

2B10

チップ増強ラマン散乱測定法を用いたエチレン-プロピレン共重合ゴム/
多層カーボンナノチューブポリマーナノコンポジットの局所領域におけ
る相互作用の検証

(関西学院大学*, (株)ユニソク**)

○日永凌平*, 鈴木利明**, 尾崎幸洋*

Investigation of local field interaction of ethylene-propylene diene
terpolymer rubber/multiwall carbon nanotube
polymernanocomposites with tip-enhanced Raman scattering

(Kwansei Gakuin University*, Co., Ltd. Unisoku**)

○Ryohei Hinaga*, Toshiaki Suzuki**, Yukihiro Ozaki*

【序論】ポリマーナノコンポジットは少量のフィラーとの複合化でポリマーの性能を飛躍的に向上させることができ、またフィラー特性の付与による機械的・電気的特性などの向上が期待されているので現在注目を集めている。ナノコンポジットの物性改善はポリマー/フィラー間の相互作用とそれによる構造変化が原因と考えられている。ただポリマー/フィラー間はナノ領域に存在しており、一般に用いられる光学顕微鏡の空間分解能は光の回折限界に制限されているため、数百ナノメートル以下での測定が困難である。チップ増強ラマン散乱測定(TERS)法は、表面増強ラマン散乱の手法と走査プローブ顕微鏡の技術を組み合わせた測定法であり、ナノメートルオーダーの空間分解能を持つ。ゆえに、TERS法を用いてナノコンポジットにおけるポリマー/フィラー間の局所領域における相互作用を検証する。

【実験】エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPDM)、および EPDM にカーボンナノチューブ(CNT)を添加した 1phr EPDM/CNT において、TERS スペクトルを測定し、それぞれ同じ箇所におけるラマンスペクトルの結果と比較した。本研究では、レーザーの照射範囲である Far Field から得たラマンスペクトルを”ラマンスペクトル”、針近傍の Near Field から得たラマンスペクトルを”TERS スペクトル”と区別して扱うこととする(図 1 参照)。

【結果・考察】図 2 は、異なる 3 点で測定した EPDM のラマンスペクトルの結果(左)と TERS スペクトルの結果(右)である。図 2 におけるラマンスペクトル(A)の測定点と TERS スペクトル(A)の測定点は同じである。また図 2 は、スペクトルの中でも最も散乱強度が大きいポリマーの CH 伸縮振動領域を拡大して表示している。すべてのスペクトルにおいて、 2851cm^{-1} にメチレン基の対称伸縮、 2888cm^{-1} にメチレン基の逆対称伸縮、 2927cm^{-1} にメチル基の対称伸縮に由来する振動モードが観測された。ラマンスペクトルと TERS スペクトルでスペクトルの形状に大きな差異は観測されなかった。図 3 は、EPDM と同じ条件下で測定した異なる 3 点での 1phr EPDM/CNT のラマンスペ

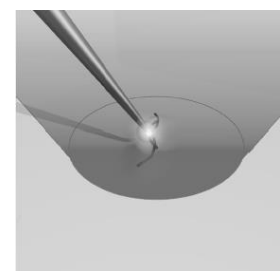


図 1. TERS のイメージ図

クトルの結果(左)と TERS スペクトルの結果(右)である。ラマンスペクトルの結果では EPDM の場合とスペクトルの形状は同じであった。しかし TERS スペクトルの結果を見ると、スペクトル(A)の結果のみ 2888cm^{-1} の散乱強度が最も大きくなっていった。この変化は EPDM の場合では観測されなかった現象であることから、CNT を添加したことによって引き起こされた変化と推測される。またこの現象は Raman の結果では観測されず、一部の TERS スペクトルでしか観測されなかった。ゆえにこの変化は一部の局所領域においてのみ広がっていると考えられる。

この散乱強度の変化の原因を検討するために、EPDM を共重合させる前のポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(PP)のラマンスペクトルと EPDM のラマンスペクトルを比較した。図4を見ると、PE、およびPPのラマンスペクトルにおいて 2883cm^{-1} の散乱強度が大きく突出しているのに対し、それらを共重合させた EPDM のラマンスペクトルにおいては 2883cm^{-1} のピークが消失している。ここで PE と PP はプラスチックであり EPDM はゴムであることから、PE や PP は EPDM よりも結晶性が高いと推察される。EPDM およびそのナノコンポジットは、DSC の結果から、部分的に結晶性を有することがわかっている。また過去の文献でも、PE のラマンスペクトルにおける 2883cm^{-1} の散乱強度が加熱とともに減少することが既に報告されている⁽¹⁾。したがって 2883cm^{-1} のピークはサンプルの結晶性を反映したピークであるということが示唆される。

図2、図3および図4の結果から、CNTの添加はポリマーの分子配列を変化させ、一部でより結晶性が高い構造を形成させているのではないかと推察される。

【参考文献】

(1 : S. Lu et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 55, 3-8 (1999)

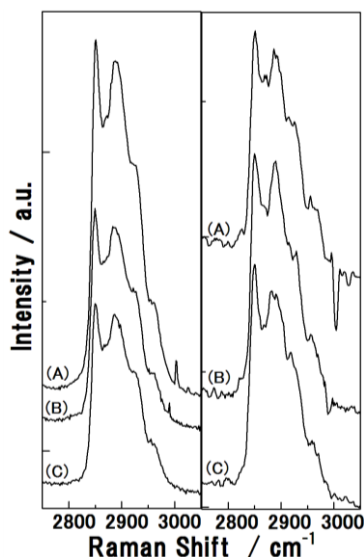


図2. 異なる3点で測定した EPDM のラマンスペクトル (左)および TERS スペクトル(右)

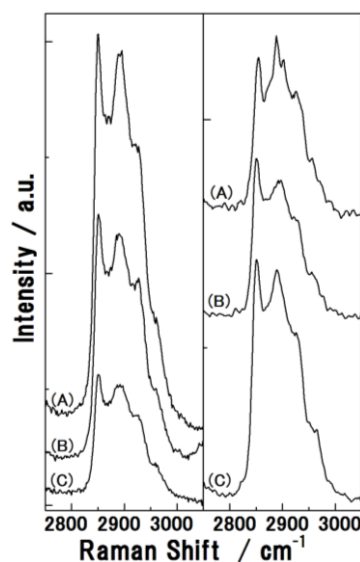


図3. 異なる3点で測定した 1phr EPDM/CNT のラマン スペクトル(左)および TERS スペクトル(右)

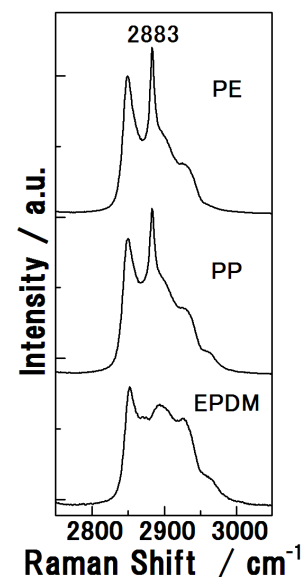


図4. PE、PP および EPDM のラマン スペクトル

2B11

粒子埋込型プラズモニック結晶基板における 電気化学 SERS その場計測

(北大院地球環境¹、技術研究組合 FC-Cubic²) ○八木 一三^{1,2}、猪熊 喜芳²

In situ SERS Spectroscopy at Plasmonic Crystalline Structure with Nanosphere Templates

(Hokkaido Univ.¹, FC-Cubic TRA²) Ichizo Yagi^{1,2}, Kiyoshi Inokuma²

【緒言】

表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS) を用いて電極表面の吸着種や反応中間体を検出する試みは、およそ 30 年前の SERS の発見にまで遡ることができる [1]。近年、金や銀などの SERS 活性な金属のナノ粒子の局在表面プラズモン (LSP) を利用したギャップモードによる増強が飛躍的な進展を果たしたが、反応が進行しているその場 (*in situ*) での表面・界面の観測にはギャップの保持が困難となり、自ずと限界がある。一方、表面プラズモンポラリトン (SPP) を利用した場合、反応進行状態での計測に支障はないが、その増強はギャップモードと比較すると著しく低い。プラズモニック結晶は、ナノ構造に基づく LSP と周期構造に基づく表面プラズモン定在波の両方を結合して更なる増強に活用できる可能性があるとともに、*in situ* 計測における支障も少ない。我々は、プラズモニック結晶により実現した SERS 活性構造体 [2-4] をプローブとして、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒における酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) の機構解明に利用する研究を数年間に亘って継続してきた。SERS 活性が低いものの、電極活性の高い Pt からの信号を得るため、我々は Pd などの d 金属表面において単分子層からの SERS が観測されている球状セグメントボイド (SSV) 型のプラズモニック結晶 [3] を Pt メッキにより Pt-SSV 基板を調製し、その表面に構築した自己組織化単分子層からの SERS 信号 [5,6] を辛うじて得ることができた。Pt-SSV で得られる SERS 信号は、電極触媒反応の速度論計測には不十分であるため、様々な工夫を重ね、Au で形成した SSV 基板 (Au-SSV) と同等の信号強度に到達し、白金表面上の酸素吸着種の検出が可能になった。ここでは特に SSV 内部の鑄型ビーズを残したときの増強能の向上と、それを用いた電極触媒反応のその場計測結果について報告する。

【実験方法】

SSV 基板の調製は、スライドガラス上に 3.5 nm の Ti 密着層を介して Au もしくは Pt をスパッタ成膜した基板を用い、その表面に直径 200 nm~900 nm のポリスチレン (PS) ビーズもしくはシリカビーズの単粒子膜を Rapid Convection Deposition [5] もしくはディップコートにより形成し、さらにその隙間を Au もしくは Pt メッキで埋めてゆく方法で行った。“ささやきの回廊”モード (WGMs) と球状ボイド内のプラズモンがカップリングしたプラズモン WGMs [7] を利用するため、PS 鑄型球を除去せず、そのまま基板として利用した。球状ボイドと基板最表面の金属を変えたハイブリッド基板を調製する場合には、一旦 SERS 活性金属の SSV 基板を調製した後、PS 鑄型球を保持したまま、目的

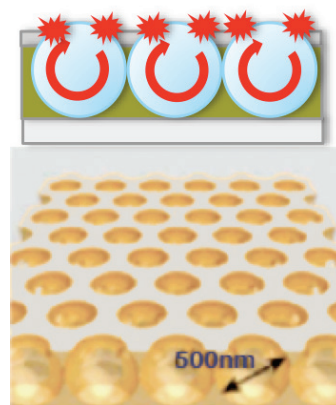


Fig. 1 粒子埋込型 SSV プラズモニック結晶基板の断面図と内部に形成されるプラズモン WGM 定在波の描像

金属の薄膜を表面制御酸化還元置換(SLRR: Surface Limited Redox Replacement)法[8]を用いて所望の原子層数で積層した。鋳型のPS球を除去すると、リム部のPt原子層と球状ボイド内のAuが両方とも露出してしまうが、PS鋳型球を残した場合に露出するのはPt表面だけになり、更に上述のWGMsを利用可能になることが予想される。また、PS粒子の代わりにシリカ粒子を鋳型とした場合は、粒子の除去が困難であるため、鋳型粒子保持状態の基板として使用した。このようにして調製した基板のSERS活性は、p-アミノチオフェノール(pATP)やp-メトキシフェニルイソシアニド(pMPI)などの分子の自己組織化膜(SAMs)を形成し、ラマン顕微鏡下、He-Neもしくは半導体レーザー光を照射し、測定した。電気化学SERS測定は、基板を分光電気化学セルに固定し、電解質溶液をフローしながら、同じ顕微鏡下、電位印加状態で測定した。

【結果および考察】

PSビーズを鋳型とした場合は、633 nm レーザーの照射により、容易にレーザー焼けが観測された。SEM観察を行うと、レーザー光の照射により、粒子が分解してしまったと考えられる痕跡が認められ、特に酸化皮膜形成後に顕著であった。これはPtおよびAu酸化皮膜が可視光を吸収することから、ボイド内の温度が非常に高くなったと想定される。一方、鋳型をシリカビーズにした場合、レーザー焼けは認められず、安定した繰り返し測定が可能となった。測定条件が若干異なるが、シリカ粒子保持状態のPt(10 ML)/Au-SSV基板でも、PS粒子と同様に電位依存性のピークを測定できた(Fig.2)。ここで観測された 550 cm^{-1} 付近のピークは酸化皮膜もしくはPt-OHにおけるPt-O伸縮振動に帰属できる。

シリカ粒子SSV基板を用い、Ar、O₂、CO飽和雰囲気下の過塩素酸水溶液中で電気化学ラマン測定を行なった結果を報告する。

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/MEA材料の構造・反応・物質移動解析」の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 163 (1974)
- [2] T.A. Kelf, Y. Sugawara et al., *Phys. Rev. B*, **74**, 245415 (2006)
- [3] M.E. Abedelsalam et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7399 (2007)
- [4] N. Ohta and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17603 (2008)
- [5] I. Yagi, N. Ohta and K. Inokuma, *ECS Trans.*, **35** (25), 183 (2011)
- [6] I. Yagi, K. Inokuma and N. Ohta, *ECS Trans.*, **45** (20), 103 (2013)
- [7] R.M. Cole, Y. Sugawara et al., *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 137401 (2006)
- [8] M. Fayette et al., *Langmuir*, **27**, 5650 (2011)

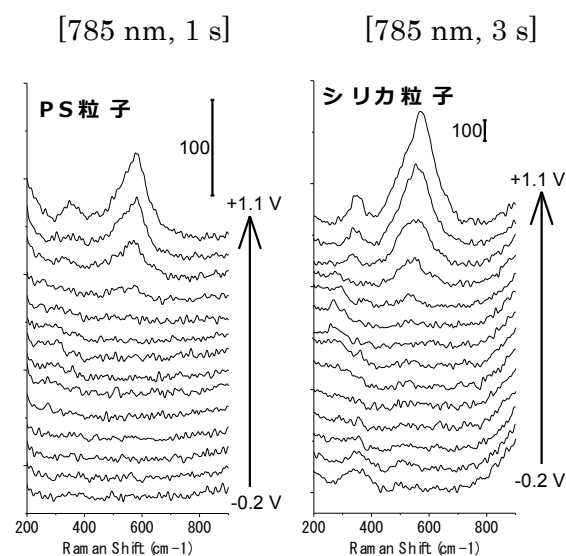


Fig. 2 200 nm PS球(左)とシリカ球(右)で作製したPt/Au-SSV基板の電気化学SERSスペクトル(アノード掃引)。溶液:0.1M HClO₄水溶液。参照極:Ag/AgCl

2B12

表面増強ラマン観測による
プラズモン誘起多電子移動反応中間体の追跡

(北大院理¹, JST さきがけ²) ○鈴木健太郎¹, 長澤文嘉¹, 保田諭^{1,2},
村越敬¹

In-situ Surface-Enhanced Raman Scattering Observation of
Plasmon-induced Multielectron Transfer Process
using Au Nanostructured TiO₂ Electrode

(Hokkaido Univ.¹, JST-PRESTO²) ○Kentaro Suzuki¹, Fumika Nagasawa¹,
Satoshi Yasuda^{1,2}, Kei Murakoshi¹

【序論】

酸化チタン(TiO₂)電極を用いた水の光分解反応が発表されて以降、半導体を用いた光電極反応が注目を集めている¹。水の光分解を酸素と水素の供給源として利用可能とすることを目的に、高効率化のための試みが盛んに行われている。Au ナノ構造体を酸化チタン表面に担持した電極では、その表面プラズモン共鳴 (SPR) を利用して水の光分解反応が可視-近赤外光照射によって進行することが報告されている。当該の系では Au ナノ構造体中で生じた SPR が電子-正孔対を形成し、励起電子の TiO₂ 伝導帯内への超高速注入に伴い、残された正孔によって水の酸化反応が進行し、酸素が発生すると考えられている²。SPR を介した電子移動では水分解反応を律速する 4 電子酸化反応が高効率で駆動されることから、SPR 波長の制御によって近赤外光の低エネルギー光子において水の分解が高い量子効率にて可能となる。しかし、その反応活性サイトやメカニズムについては未解明である。そこで本研究では高感度な観測手法である表面増強ラマン散乱(SERS)観測によってプラズモンが誘起する水の酸化プロセスの追跡を試みた。電気化学 SERS *in-situ* 観測を行い、電極表面における吸着種を評価することで反応メカニズムを検討した。当該の系における中間体の直接の観察は初めての知見となる。

【実験】 表面を親水化した TiO₂(110)単結晶(Nb 0.05 wt %)表面に Angle-Resolved Nanosphere Lithography (AR-NSL)法を用いて、構造制御された Au ナノダイマー構造体を作製した(Au / TiO₂ 電極)。Au ナノダイマー構造体は強いプラズモン活性場として作用する(Fig.1)³。また比較のために導電性 ITO ガラス上においても同様の Au ナノダイマー構造を構築した(Au 電極)。Au 電極は水の電気化学酸化過程において反応プロセスが

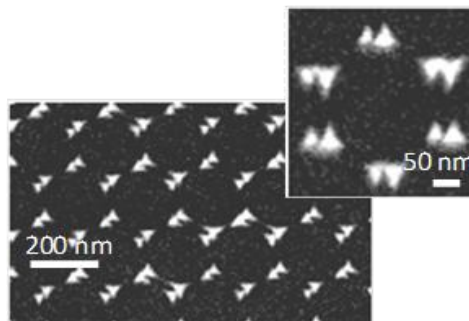


Fig.1. Au / TiO₂ 基板における SEM 像。

既知であることから比較観察に用いた。これらの電極を作用極として 3 極式セルを構築し、電気化学環境下にて励起光波長 785 nm での *in-situ* SERS 測定を行った。参照極に

は、Ag/AgCl 電極を用いた。電解質溶液には 1.0 M HClO₄ 溶液を使用した。本系ではラマン励起光が Au/TiO₂ 電極の電子-正孔対を誘起する励起光源としての役割も果たす。

【結果】

Fig.2 に Au 電極および Au/TiO₂ 電極における電気化学 SERS スペクトルを示す。Fig.2a に示される Au 電極の SERS スペクトルにおいては 1.2V より正電位側にて特徴的なラマンバンドが 550 - 600 cm⁻¹ および 800 cm⁻¹ 付近に観測された。これらのバンドはそれぞれ Au 表面酸化種の Au-O 伸縮振動、AuO-O 伸縮振動に帰属される。正電位分極によって Au 表面の酸化膜成長と酸素発生が進行し、波数のシフトとバンド強度の増大が観測された。これらの結果から 550 - 600 cm⁻¹ に観測されるラマンバンドは表面酸化膜に由来し、800 cm⁻¹ 付近に観測されるラマンバンドは O₂ 発生の前駆体となる反応中間種であることが示唆された。

Fig.2b に示される Au/TiO₂ 電極界面ではプラズモン励起が誘起する電子-正孔対によって水の酸化反応が進行するため、Au 電極に比べて負電位にてラマンバンドが観測された。Au 電極とは異なり電極電位に依存しない特徴的なラマンバンドが観測された。600 cm⁻¹ 付近に観測されたラマンバンドは、Au 電極の水の酸化反応初期に観測される Au-O 吸着種に帰属される。これより Au/TiO₂ 電極表面においては通常では反応初期においてのみ観測される吸着種から直接酸素が発生する可能性が示唆された。

以上、近赤外光照射下の Au/TiO₂ 電極でのプラズモン励起によって誘起される水の酸化過程では、暗下での電気化学分極と異なり、効率的な多電子移動が特徴的な単一中間体を経て進行することが明らかとなった。

Reference

- (1) A. Fujishima *et al.* *Nature*, **1972**, 238.
- (2) Y. Nishijima *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 248.
- (3) F. Nagasawa *et al.* "Depolarization of Surface-Enhanced Raman Scattering Photons from a Small Number of Molecules on Metal Surfaces." in *Vibrational Spectroscopy at Electrified Interfaces*; John Wiley & Sons, Inc.: 2013, p 220.

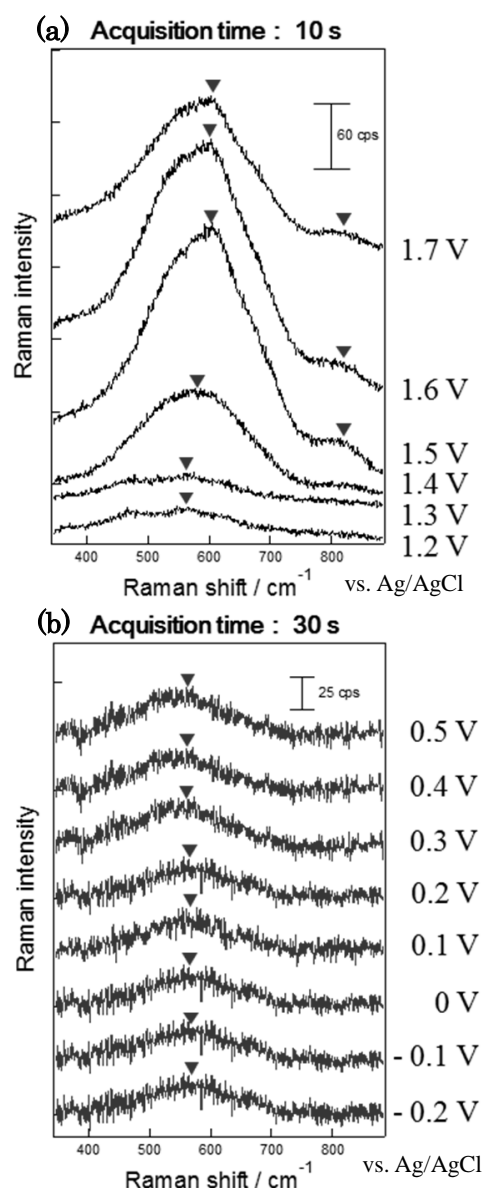


Fig.2. Au 電極 (a) および Au/TiO₂ 電極 (b) における電気化学 SERS スペクトル.

2B13

減衰全反射遠紫外分光法による金属ナノ粒子修飾酸化チタンの電子状態評価
(関西学院大学) ○田邊一郎, 尾崎幸洋

Electronic states of TiO₂ modified with metal nanoparticles
studied by attenuated total reflection – far ultraviolet spectroscopy
(Kwansei Gakuin University)
○Ichiro Tanabe, Yukihiro Ozaki

【序論】

酸化チタン(TiO₂)は次世代太陽電池材料としても注目を集める代表的な半導体光触媒だが、①電化分離効率が非常に低く、また②紫外光にしか応答しないという課題を有する。そこで、TiO₂に金属ナノ粒子を修飾することで、①紫外光照射による電化分離効率が向上し、②(可視光を吸収する Au, Ag ナノ粒子を修飾することで)可視光にも応答するようになることが知られている。これは、①TiO₂中の電子が修飾金属中へと移動し、TiO₂極表面の内部ポテンシャルに勾配が生じた結果、電荷分離が促進されるため、また、②金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、可視光を吸収するようになるためであると言われている。しかしこれまで、TiO₂の物性に強く関わるはずの電子状態変化についての知見は未解明であった。

一方、遠紫外領域(FUV, < 200 nm)には物質の電子状態に関する豊富な情報が含まれているが、その大きな吸収のために液体や固体の凝集層でのスペクトル測定は困難であった。そこで、我々の研究グループでは、減衰全反射(ATR)法を採用した新しい遠紫外分光器(ATR-FUV)を開発し、これまで測定が困難だった水や液体アルカンなどの FUV スペクトルの測定に成功し報告してきた[1]。

本研究では、この ATR-FUV を TiO₂及び金属ナノ粒子修飾 TiO₂に適用し、金属ナノ粒子修飾に伴う TiO₂の電子状態変化と、それが材料の光触媒活性に与える影響を明らかにすることを目的にした[2,3]。

【実験】

Anatase 型 TiO₂粉末に、白金(Pt), パラジウム(Pd), 金(Au)ナノ粒子コロイド(いずれも直径 1-6 nm)を滴下し、溶媒が蒸発して十分に乾燥するまで乳鉢で攪拌することで TiO₂表面に金属ナノ粒子を修飾させ、ATR-FUV スペクトル(150-300 nm)を測定した。次に、メチレンブルー(MB)による脱色反応から、光触媒活性を評価した。

また、球状 Au ナノ粒子のサイズを直径 5, 10, 20, 60 nm と変化させた場合と、長さの異なる Au ナノロッド(直径 25 nm, 長さ 34, 47, 60 nm)でも、同様の比較を行った。

さらに、紫外光照射による ATR-FUV スペクトルの変化も測定した。

【結果と考察】

TiO₂に金属ナノ粒子を修飾することで、①長波長側の吸収は減少し、②短波長側の吸収は

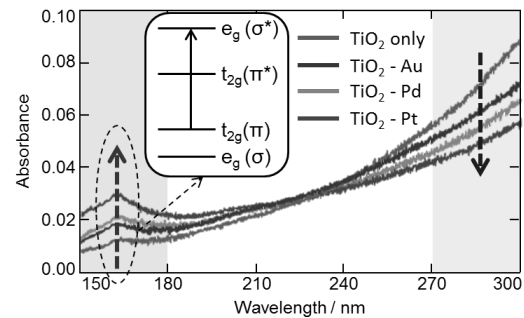
増大した(図 1)。①は TiO_2 中の比較的エネルギー準位の高い電子が TiO_2 から金属中へと流入したことを、②は金属ナノ粒子修飾による TiO_2 の電化分離効率の向上を示唆する。また、 TiO_2 と各金属の仕事関数の差を横軸に、長波長域(270-300 nm)に対する短波長域(150-180 nm)のスペクトル強度を縦軸にとってプロットすると(図 2a)、強い正の相関が見られた。これは、仕事関数の大きな金属を修飾するほど、①多くの電子が TiO_2 から金属へと移動し、②電化分離効率がより向上したことを示す。

次に、MB(10 μm , 10 mL)に各サンプル 5 mg を加え、紫外光照射(310-350 nm, $\sim 10 \mu\text{W cm}^{-2}$, 30 min)前後の MB の吸収スペクトルを測定した。ピーク強度(665 nm)の変化量から光触媒活性($1-[I/I_0]$)を評価したところ(図 2b)、図 2a と同様に修飾金属の仕事関数と強い正の相関が見られた。

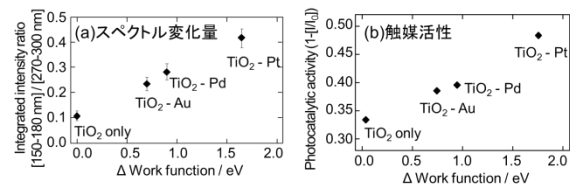
以上のように、ATR-FUV 法により金属ナノ粒子修飾に伴う TiO_2 の電子状態変化を明らかにし、光触媒活性を評価することに成功した。

また、修飾した Au ナノ粒子のサイズが小さいほど、スペクトルが大きく変化した。この結果は、サイズの小さな Au ナノ粒子ほど仕事関数が大きく、①より多くの電子が TiO_2 から金属へと移動し、また②より電化分離効率が向上した可能性を示唆している。さらに、直径 25 nm で長さが異なる 3 種類の Au ナノロッドを修飾した場合、3 つのスペクトルに違いは見られなかった。これは、 TiO_2 の電子状態に影響を与える主な要因が、Au ナノ粒子の直径にあることを示している。以上のように、ATR-FUV 法により修飾 Au ナノ粒子のサイズ・形状が TiO_2 の電子状態に与える影響を明らかにすることに成功した。

最後に、 TiO_2 および Au ナノ粒子修飾 TiO_2 の紫外光照射中のスペクトルを測定したところ、Au ナノ粒子の有無に関わらず FUV 領域のスペクトル強度が減少した。これは、紫外光照射により TiO_2 価電子帯の電子数が減少したためだと考えられる。一方、紫外光照射後と比較すると、 TiO_2 のみの場合にはすぐにスペクトルが紫外光照射前と同じ強度に戻ったのに対して、Au ナノ粒子修飾 TiO_2 は紫外光照射終了後も減少したままであった。これは、Au ナノ粒子が電子プールとして作用し、紫外光照射終了後も電化分離状態が維持されているためだと考えられる。以上のように、ATR-FUV 分光法を用いて光照射に伴う TiO_2 の電子状態変化を簡便に測定することに成功した。



(図 1) 各金属ナノ粒子で修飾した TiO_2 の ATR-FUV スペクトル



(図 2) 金属の仕事関数と(a)スペクトル変化量、(b)光触媒活性との関係

- [1] Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata and N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **2012**, 66, 1.
 [2] I. Tanabe and Y. Ozaki, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 2117.
 [3] I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 7749.

吸着等温線を利用した酸化チタンナノ粒子表面上の 水分子吸着状態密度の解析

(京大院・理) ○杉本 敏樹, 白井 健二, 渡邊 一也, 松本 吉泰

Analysis of adsorption density of states of water molecules on TiO₂ nanoparticles based on the adsorption isotherm

(Kyoto Univ.) ○T. Sugimoto, K. Shirai, K. Watanabe, and Y. Matsumoto

Heterogeneous photocatalytic water splitting with semiconductor-based materials is composed of a couple of major processes: generation of electrons and holes by optical transitions, charge separation and trapping, and redox reactions of water at the surface of photocatalyst (Fig. 1). Because charge recombination results in a direct loss of redox ability of photocatalysts, the charge separation and trapping are key processes at an early stage of photocatalysis [1].

We have constructed a gas-pressure controllable high-vacuum chamber and conducted femtosecond pump-probe spectroscopy and steady-state diffuse-reflectance Fourier-transform infrared (DRFTIR) spectroscopy for anatase-TiO₂ nanoparticles (*ST-01* purchased from Ishihara sangyo: typical particle size is ~5 nm, Fig. 2) under water-vapor atmosphere in the pressure range from 10⁻⁴ to 10³ Pa. Transient absorption (TA) at a probe-light wavelength of 500 nm after the excitation of in-gap states with 400 nm pump light showed a fast decay of holes within ~5 ps; the decay characteristics are independent of water-vapor pressure. In contrast, TA at 4000 nm (2500 cm⁻¹) after irradiation of 400 nm pump light showed a fast decay within ~5 ps followed by a slow decay with a decay constant longer than 100 ps. In the case of TiO₂, TA of infrared light is due to free electrons in the conduction band and electrons localized in shallow trap sites [2,3]. Thus, the origin of the slow decay component of TA is trapped electrons. The intensity of this component significantly depended on the water-vapor pressure as shown in Figure 3(a). Also shown in the figure is the relative coverage of first-layer water molecules directly adsorbing on bare TiO₂ surfaces or surface hydroxyl groups without second-layer water adsorbate, which was derived from the analysis of DRFTIR spectra for OH stretching bands. A good correlation between the two curves in Figure 3(a) indicates

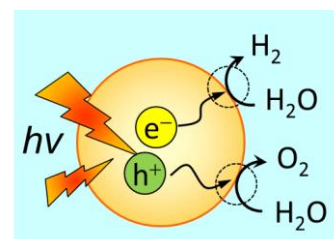


Figure 1. Schematic illustration of heterogeneous photocatalytic water splitting.

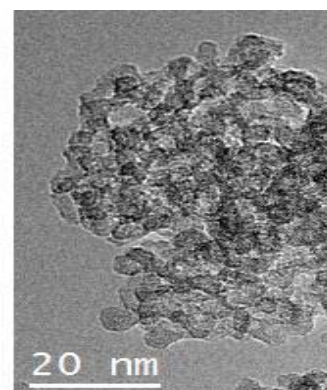


Figure 2. TEM image of TiO₂ nanoparticles (ST-01).

that the first-layer water molecules create electron trap sites, while the following second-layer water adsorption annihilates them.

To clarify the adsorbed state of water molecules that significantly affect the electron trapping, we have developed an analytical method that directly transforms adsorption isotherm, i.e. DRFTIR intensity as a function of water-vapor pressure, into the adsorption density of states (ADOS, $g(E)$) of nanoparticle surfaces on the basis of the Langmuir-type adsorption-desorption rate equation (2), taking into account the distribution of adsorption energy (E) on inhomogeneous surfaces as follows:

<p style="text-align: center;"><u>Adsorption isotherm</u></p> $\sigma_{eq}(p) = \int_{-\infty}^0 g(E) \theta_{eq}(E; p) dE \dots (1)$	$\frac{d\theta(E; t)}{dt} = k_a(E)n(t)[1 - \theta(E; t)] - k_d(E)\theta(E; t) \dots (2)$ $\xRightarrow{(t \rightarrow \infty)} \theta_{eq}(E; p) \approx \left(\exp \left[\frac{E - \mu_g(p)}{k_B T} \right] + 1 \right)^{-1}$
---	--

where p is the pressure of water vapor, μ_g the chemical potential of three dimensional translation of water molecule, n the number density of water molecules in the gas phase, k_B the Boltzman constant, T the temperature, k_a and k_d are rate constants of adsorption and desorption, respectively. At adsorption-desorption equilibrium condition, occupancy of a single adsorbed state $\theta_{eq}(E; p)$ is well approximated as the Fermi–Dirac distribution function [4]. Sommerfeld expansion of the right side of eq. (1) revealed that the ADOS of first-layer water molecules that create the electron trap sites are distributed from -0.9 to -0.6 eV, while that of second-layer water molecules that annihilate trap sites are distributed from -0.6 to -0.5 eV (Fig. 3(b)).

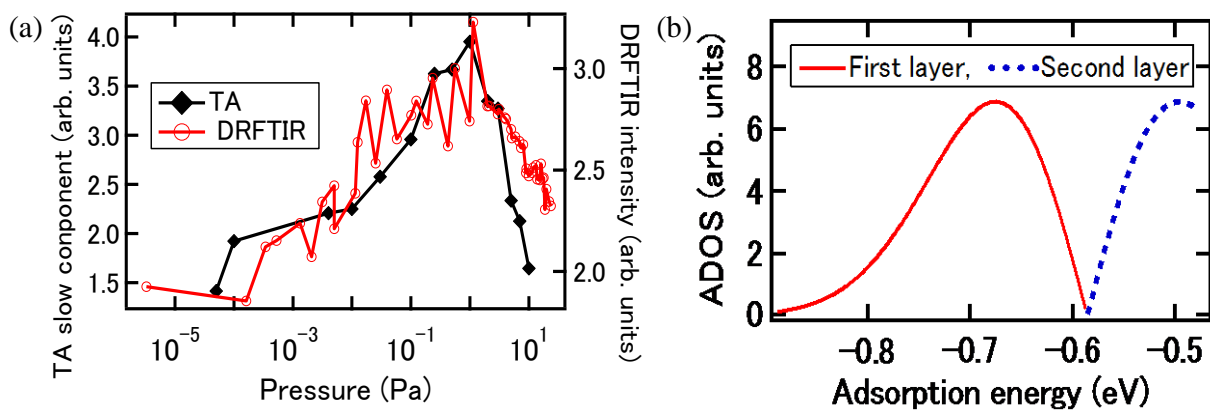


Figure 3. (a) The intensity of TA and DRFTIR spectra as a function of water-vapor pressure, (b) adsorption density state derived from the intensity of DRFTIR and eq. (1).

- [1] A. Kudo & Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
 [2] A. Yamakata, T. Ishibashi & H. Onishi, *Chem. Phys. Lett.* **333**, 271 (2001).
 [3] D. A. Panayotov, S. P. Burrows & J. R. Morris, *J. Phys. Chem. C* **116**, 4535 (2012).
 [4] K. Takeyasu, T. Sugimoto & K. Fukutani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 114602 (2013).

光触媒に担持した助触媒への電子移動と正孔移動

(豊田工大¹・JST さきがけ²・東大³) ○山方 啓^{1,2}・久保田純³・堂免一成³

Electron- and hole-transfer to the cocatalysts on photocatalysts

(Toyota Tech. Inst.,¹ JST/PRESTO,² Univ. Tokyo³) Akira Yamakata,^{1,2} Jun Kubota,³ Kazunari Domen³

【序】エネルギー問題や環境問題を解決するために太陽光を用いて水を分解して水素を製造できる光触媒が注目されている。この光触媒の活性を向上させるのに有効な方法の一つは助触媒を担持することである。Pt や NiO は水素発生を促進し、IrO₂ や CoO_x は酸素発生を促進することが知られている。これらの助触媒はそれぞれ光励起電子と正孔を捕捉し、水素発生と酸素発生 of 過電圧を下げる役割をすると考えられている。しかし、助触媒を担持した際の光励起キャリアーの動きはまだよく分かっていない。そこで、本研究では光励起電子や正孔の動きを調べることができる時間分解分光測定 [1-3] をもちいて、触媒担体から助触媒への電荷移動過程を調べた。ここでは、可視光を用いて約 30% の量子効率で水を酸化できる LaTiO₂N [4] に Pt や CoO_x を担持して、光励起キャリアーの減衰過程を調べた。

【実験】LaTiO₂N は La₂Ti₂O₇ を NH₃ 気流下、1223 K で 15 h 加熱することで調製した。また、助触媒の Pt と CoO_x はそれぞれ H₂PtCl₆ と Co(NO₃)₂ を含浸法で担持させた後に、還元・酸化処理を行うことで調製した。時間分解分光測定は LaTiO₂N に 355 nm のレーザーパルス (6 ns, 0.1 Hz) を照射し、光励起電子や正孔による可視域から赤外域 (25000~1000 cm⁻¹, 400~10000 nm) に及ぶ過渡吸収を自作の装置 [1-3] を用いて測定した。また、フェムト秒時間分解装置を用いて電子移動・正孔移動の初期過程も観察した。

【結果と考察】何も担持しない LaTiO₂N に 355 nm のレーザーパルスを照射すると、図 1A に示すように 17000 cm⁻¹ と 6000 cm⁻¹ にブロードな過渡吸収が観測された。これらはそれぞれ正孔とトラップ電子に帰属される。この触媒に水素発生助触媒の Pt と酸素発生助触媒の CoO_x を担持して測定したスペクトルが図 1B と C である。Pt を担持すると、正孔の数がわずかに増加しトラップ電子の数がわずかに減少することがわかった。一方、CoO_x を担持すると、正孔の数が著しく減り、トラップ電子の数は著しく増加することが分かった。

次に、光励起電子と正孔の減衰過程を詳細に調べた結果を図 2 と 3 に示す。自由電子の動きは 20000 cm⁻¹ の吸収変化から追跡した。その結果、Pt を 0.5wt% 担持すると、正孔 (17000 cm⁻¹) の減衰がわずかに遅くなるが、担持量を増やすとわずかに減少する傾向が観察された。また、自由電子の減衰速度は Pt を担持することで著し

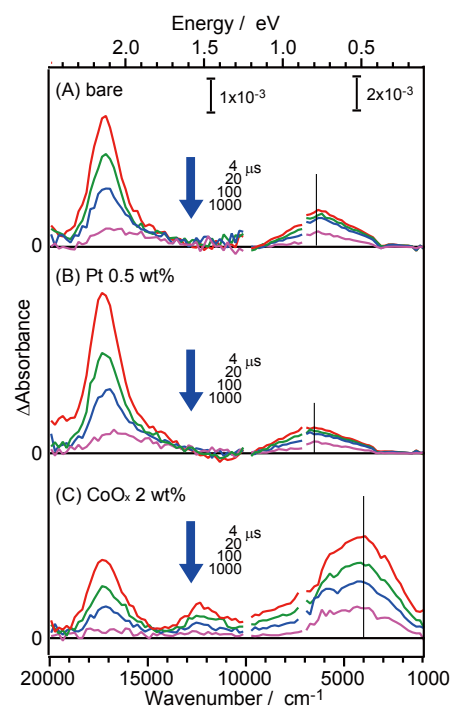


図 1. LaTiO₂N のバンドギャップを励起して測定した過渡吸収スペクトル

く加速されることが分かった。この結果は、光励起電子が LaTiO_2N から Pt に移動し、再結合が抑制されることを示している。

次に、 CoO_x を担持して調べた結果を図 3 に示す。 CoO_x を担持すると、正孔の減衰が促進され、電子の寿命が著しく長くなることが分かった。これは、正孔が CoO_x に捕捉されることで電子と正孔が空間的に分離され、再結合が抑制されたことを示している。ここで図 2C のスペクトルを見ると、 CoO_x の担持によって、 13000 cm^{-1} に新しいピークが出現することがわかる。Co が二価から三価に酸化されると、この付近の吸収が増加することが分かっている。したがって、スペクトル形状の変化からも CoO_x に正孔が移動することが確認できた。

次に、Pt や CoO_x への電子移動と正孔移動の初期過程をフェムト秒時間分解分光装置を用いて調べた(図 4)。Pt を 0.5 ~ 2wt% 担持しても、正孔と電子の減衰速度は 0~1000 ps においていずれも変化しないことがわかった。この結果は、図 2 で明らかにしたように、Pt への電子移動速度は非常に遅いことを支持している。一方、 CoO_x を担持すると、0 ps における電子と正孔の生成量は同じであるが、数ピコ秒以内に正孔の減衰速度が速くなり、電子の減衰速度は逆に遅くなることをわかった。これらの結果は、 CoO_x への正孔移動は数ピコ秒以内に起こっていることを示している。 LaTiO_2N に Pt を担持しても水素生成活性はそれほど向上しないが CoO_x を担持すると酸素生成活性は著しく向上する。助触媒への電子移動・正孔移動の速さと効率が定常反応活性と良い相関があることがわかった。

References

- [1] A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7258 (2001).
- [2] A. Yamakata, M. Yoshida, J. Kubota, M. Osawa, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11351 (2011).
- [3] A. Yamakata, E. Soeta, T. Ishiyama, M. Osawa, A. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15033 (2013).
- [4] F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8348 (2012).

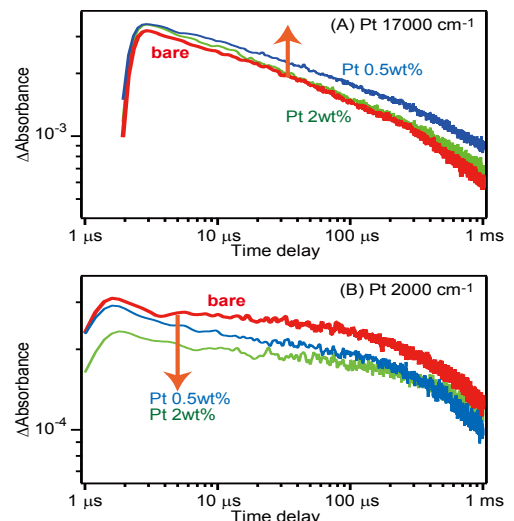


図 2. Pt を担持した LaTiO_2N の正孔と電子の減衰過程

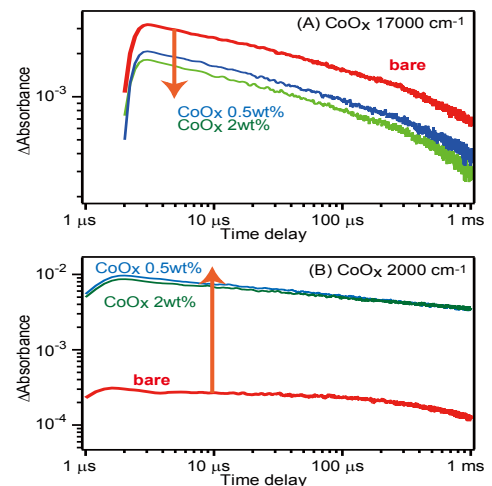


図 3. CoO_x を担持した LaTiO_2N の正孔と電子の減衰過程

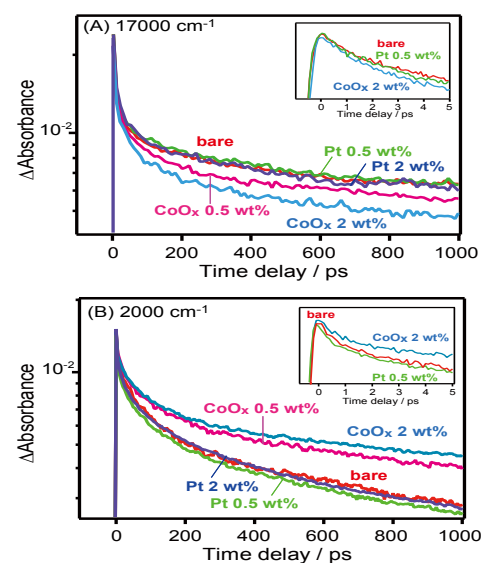


図 4. Pt あるいは CoO_x を担持した LaTiO_2N のピコ秒領域における正孔と電子の減衰過程

Cu(410)表面における分子の吸着状態と反応性

(阪大院・理) ○牧野 隆正, 岡田 美智雄

Adsorption states and reactivity of molecules on Cu(410)

(Osaka Univ.) ○Takamasa Makino, Michio Okada

【序】ステップやキンクのような固体表面の欠陥は、表面の反応性を大きく変化させるため、その特性を明らかにする事は、表面における反応を理解するために非常に重要である。しかし、どのような構造欠陥が、いかなる機構で反応性を決定しているかは未だよく分かっていない。今回、我々は格子欠陥を系統的に導入した Cu(410)表面にエチレン分子 (C_2H_4) ならびに一酸化炭素分子 (CO) を吸着し、その吸着状態と反応性を、赤外反射吸収分光 (IRAS) と昇温脱離法 (TPD) を用いて詳細に調べた。

【実験】試料の清浄化は、 Ne^+ イオンによるスパッタリングとアニーリングの繰り返しにより行った。IRAS に用いる赤外光は p-偏光で、試料から反射した赤外光は MCT (HgCdTe) 検出器で検出した。

【結果と考察】Cu(410)面に 96 K で CO を吸着させた時の TPD スペクトルを図 1 に示す。露出量が 5 L ($1 L = 1.33 \times 10^{-4} Pa \cdot s$) の時のピーク温度はそれぞれ 138 K (α_1)、170 K (α_2)、210 K (β) である。この TPD スペクトルから安定性の異なる 3 種類の吸着状態が存在していることが分かった。また脱離エネルギーの値から、 β ピークはステップエッジに吸着した CO に対応したものであることが分かった。

IRAS の結果を図 2 に示す。露出量が 0.1 L の時、 $2099 cm^{-1}$ に C-O 伸縮振動のピークが現れた。この波数域にピークが観測されたことから、CO はオントップサイトに吸着していることが分かった。そして露出量を増やしていくと 0.5 L で $2048 cm^{-1}$ に別のピークが出現し、露出量の増加に伴い低波数側へとシフトした。これはステップエッジに吸着した CO とテラスに吸着した CO の、双極子モーメントのカップリングによるものだと考えられる。以上のことから、 β

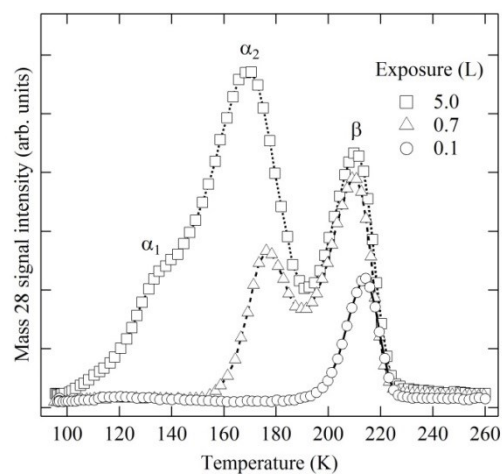


図 1: TPD スペクトル (CO)

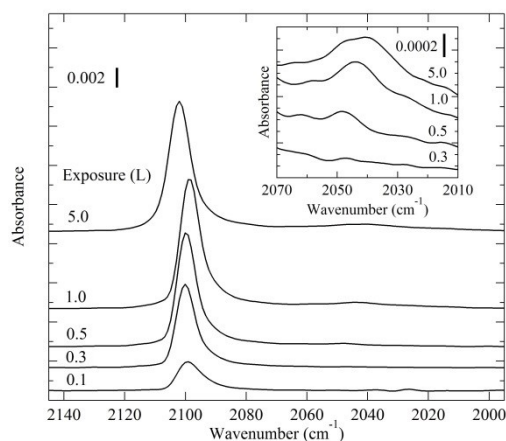


図 2: IRAS スペクトル (CO)

ピークはステップエッジの Cu 原子のオントップサイトに吸着した CO、 α ピークはテラスの Cu 原子のオントップサイトに吸着した CO に対応したものであることが分かった。

次に、Cu(410)面に 93 K で C₂H₄ を吸着させた時の TPD スペクトルを図 3 に示す。露出量が 5 L の時のピーク温度はそれぞれ 124 K (α_1)、154 K (α_2)、196 K (β) である。この TPD スペクトルから安定性の異なる 3 種類の吸着状態が存在していることが分かった。また脱離エネルギーの値から、 β ピークはステップエッジに吸着した C₂H₄ に対応したものであることが分かった。

IRAS の結果を図 4 に示す。0.5 L では 923 cm⁻¹、1290 cm⁻¹ および 1552 cm⁻¹ にそれぞれ CH₂ 面外変角振動、CH₂ 面内変角振動、C=C 伸縮振動に対応するピークが出現した。これら 3 種類の振動モードが観測されたことから、C₂H₄ は π 結合で吸着していることが分かった。C-C 伸縮振動に対応するピークは観測されなかった。以上のことから、 β ピークはステップエッジの Cu 原子に π 結合した C₂H₄、 α ピークはテラスの Cu 原子に π 結合した C₂H₄ に対応したものであることが分かった。

昇温時に CO は解離せず、C₂H₄ が脱水素化することを確認した。ステップの密度がより高い Cu(210)面では C₂H₄ の脱水素化反応は起こらないという報告がなされており [1]、ステップだけでなくテラスも反応性に重要だと考えられる。

当日は、エチレンと一酸化炭素の共吸着の系についても議論をする予定である。

【参考文献】

[1] D. Yamazaki, M. Okada, F.C. Franco Jr., T. Kasai, Surf. Sci. 605 (2011) 934.

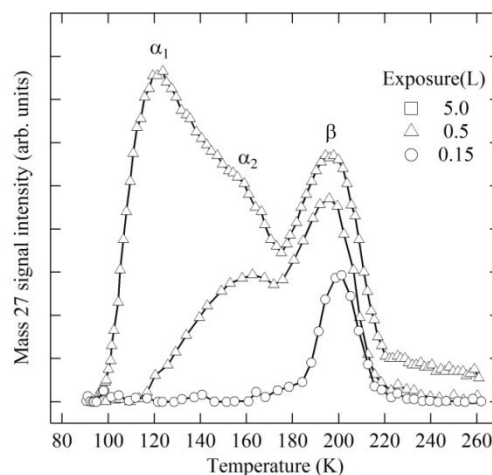


図 3: TPD スペクトル (C₂H₄)

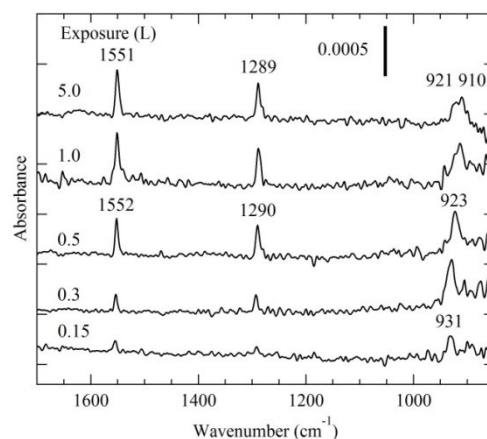


図 4: IRAS スペクトル (C₂H₄)

2B17

パーフルオロアルキル化合物のバルク物性を説明するモデルの 界面化学・分光学的考察

(京大化研¹, 群馬大院理工², 産総研幹細胞工研セ³)

○田中悠基¹, 下赤卓史¹, 森田康平², 園山正史², 高木俊之³, 金森敏幸³, 長谷川健¹

Surface chemistry and spectroscopic studies on a chemical model accounting for material characteristics of perfluoroalkyl compounds

(ICR, Kyoto Univ.¹, Gunma Univ.², AIST³)

○Yuki Tanaka¹, Takafumi Shimoaka¹, Kohei Morita², Masashi Sonoyama², Toshiyuki Takagi³,
Toshiyuki Kanamori³, Takeshi Hasegawa¹

【緒言】アルキル基の水素をすべてフッ素に置換したパーフルオロアルキル (Rf) 基は、単分子として大きな極性をもつにもかかわらず、疎水性・低誘電率を示す。このように、Rf 化合物は、その分子構造から予想される物性と、実際に現れる物性の間に、一見して矛盾がある。本研究グループは、これら現実の物性を合理的に説明する多層双極子アレー (Stratified Dipole-Arrays, SDA) モデルを提唱した^[1]。

Rf 鎖は、分子内のフッ素同士の間働く静電斥力により、平面ジグザグ構造ではなく、ねじれたらせん構造をとることが知られている (図 1)。このため、C-F 結合による電気双極子モーメントの方向も、分子鎖軸に沿って螺旋状に向くこととなり、分子内の双極子が打ち消されない。すなわち、単分子の Rf 基は親水性を示すことが予想される。ここで、Rf 化合物が多数存在する分子集合系を考えると、双極子相互作用により、階層的な双極子アレーを作って凝集することが予想される (図 2)。その結果、Rf 化合物の親水的な分子面が隠れ、凝集系の表面は、疎水性などの性質を示すことが考えられる。このように、Rf 化合物単分子としての性質と、分子集合系としての性質を区別することで、Rf 化合物のバルク物性を説明するモデルを、SDA モデルとよぶ。本発表では、このモデルの妥当性を、界面化学および分光学的な実験によって検証した。

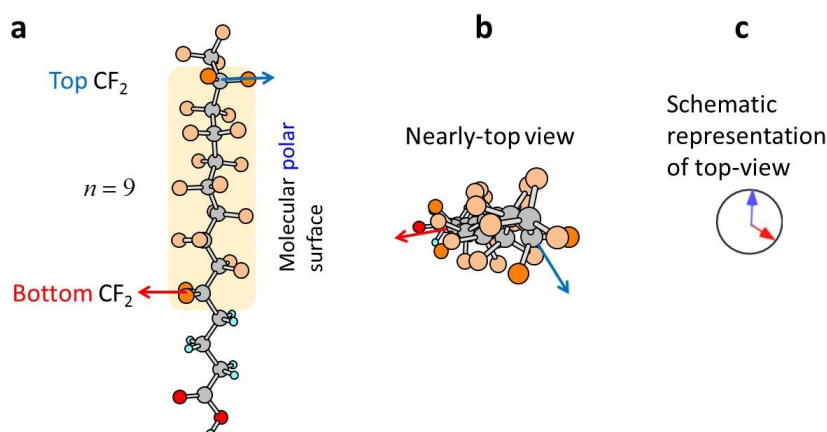


図 1. Rf 基のらせん構造を表した模式図^[1]. (a) 側面図, (b) ほぼ上面から見た図, (c) (b)を模式化した図.

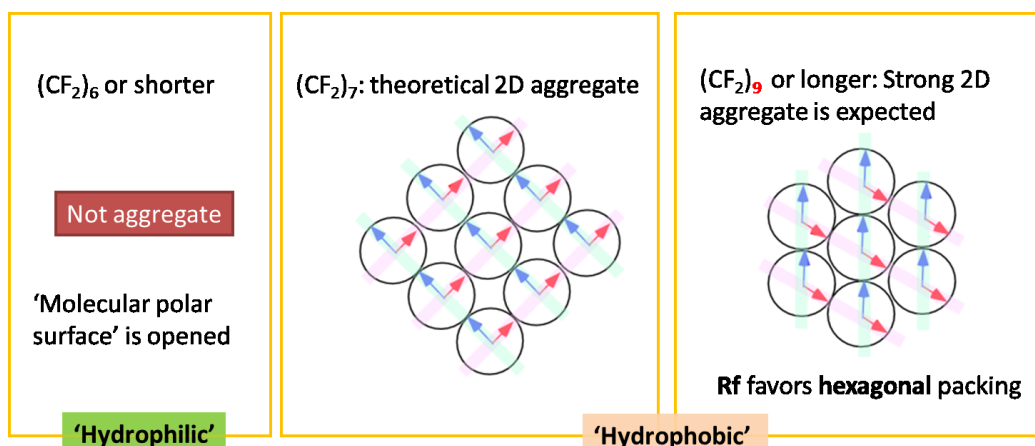


図 2. SDA モデルにより予想される Rf 基の凝集構造の模式図^[1].

【実験】 ミリスチン酸のアルキル基末端に、異なる長さ ($n = 3, 5, 7, 9$) を持つ Rf 基を導入した化合物 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{-COOH}$ を合成した ($n + m = 12$). この化合物のクロロホルム溶液を水面上に展開し、できた Langmuir 単分子 (L) 膜の表面圧-面積 ($\pi - A$) 等温曲線を、温度 15 °C で測定した. また、この単分子膜を金基板上に転写して、反射吸収法で赤外スペクトルを測定した. さらに、相転移に伴う、ねじれ角の変化の影響を調べるため、相転移温度 (19 °C) 以上の 25 °C における $\pi - A$ 曲線も測定した.

【結果と考察】 SDA モデルによると、温度 15 °C における $n = 9$ の化合物は、平面六方最密充填の凝集構造をとり、その中で分子が膜面に垂直に配向することが期待される. 一方、 $n = 3$ の化合物は自発的な凝集が起こらず、Rf 基が親水性を示すため、分子が水面に横倒しになる構造が期待される. 実際に $n = 9$ の $\pi - A$ 曲線では固体膜が観測され、 $n = 3$ ではガス状態からの表面圧の上昇を示した (図 3). また、 $n = 9$ の L 膜を Langmuir-Blodgett 法により、金基板上に転写し、赤外反射吸収スペクトルを測定したところ、分子が膜面に垂直に配向することが確認された. また、25 °C における $\pi - A$ 曲線の測定結果についても述べる.

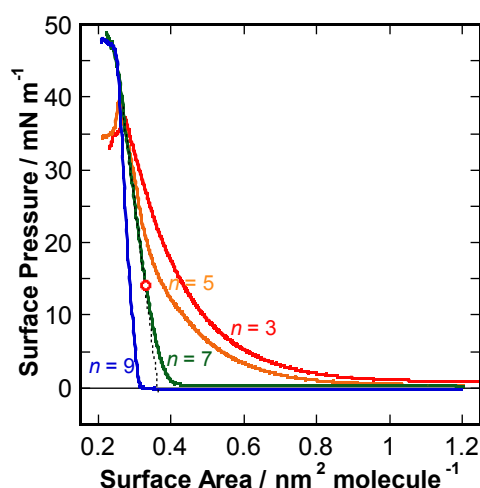


図 3. 15 °C における、 $n = 3, 5, 7$ および 9 の $\pi - A$ 曲線^[1].

【文献】 [1] T. Hasegawa et al. *ChemPlusChem* 79 (2014) in press.

クアテルチオフェン誘導体単分子膜における距離依存脱励起過程

(阪大院・理) ○村上吉成, 桐山貴旭, 斎藤理世, 上羽貴大, 山田剛司, 加藤浩之, 宗像利明

Excited electronic state dynamics and structure of oligothiophene self-assembled monolayer

(Osaka Univ.) ○Yoshinari Murakami, Yoshiaki Kiriyama, Riyo Saitoh, Takahiro Ueba, Takashi Yamada, Hiroyuki S. Kato and Toshiaki Munakata

【序】微小分子デバイスに関する基礎研究として、本研究では官能基を付加した自己組織化単分子膜(SAM)を作成し、その構造と電子状態ダイナミクスとの相関について調べた。アルカンチオールにクアテルチオフェン(4T)を導入した分子(化合物 1)の SAM は、Au(111)基板と Au-S の共有結合を形成し、アルキル鎖を介して 4T 部位が層状に並ぶ構造をとると考えられる(Fig.1)。このため、絶縁的であるアルキル鎖の長さを変えることで、4T 層と基板の距離を制御できること

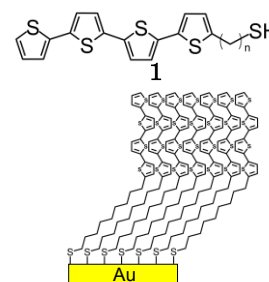


Fig.1 化合物 1 (n=9)からなる SAM

が期待される。本研究では、これまで進めてきた 4T を有する SAM の電子状態の解明に加え、赤外反射吸収分光(IRAS)を用いた測定を行い、アルキル鎖長が及ぼす SAM 構造の変化を実験的に確認した。その上で、時間分解 2 光子光電子(2PPE)分光で観測した励起電子の脱励起過程におけるアルキル鎖長依存性が、どのような機構に基づくかを、モデルを用いた定量解析によって検討した。

【実験】化合物 1 は大阪大学産業科学研究所安蘇研究室にて合成した。SAM は、超高真空チャンバー内で清浄化した Au(111)単結晶基板を、化合物 1(アルキル鎖長 $n = 3, 5, 7, 9, 13$)のジクロロメタン溶液に 20 時間以上浸漬して作成した。溶液から引き揚げた試料は、超音波洗浄によって余剰分子を取り除いたのち、超高真空チャンバー($< 5 \times 10^{-10}$ Torr)に導入した。2PPE の光源には、Ti:Sa レーザー(パルス幅 約 100 fs, 繰り返し周波数 76 MHz)の第 2 高調波(2ω ; 2.64~2.82 eV)と第 3 高調波(3ω ; 3.96~4.23 eV)を用いた。この励起光を超高真空チャンバー内の試料に集光し、表面垂直方向に放出された光電子を半球型電子エネルギー分析器(VG: 100AX, エネルギー分解能 20 meV)で検出した。紫外光電子分光(UPS)測定的光源には He I 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV)、電子エネルギー分析器は静電球形アナライザー(VG: CLAM4)を用いた。IRAS 測定は、JASCO FT-IR 6100 から赤外光を取り出して行った。取り出した赤外光を超高真空チャンバー内のサンプルに集光し、反射光を外部に別途備えた MCT 検出器(Kolmar Technologies: KMPV11-1-J1)で検出した。透過吸収測定では、CaF₂ 板の上に溶液を滴下、乾燥して得た試料を用いた。この膜内では、分子は特定の配向性を持たない。

【結果と考察】 $n = 9$ の化合物について、IRAS と赤外透過吸収測定の結果を Fig.2 に示す。4T の長軸方向に遷移双極子モーメントを持つ振動に由来するピークを赤、短軸方向を青、アルキル鎖由来を黒で示してある。無配向な試料の透過スペクトルに比べ、反射測定で得た SAM のスペ

クトルは赤で示したピークの強度が相対的に大きくなっており、SAM 中で 4T 部位は基板に対して立った構造をとると考えられる。他の鎖長の SAM の測定では、アルキル鎖に由来するピークの強度が鎖長とともに増加する一方で、4T 由来のピークの振動数や強度には変化が見られなかった。この結果は、どの鎖長でも SAM の構造は Fig.1 のようになっており、密度も変化しないことを示している。すなわち、鎖長の変化によって 4T 部位と基板の距離を制御できることが確認された。

占有準位と非占有準位は、それぞれ UPS と 2PPE の測定から明らかになっている。各アルキル鎖長の SAM の UPS スペクトルを Fig.3 に示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした始状態のエネルギーを示している。アルキル鎖長が変化しても占有準位のエネルギー位置は変化していない。以前の報告[1]と比較すると、フェルミ準位に近い4つのピークは形状が一致する (H0, H1 ピークは4T 分子の π 軌道由来の HOMO, HOMO-1 に帰属) ため、4T 部位の占有準位はアルキル鎖によって基板から分離していることがわかる。次に、アルキル鎖長が 9 の化合物での 2PPE 分光(励起光:2 ω 検出光:3 ω)のスペクトル(横軸は中間エネルギー)を Fig.4 に示す。2PPE スペクトルの励起波長依存性において、一定のエネルギーに観測されたピーク(L0)は、SAM の非占有準位であり。4T 分子の光学吸収(HOMO-LUMO 遷移)のピークが約 3 eV であることを考え合わせると、この非占有準位は 4T 部位の LUMO への遷移に起因した準位だと帰属できる。以上のように、4T 部位の電子準位はアルキル鎖に依存しないことが確認されている。

励起光 2 ω によって4T部位に HOMO-LUMO 遷移が生じた後の励起状態ダイナミクスは、2 ω と 3 ω の 2 パルスの時間差 Δt における時間分解 2PPE 測定で定量的に計測することができる。今回、アルキル鎖長の種類を増やし、鎖長(アルキル基の炭素数 n)に対する励起寿命 τ の変化をより詳しく測定した。まとめた結果を Fig.5 に示す。これに対し、アルキル層を電子準位の無いスペーサーとする 2つの脱励起モデル: (i)量子トンネリングモデル、(ii)励起状態遷移モデルを当てはめて検討し、それぞれ黒と緑の特性が得られた。発表では、それぞれのモデルの特徴と解析で得られたパラメータの正当性について考察し、脱励起の機構を議論する。

【参考文献】

[1] H. Fujimoto *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 4077

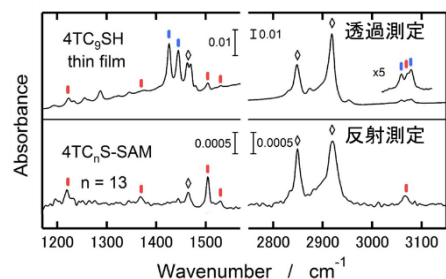


Fig.2 赤外透過吸収(上)と IRAS(下)スペクトル

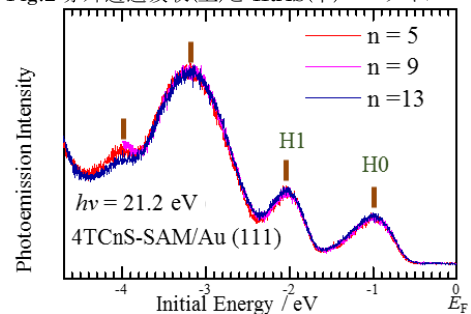


Fig.3 化合物 1 からなる SAM の UPS スペクトル

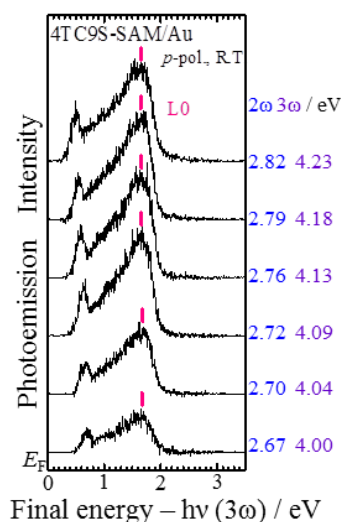


Fig.4 化合物 1(n=9)からなる SAM の 2PPE スペクトル。2 ω ,3 ω それぞれ一方のみでの 2PPE 成分は差し引いてある。横軸は、2 ω で励起した非占有準位由来のピークが一定の値をとるようにプロットしてある。

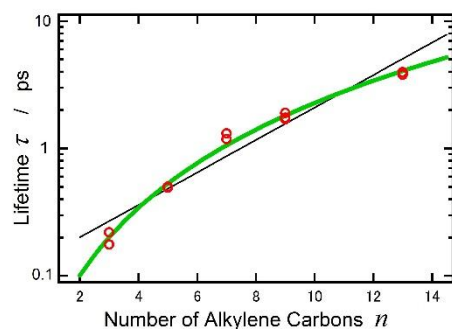


Fig.5 励起電子の寿命のアルキル鎖長依存性 赤い点は測定点、黒線は量子トンネルモデル、緑線は励起状態遷移モデルのフィッティングから得られる特性。

フタロシアニン薄膜のナノスケール構造と非占有電子状態

(阪大院理)○山田 剛司、河北 徳明、渡辺 悠、加藤 浩之、宗像 利明

The correlation between nanoscale superstructures and unoccupied electronic states of phthalocyanine ultrathin films

(Osaka Univ.) ○T. Yamada, N. Kawakita, Y. Watanabe, H. S. Kato, and T. Munakata

【序】 有機薄膜の電子状態は、分子の吸着状態や構造と密接な関係があり、両者を切り離して議論することはできない。本研究では 2 光子光電子(2PPE)分光と走査トンネル顕微鏡(STM)を併用し、グラファイト表面上に蒸着した金属フタロシアニン薄膜を対象として、電子状態と対応するナノスケール構造との相関を議論した。2PPE では、占有準位のみならず、非占有準位を非破壊・同時計測できる利点がある。本研究では、基板温度・分子蒸着量の制御や、フタロシアン中心金属の入れ替えにより、鏡像準位(Image potential State : IPS)や分子由来の非占有電子状態(LUMO+2)が構造変化を伴って変化することを捉えることができた。

【実験】 実験はすべて超高真空中(1×10^{-10} Torr 程度)で行った。2PPE の光源には波長可変・チタンサファイヤレーザー(パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz)の第 3 高調波(4.13 eV - 4.64 eV)を用いた。静電半球型電子エネルギー分析器(VG-R3000)を使用して放出光電子のエネルギー測定ならびに角度分解測定を行った。基板には高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用い、加熱・清浄化した後に使用した。2PPE における分子蒸着量は仕事関数の変化量から見積もっている[1,2]。

【結果と考察】 膜厚 0.5 ML 程度の鉛フタロシアニン(PbPc)薄膜を作成し、励起波長 4.33 eV において温度依存 2PPE 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。中間状態エネルギー $E_f + 3.0$ eV 付近には HOMO から LUMO+2 への共鳴励起が観測され、同 3.5~3.6 eV 付近には IPS が観測される[1]。IPS は基板のバンドギャップと鏡像ポテンシャルに支えられて形成される、量子化された表面非占有準位である。低温領域では HOPG 基板に由来する鏡像準位(IPS1, $E_f + 3.60$ eV)および、PbPc 単層膜に由来する鏡像準位(IPS2, $E_f + 3.50$ eV)が同時に観測されている。低温 STM 像では、格子定数約 1.4 nm の正方格子からなる超構造と、HOPG 基板が共存している様子が捉えられ、これは 2PPE において IPS1/IPS2 が同時に観測される事実とも整合している。さらに、Fig. 1 の 2PPE スペクトルでは、昇温とともに IPS ピークが高エネルギー側に一定の幅の裾(約 0.3 eV)をもって広がる様子が観測されている。

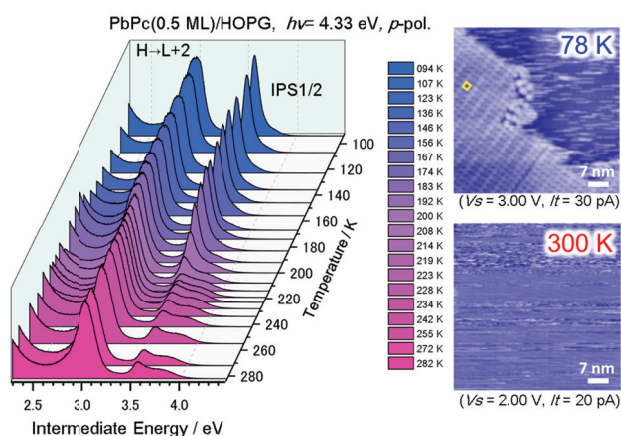


Fig. 1(左) PbPc(0.5 ML)/HOPG における基板温度依存 2PPE スペクトル。(右)同膜厚での STM 像の温度変化。低温(78 K)における黄色四角は PbPc 単位格子を表す。2PPE、STM とも、温度に対して可逆変化を取る。

IPS に励起された電子の振る舞いを空間的に理解するため、Fig.1 と同条件で作成した試料に対して角度分解 2PPE 測定を行った(Fig. 2)。低温において、HOPG 基板領域に存在する IPS1 は表面平行方向に自由電子的にふるまい、有効質量(m^*)がほぼ $1m_e$ 程度となる。一方、PbPc 膜上の IPS2 の有効質量は完全な 1ML 膜上にできた IPS の有効質量($m^* \sim 2m_e$) と近い値を取ることがわかった[2]。低温 STM 像からは、基板と単分子膜の領域がある程度の面積(\sim 数 100 nm)を維持しつつ、分離して存在していることがわかっていて、このため、角度分解 2PPE では、異なる曲率を持った分散曲線が分離して観測されたものと理解できる。

昇温に伴い、基板温度 200 K 前後を境として IPS2 の分散関係が明確に確認できなくなる。室温では基板の IPS1 の分散曲線が確認できるが、以下 2 点の特徴がある。①光電子放出角度 $\pm 15^\circ$ 内における分散曲線の内側領域にも光電子が検出される。これは表面上において、2 次元ガス状に分散している PbPc 分子の存在によって、IPS 電子の運動量が減少する方向に散乱されるためである。②散乱される IPS 電子のエネルギー値は一定の上限値を持つ。エネルギーの不安定化分を箱型粒子モデルで考察すると、概ね 1 nm より長い波長をもつ IPS 電子は安定に存在できないことがわかる。過去の報告においては、IPS が形成される領域の目安として、1 nm 以下の値が推定されている[3]。この値は本研究で得られた値と矛盾が無く、さらに STM で得られた格子定数約 1.4 nm と近い値を取っている。このように、IPS に励起された電子の散乱は分子の空間配置と対応しており、両者の相関が理解できる。2PPE ではマクロスケールで分光を行っているが、IPS を手掛かりにすることで STM では捉えきれない(例えば Fig.1、300 K における像)、ナノスケールの構造情報が得られたと考えることもできる。

続いて HOMO \rightarrow LUMO+2 の共鳴ピークに注目すると、低温測定時ではエネルギーの安定化(~ 0.15 eV 程度)が見られる。これは分子の凝集で分子間相互作用が働くようになり、エネルギー準位が安定化した結果である[1]。さらに、低温測定時には負の分散関係($m^* \sim -2m_e$)が得られている。HOMO の分散は観測されないため、負分散は純粋に LUMO+2 準位に由来するものである。低温でのみ分散が観測されるのは、分子の凝集に伴って最近接分子間距離が一律に定まり(約 1.4 nm)、分子由来の準位が非局在化したためである。 Γ 点付近では隣接分子と反結合的になる一方、ブリルアンゾーン端では結合的になるため、負分散を示すと考えられる。つまり、LUMO+2 は非占有 π 軌道であり、分子の両端で pz 軌道の位相が反転する配置を取る。また、LUMO+2 準位の有効質量は 1 層膜上の IPS2 と同程度の値を取る[2]。分子由来の軌道としては、 m^* はかなり小さな値を取っていることがわかる。分子間相互作用のみが原因であるとは考えにくく、基板を介した分子間相互作用の存在も考慮に入れる必要がある。

中心金属の鉛を銅に置き変えた銅フタロシアン(CuPc)を用いて一連の実験を行ったところ、Fig.1 で見られた IPS ピークのブロード化は起こらず、STM では基板と分子膜が完全に分離した像が観測された(被覆率 0.5 ML, 室温)。発表では CuPc の吸着構造と電子状態も参照しつつ比較・議論を行う予定である。

【参考文献】

- [1] R. Yamamoto, I. Yamamoto, M. Mikamori, T. Yamada, K. Miyakubo, T. Munakata, Surf. Sci. 605, 982 (2011).
- [2] R. Yamamoto, T. Yamada, M. Taguchi, K. Miyakubo, H. Kato, T. Munakata, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 9601 (2012).
- [3] R. Fischer, S. Schuppler, N. Fischer, Th. Fauster, W. Steinmann, Phys. Rev. Lett. 70, 645 (1993).

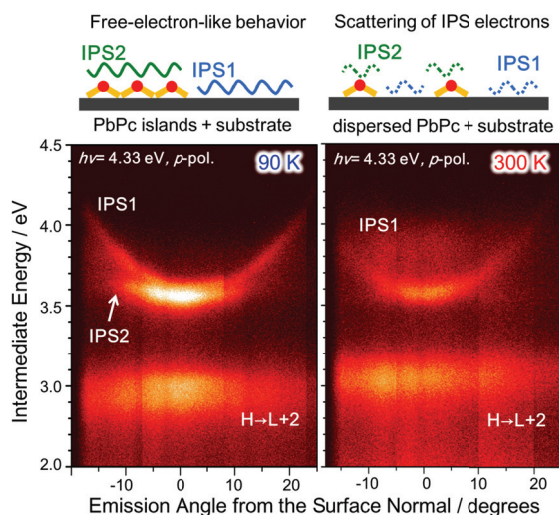


Fig. 2 PbPc (0.5 ML)/HOPG, (左)低温(90 K)および(右)室温(300 K)における角度分解 2PPE マッピング。(上)IPS 電子散乱の模式図。