

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (S)

研究期間：2005 ～ 2009

課題番号：17105001

研究課題名 (和文) 時空間マッピングによる固体表面反応機構の解明

研究課題名 (英文) Study on surface reactions by spatial and temporal mapping

研究代表者

松本 吉泰 (MATSUMOTO Yoshiyasu)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70181790

研究成果の概要 (和文)：本研究は、表面和周波発生顕微分光法を新たに開発し、これと走査型トンネル顕微鏡、計算科学シミュレーション、および時間分解第 2 高調波発生分光などの様々な手法を用いて、原子レベルから巨視的なレベルにわたる表面・界面現象を時間・空間領域でマッピングすることによりそのメカニズムの本質を解明しようとするものである。主な成果としては、酸化された銀表面での反応、チタニア単結晶表面上に形成した金ナノクラスターにおける光還元反応、有機半導体・絶縁体界面でのキャリア分布観察、アルカリ金属吸着種のコヒーレント振動励起メカニズム、金属表面上のナノメートル厚超薄膜での振動エネルギー伝搬機構の解明があげられる。

研究成果の概要 (英文)：The purpose of this study is to elucidate the mechanisms of various processes and phenomena at solid surfaces and interfaces by using various means including newly developed sum-frequency generation microscopy, scanning tunneling microscopy, theoretical simulations, and time-resolved second harmonic and sum-frequency generation spectroscopy. This study mainly focused on reactions at oxidized silver surfaces, photo-reduction at gold nanoclusters, carrier distributions at the interface between organic semiconductor and dielectrics, coherent surface phonon excitation at alkali metal adsorption systems, and vibrational energy transport in nanometer-thick layers on metal surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	28,500,000	8,550,000	37,050,000
2006 年度	23,600,000	7,080,000	30,680,000
2007 年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2008 年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2009 年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
総計	81,800,000	24,540,000	106,340,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面化学, 表面・界面物性, 非線形分光, 走査型トンネル顕微鏡, 超高速過程

1. 研究開始当初の背景

(1) 触媒に代表される固体表面反応は典型

的な不均一反応であり、物質輸送と活性サイトにおける反応とが結合し、反応に関与する

分子種の分布は空間的に不均一である場合が多い。したがって、反応を含む様々な表面・界面現象の機構を真に理解し制御するためには、時間領域での動的な測定と共に、反応が表面2次元平面でどのように時間発展するかを調べるのが本質的である。しかし、時間領域での測定にくらべて、空間的な不均一性に注目してこれを明らかにした研究はきわめて少なかった。

(2) 空間的な不均一性を測定するには、そのための方法論の開発が必要である。走査トンネル顕微鏡をはじめとして原子分解能を持つ微視的なプローブが多用されてはいたものの、吸着種を同定することは困難で、かつそのイメージ像を得るためには時間がかかり、時間分解能は一般にきわめて悪い。一方で、吸着種を同定することが可能な和周波発生振動分光などの表面・界面分光手段も開発されており、これはパルスレーザーを用いるためにピコ秒の時間分解能を有する。しかし、これを空間的な情報を共に得るための顕微分光に拡張することはほとんど行われていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、本研究グループが得意としてきた時間領域での表面現象のダイナミクス研究と共に、表面上の化学種の同定が可能で、その空間分布の時間発展を観察するための新たな方法として、表面和周波発生 (SFG) 顕微分光法を開発する。これに加えて温度可変走査型トンネル顕微鏡、計算科学シミュレーションなどを用い、原子レベルから巨視的なレベルにわたる表面・界面における反応を含む様々な現象を時間・空間領域でマッピングし、これらの表面・界面現象のメカニズムの本質を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

注目する空間領域、研究対象に最も有効な研究方法を用いて、以下の具体的な研究課題に取り組んだ。

- (1) 走査型トンネル顕微鏡による原子レベルでの表面反応の時間・空間発展の観察,
- (2) 表面反応の計算科学シミュレーションによる解析,
- (3) 和周波 (SFG) 顕微鏡の開発と表面・界面現象への応用,
- (4) サイズ選択した金ナノクラスターの担持と光化学,
- (5) 超短パルスによる表面コヒーレントフォノンの発生とその緩和,
- (6) 金属表面上のナノメートル厚超薄膜での振動エネルギーの伝搬

4. 研究成果

- (1) 原子レベルでの表面反応の時間・空間

発展の観察: Ag(110)表面を酸化すると Ag と O 原子が交互に直線上に並ぶ AgO 一次元鎖ができる。この表面を CO に暴露すると容易に CO の酸化反応が起きる。本研究では、走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察により、まず AgO 一次元鎖化合物の構造熱揺らぎを広い温度範囲で明らかにした。その上で、AgO 一次元鎖状化合物による CO 酸化反応の進行の様子を温度、AgO 鎖の被覆率の関数として詳細に観察した。その結果、低温で一次元鎖の構造揺らぎがほとんど無い場合は、CO 酸化は一次元鎖の鎖端からのみ進行するが、温度上昇に伴い構造が揺らぐと鎖端のみならず鎖の中間においても反応が進行するため反応が急速に加速されることを見いだした。

さらに、同表面での水の水素引き抜き反応に研究を発展させた。ここでは、温度可変走査型トンネル顕微鏡により、反応が表面でどのように空間的に進行するかを時分割でマッピングした。この場合は CO 酸化反応と異なり、図 1 に示すように反応が空間的に異方的に起きることを初めて見いだした。すなわち、図 1 (A)-(F) に示すように反応が爆発的に起きる反応フロントが出現し、これが津波のように表面上を伝播している。この反応フロントが通過した後は図 1 (I) のように表面構造は反応前と大きく変化する。このような反応フロントの出現とその伝播という一連の興味深い現象は、水クラスター形成による自己触媒機構による爆発的な非線形反応が反応をドライブしているというモデルで定性的に説明することができた。

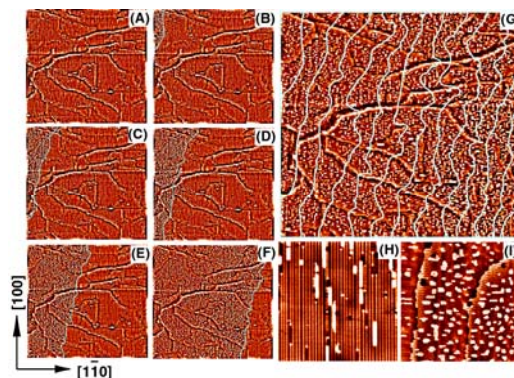


図 1. AgO/Ag(110)表面での水の非線形反応の時間・空間発展。(A)から(F)の順に水の露出量が増加。(G)はこれらの像を重ねたもの。波状の線が図の左から右に進行する反応フロントの時間発展を示している。(H)は反応誘導期、(I)は爆発的の反応が終了した後の表面構造。

(2) 表面反応の計算科学シミュレーション: 上記の実験により、低温では CO 酸化反応が AgO 鎖の末端から起きることが明らかになった。この原因を明らかにするために、AgO 鎖端の安定構造の第一原理計算を行い、これと STM 像のバイアス電圧依存性から、鎖

端は酸素原子から構成されていると推定した。さらに、第一原理計算から AgO セグメント間の鎖内、鎖間相互作用を求め、これらを用いたモンテカルロシミュレーションを行った。STM 観察では、温度上昇に伴い、AgO 鎖は鎖と直交する方向の運動が激しくなり、より短いフラグメントに解裂することがわかっている。そこで、ここで求めた相互作用をもとに鎖長分布の温度依存性をシミュレートした (図 2)。その結果、このシミュレーションによりほぼ定性的に観察結果を再現することができた。ただし、定量的な一致を見るためには、計算で求めた相互作用の大きさをすべて 1/3 程度に小さくする必要があった。これは、計算に用いた近似の粗さや DFT 計算の精度から考えて妥当であると考えられる。このようなシミュレーション結果から、AgO 鎖の熱運動、およびそれに伴う構造変化がもたらす CO 酸化反応促進メカニズムを理解することができた。

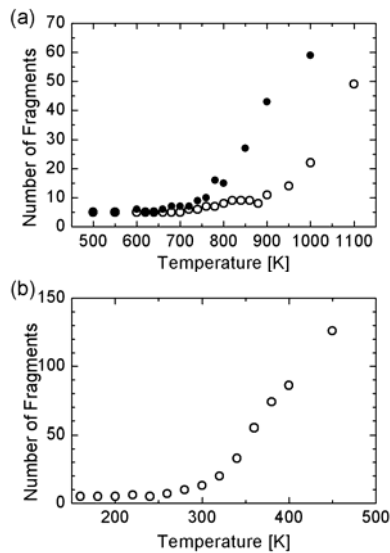


図 2. AgO 鎖長分布のモンテカルロシミュレーション。(a) DFT 計算により求めた AgO 鎖間の短距離相互作用のみ (●), 長距離相互作用も含めた (○) 場合。(b) 観察結果と最も良い一致を示した分布。短距離・長距離相互作用をすべて 1/3 にしてある。

(3) 和周波 (SFG) 顕微鏡の開発と表面・界面現象への応用:

①和周波顕微鏡の開発

表面反応を含む様々な表面現象の時空間発展を観察するための新たな手法として、SFG 顕微分光法を開発した。この方法は、遠視野撮像を基本とするので空間分解能は μm オーダーであるが、化学種の指紋領域である振動分光が可能であるため化学種やその吸着状態を同定し、高い時間分解能 (ピコ秒) でその分布の変化を追跡することができる。装置はピコ秒の Ti: sapphire レーザーとそ

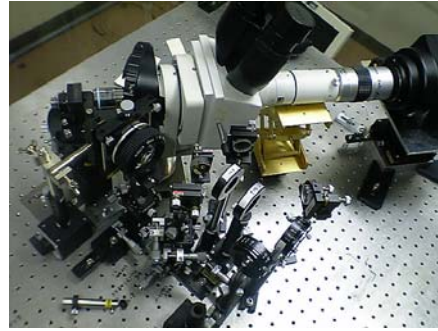


図 3. SFG 顕微鏡集光系のセットアップ

の再生増幅器を基本光源とし、この可視光パルスと光学パラメトリック増幅器・差周波発生器からの赤外パルスを光源とした。顕微鏡の光学系はサンプル表面のイメージを回折格子に一旦焦点を結び、このイメージからの和周波信号を対物レンズにより集光して結像するものとした (図 3 参照)。これを用いて Au(111) 表面上にマイクロコンタクトプリンティング法によってパターン化したチオール (2-mercaptomethyl-5-n-hexadecyl-thiophene) 単分子膜の SFG 像を CH 伸縮振動モードに着目して観測した。その結果、チオール分子の配列パターンをほぼ $5 \mu\text{m}$ 程度の分解能で観測できた。

②和周波顕微鏡の表面・界面現象への応用

有機半導体を用いた電子デバイスが近年注目されている。その動作原理を理解するた

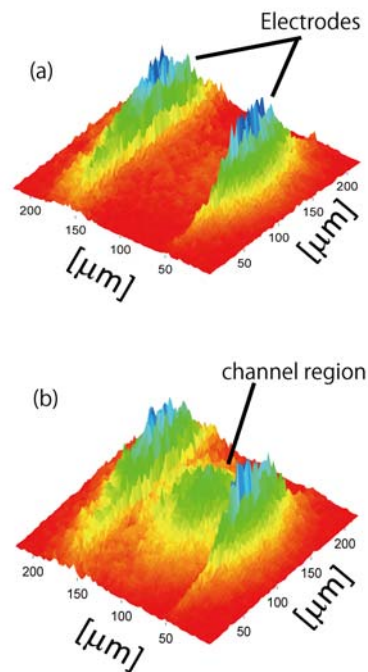


図 4. ペンタセン薄膜を用いた電界効果トランジスタのゲート電極界面における SFG 顕微鏡観察。(a) ゲート電圧オフ時、(b) ゲート電圧オン時。チャンネル領域に注入された電荷による著しい SFG 信号強度増強が見られる。

めには有機半導体内での電荷を担うキャリアの構造、デバイス内での分布、移動速度などを明らかにする必要がある。特に、有機電界効果トランジスタでは有機半導体とゲート電極界面に電荷が蓄積されるため、この界面における電荷分布に関する知見は重要であるが、このような埋もれた界面をプローブすることは困難であった。そこで本研究では、ペンタセンを用いた有機電界効果トランジスタにSFG顕微鏡観察を応用した。その結果、図4に示すようにゲート電圧をONにするとチャンネル領域に強いSFG信号増強が起きることをはじめて見いだした。これは、注入されたホールによる局所的な電場により和周波への変換過程が促進されることを意味している。この増強度からチャンネル領域における電荷分布を明らかにすることができた。現在、パルス状電圧の印加、短パルス光照射により電荷を生成するなどにより、界面での電荷分布の時間・空間発展観測に発展させている。

(4) チタニア表面での金ナノクラスター形成と光還元反応：チタニアなどの微粒子表面に担持された金ナノクラスターはバルクにはない触媒能を発現し、近年非常に注目されている。本研究では、金ナノクラスターをチタニア単結晶上で制御して形成し、そこでの光反応に関する知見を得ることを目指し

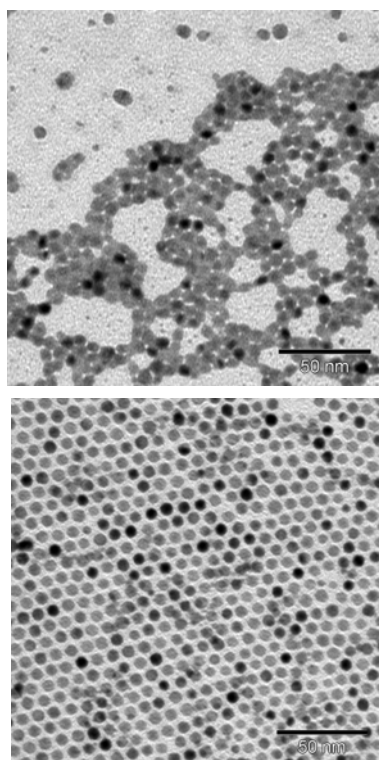


図5. サイズ選択したアルカンチオレート保護金ナノクラスターを酸素エッチングにより保護膜を除去した。上は反応熱により金ナノクラスターの融合が起きているが、試料冷却により均一なナノクラスターを配列することができる。

て研究した。Gel Permeation Chromatographyによりサイズ選択したアルカンチオレート保護金ナノクラスターをチタニア単結晶表面に担持し、酸素プラズマエッチングにより保護基を除去した。図5に示すように試料を冷却しないと反応熱により金ナノクラスターは融合するが、試料を冷却することにより融合を避け均質サイズ分布を持った金ナノクラスターを担持できた。

酸素エッチングの結果、金ナノクラスターには金酸化物(Au_2O_3)が生成されると同時に保護膜であるアルカンチオレート分子の炭素原子が金ナノクラスターに取り込まれることをX線光電子分光により明らかにした。この酸素エッチング処理をした金ナノクラスターに紫外光照射をしたところ、金ナノクラスターは非常に効率よく還元され、炭素原子が効率よく除去されることを見いだした。これは、金酸化物と炭素原子が光照射により反応し、 CO_2 や CO として脱離するためと考えられる。本研究グループは以前に銀単結晶表面で同様な光還元反応が進行することを報告したが、金ナノクラスターで同様なことが起きることは従来から知られていなかった。この方法は、金ナノクラスターの清浄化にも応用することができる。

(5) 超短パルスによる表面コヒーレントフォノンの発生とその緩和：

本研究のもう一つの目的であった時間領域での表面現象の観測としては、白金や銅などの単結晶表面に吸着したアルカリ金属における表面コヒーレントフォノン発生とその緩和の観測を行った。アルカリ金属吸着系は化学吸着の最も典型例として長らく研究されてきた。本研究グループは、フェムト秒パルスにより励起された吸着原子のコヒーレント振動をプローブ光の第2高調波発生強度の変動としてとらえることに成功してき

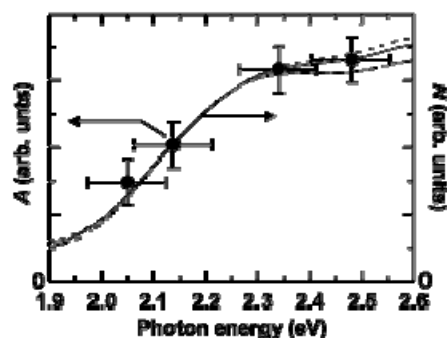


図6. Cu(111)表面に吸着したNaのコヒーレント振動振幅の励起光エネルギー依存性。曲線は銅の吸収スペクトルをもとに計算した表面近傍でのホットな電子の相対密度。

た。本研究では、主に K/Pt(111) と Na/Cu(111) に注目し、特に、後者においてコヒーレント振動発生メカニズムの解明を中心に研究を行った。この系においては 2.7 と 5.5 THz の二つのコヒーレント振動モードを検出した。共に Na 原子の表面法線方向の伸縮モードであるが、低周波のモードは下地の Cu の表面フォノンと強く結合したモードと帰属した。

5.5 THz の初期振動振幅が励起波長にどのように依存するかについて測定を行ったところ、図 6 に示すように初期振動振幅はバルクの銅の吸収スペクトルとほぼ同じ傾向の波長依存性を示し、表面に局在した電子状態間の遷移に基づく共鳴的な様子は見られなかった。したがって、この系においては銅の d バンドからフェルミ準位直上への遷移が重要な役割を果たしている。この遷移により d バンドの空孔生成、およびそれに伴うオーギュタイプ遷移による吸着種に局在化した電子状態(量子井戸状態)への空孔生成が Na 原子の法線方向のコヒーレント振動を引き起こし、これがコヒーレントフォノンを励起すると考えられる。

(6) 金属表面上のナノメートル厚超薄膜での振動エネルギーの伝搬: 表面反応では表面、およびその近傍のナノメートル領域での物質・エネルギー輸送が大きな役割を果たしており、物質の拡散と共に分子間振動エネルギーがどのように伝搬していくのかは重要である。しかし、バルク物質のような巨視的な領域に対してこのような微少な空間でのエネルギー輸送に関する研究はほとんど例がない。そこで、本研究では、Pt(111) 表面上に吸着した CO の単分子層上に水を約 10 層堆

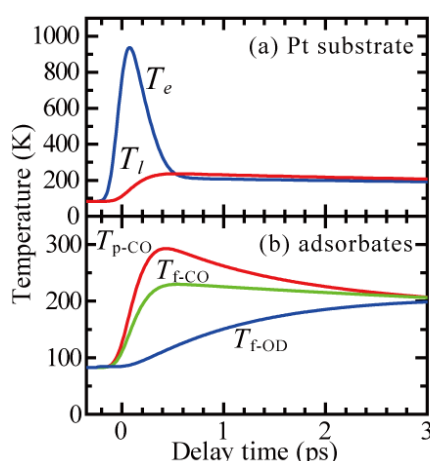


図 7. Pt(111) 表面上に形成した D₂O/CO 超薄膜において水分子層の真空側末端にある OD 基の分子間モードの温度(T_{F-CO})が金属表面からのエネルギー移動により上昇し 3 ps 程度で準定常状態になる。

積させた超薄膜における分子振動間振動のエネルギー輸送の問題を研究した。実験は、フェムト秒レーザーによる金属表面の電子状態励起を経由して CO の束縛回転・並進振動を励起し、そのエネルギー伝搬のダイナミクスを時間分解和周波発生分光により CO、および水分子の振動スペクトルの時間変化としてとらえた。その結果、分子間の低振動数モードは 3 ps 以内に表面から水層の真空側末端に伝搬されることが判明した。(図 7 参照)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① "Molecular structure and carrier distributions at semiconductor/dielectric interfaces in organic field-effect transistors studied with sum frequency generation microscopy", I. F. Nakai, M. Tachioka, A. Ugawa, T. Ueda, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 243304 (3pages) (2009). 査読有
- ② "Ultrafast Vibrational Energy Transfer in the Layers of D₂O and CO on Pt(111) Studied with Time-Resolved Sum-Frequency-Generation Spectroscopy", M. Nagao, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11712-11719 (2009). 査読有
- ③ "Structure and thermal fluctuation of one-dimensional AgO chains on Ag(110) surfaces studied with density functional theory and Monte Carlo simulations", I. Nakai, Y. Matsumoto, N. Takagi, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **129**, 154709 (8 pages) (2008). 査読有
- ④ "Explosive evolution of hydrogen abstraction of water on oxidized Ag(110) surfaces studied by scanning tunnelling microscopy", O. Nakagoe, N. Takagi, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 5274-5278 (2007). 査読有
- ⑤ "Electron-phonon coupling at an atomically defined interface: Na quantum well on Cu(111)", M. Fuyuki, K. Watanabe, D. Ino, H. Petek, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B*, **76**, 115427 (4 pages) (2007). 査読有
- ⑥ "Photochemistry and photo-induced ultrafast dynamics at metal surfaces", Y. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 842-865 (2007). 査読有
- ⑦ "Deposition and fabrication of alkanethiolate gold nanocluster films on TiO₂(110) and the effects of plasma etching ", T. Matsumoto, P. Nickut, T. Sawada, H. Tsunoyama, K. Watanabe, T. Tsukuda, K. Al-Shamery, and Y. Matsumoto, *Surf. Sci.* **601**, 5121-5126 (2007). 査読有
- ⑧ "Thermal and Photochemical Reactivity of Oxygen Atoms on Gold Nanocluster Surfaces",

T. Matsumoto, P. Nickut, H. Tsunoyama, K. Watanabe, T. Tsukuda, K. Al-Shamery, and Y. Matsumoto, *Surf. Sci.* **601**, 5226-5231 (2007). 査読有

⑨ "Coherent Surface Phonon Dynamics at K-covered Pt(111) Surfaces Investigated by Time-Resolved Second Harmonic Generation", M. Fuyuki, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B*, **74**, 195412 (6 pages) (2006). 査読有

⑩ "Mode selective excitation of coherent surface phonons on alkali-covered metal surfaces", K. Watanabe, N. Takagi and Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2697-2700 (2005). 査読有

[総説] (計 1 件)

① "Coherent Vibrations of Adsorbates Induced by Femtosecond Laser Excitation", Y. Matsumoto and K. Watanabe, *Chem. Rev.*, **106**, 4234-4260 (2006). 査読有

[学会発表] (計 48 件)

以下はすべて招待, あるいは依頼講演

① Y. Matsumoto, "Nonadiabatic coupling promoted by lateral vibrational modes of CO on Pt(111)", Symposium on "Physics and Chemistry of Coherently Controlled Quantum Systems", Inuyama (Japan), March 19, 2010.

② 松本吉泰, 「吸着種振動ダイナミクスを観測するための時間分解非線形分光」, 第 29 回表面科学会学術講演会, 東京, 2009 年 10 月 27 日.

③ Y. Matsumoto, M. Tachioka, I. F. Nakai, and K. Watanabe, "Spatial distributions of injected carriers at a buried interface in organic field-effect transistors studied with sum-frequency generation microscopy", Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009 "Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences", Hyogo (Japan), July 14, 2009.

④ Y. Matsumoto, "Impulsive excitation of coherent surface phonons at metal surfaces covered with alkali-metal atoms", India-Japan Joint Workshop Sponsored by DST-JSPS Frontiers in Spectroscopy and Theory, Kolkata (India), March 8, 2009.

⑤ Y. Mmatsumoto, "Excitation mechanism and decay dynamics of coherent phonons at metal surfaces adsorbed by alkali-metal atoms", The 6th Conference on Ultrafast Surface Dynamics, Kloster Banz (Germany), July 23, 2008.

⑥ 松本吉泰, 「超高速非線形分光による吸着種振動ダイナミクスの観測」, レーザー学会第 28 回年次大会, 名古屋, 2008 年 1 月 30 日.

⑦ Y. Mmatsumoto, "Ultrafast dynamics of coherent phonons at metal surfaces covered by alkali metals", DIET XI, Berlin (Germany), March 13, 2007.

⑧ Y. Mmatsumoto, "Coherent excitation and control of surface phonons", American Physical

Society March Meeting, Baltimore (USA), March 15, 2006.

⑨ K. Watanabe and Y. Mmatsumoto, "Coherent nuclear motions at alkali covered metal surfaces", 46th IUVESTA Workshop & 5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics, Abashiri (Japan), May 23, 2006.

⑩ Y. Matsumoto, "Thermal and Photochemical Reactivity of Oxygen Atoms on Gold Nanocluster Surfaces", The University of Tokyo International Symposium and The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces, Kashiwa (Japan), October 11, 2006.

[図書] (計 1 件)

① "Photoinduced coherent nuclear motion at surfaces: alkali overlayers on metals", Y. Matsumoto and K. Watanabe, in *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces*. Eds.: U. Bovensiepen, H. Petek, and M. Wolf (Wiley-VCH), (23 pages). 査読有

[その他]

松本吉泰, 日本化学会学術賞, 3 月 (2006).

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/molspec/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 吉泰 (MATSUMOTO Yoshiyasu)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 70181790

(2) 研究分担者

岡崎 進 (OKAZAKI Susumu)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70194339
高木 紀明 (TAKAGI Noriaki)
東京大学・大学院創成科学研究科・准教授
研究者番号: 50252416

渡邊 一也 (WATANABE Kazuya)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 30300718

中井 郁代 (NAKAI Ikuyo)
京都大学・大学院理学研究科・助教
(H19→H21)

研究者番号: 30446257
松本 健俊 (MATSUMOTO Taketoshi)
分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・助教

研究者番号: 20390643
(H17→H18)

(3) 研究協力者

上田 正 (UEDA Tadashi)
分子科学研究所・分子制御レーザー開発
研究センター・技術職員

(H17→H18)