をより定量的に解析するために、変位 r^2 とその時間間隔 t の関係 $C(r^2, t)$ (累積確率) を求めた。図2にその解析結果の例を示す。均一な媒体における累積確率は1つの Gauss 分布を示すが、図2から明らかなように、測定結果は1つの Gauss 関数では再現できず、2成分の Gauss 分布を仮定するとよく再現された。また、並進拡散速度の速い成分、遅い成分それぞれの平均二乗変位 $\langle r^2(t) \rangle$ と時間間隔 t の間には、線形の関係が得られたことから、本研究で用いた polyHEA 薄膜では、PBI 分子が早く拡散できる領域と、拡散の遅い領域の2つに大別できると結論した。

多数個のゲスト分子に対して上記と同様の解析を行い、早い拡散成分、遅い拡散成分それぞれに対して拡散係数のヒストグラムを得た。速い成分と遅い成分の拡散係数は10倍以上異なり、またそれぞれに分布が存在した。特に速い成分に対応する大きな拡散係数の分布は幅広く、これは μm サイズの領域の高分子密度や運動性の差異を示唆する。各分子の示した2成分の拡散係数間での相関を多数のゲストに対してプロットしたところ、データにばらつきはあるが正の相関を示した。講演ではこのデータに関して深く議論すると共に、重合度依存性、膜厚依存性などについても議論する。

参考文献

- [1] Syoji Ito, Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, *Chemical Communications* **2009** pp6165-6167.
- [2] Syoji Ito, Kou Itoh, Smritimoy Pramanik, Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, *Applied Physics Express* **2009**, *2*, 075004.
- [3] 伊都将司：分光研究, 第58巻6号, pp259-267 (2009).
- [4] 伊都将司、宮坂 博：化学, Vol.65, No. 1, pp38-43 (2010).
- [5] 伊都将司、宮坂 博：高分子, Vol.60, pp54-57 (2011).