

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655004

研究課題名（和文） 欠陥準位増強効果を用いた酸化物表面吸着分子の高感度分光

研究課題名（英文） High sensitivity spectroscopy of molecules adsorbed on oxide surfaces using enhancement effect of defect states

研究代表者

恩田 健 (ONDA KEN)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・特任准教授

研究者番号：60272712

研究成果の概要（和文）：

酸化物表面に吸着した分子の振動スペクトルを高感度で測定する手法の開発を目指して、様々な酸化物表面における吸着分子の振動和周波発生(VSFG)スペクトルの測定を行った。その結果TiO<sub>2</sub>単結晶表面において、大気中で1600 cm<sup>-1</sup>に位置するVSFG信号が通常のものに比べて3桁ほど強くなることを発見した。その起源を明らかにするために表面構造や吸着種を様々に変化させた測定を行い、その増強効果が表面吸着水と酸化物の欠陥準位との混合準位への共鳴によること示唆する結果を得た。

研究成果の概要（英文）：

Aiming at developing high sensitivity spectroscopy of molecules adsorbed on oxide surfaces, vibrational sum frequency generation (VSFG) spectra on various oxide surfaces were measured. We discovered extraordinary strong signal located at 1600 cm<sup>-1</sup>, which is three orders of magnitude stronger than ordinal signals, on a TiO<sub>2</sub> single crystal surface in air. In order to reveal the origin of this strong signal, we measured VSFG spectra of various molecules on various modified surfaces. The results implied that the enhancement effect is attributed to the resonance effect to the mixing state between surface water and defect states of the oxide surface

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：表面・界面、酸化物、表面分光、非線形分光

## 1. 研究開始当初の背景

酸化物は自然界に広く存在し、工業的にも様々な分野で利用されている。そのためその表面で起こる反応を知ることは、自然界での物質循環の理解や酸化物を用いた製品の性

能改善のために欠かせない。そのために酸化物表面吸着分子を感度良く、その場観測できる手段が強く求められている。また高速で起こる化学反応を観測するために、十分な時間分解能も必要とされる。このような目的を満

たす分析手段として、振動分光法があげられる。これは、分子の振動スペクトルがその構造や電荷を敏感に反映して変化することを利用した手法である。またこの方法は、純粋に光学的手段であるため、非接触で大気中や溶液中など埋没界面でも測定可能であり、また超短パルス光の利用によりピコ( $10^{-12}$ )秒の時間分解能での測定も可能となる。しかしながら、振動スペクトル測定のための赤外吸収分光やラマン分光は感度が低く、固体表面に微量に吸着した分子を観測することは通常は難しい。これまで金属のような導電性物質の表面では各種電磁気学的な増強効果や界面選択性が得られ、表面増強ラマン分光や反射赤外分光として広く利用されてきた。一方、絶縁体である酸化物表面ではこのような増強効果が望めないために有効な測定手段がほとんど無いのが現状である。このような状況の中で、振動和周波発生(VSFG)法は、唯一酸化物表面など絶縁体表面においても単分子層レベルの感度を持つ分光法として知られている。これは2次の非線形光学過程を利用した分光法で、その選択律から反転対称性がある物質あるいは溶液や気体のように明確な対称性が無い物質同士の界面におけるスペクトルを高感度で測定できる方法である。しかしながら、この方法を用いても表面に微量(1/10層以下)に存在する物質の検出は困難であるため、酸化物表面の分子を観測できる新しい分光手段が強く求められてきた。

## 2. 研究の目的

このような背景の中、我々は大気中で二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )ルチル単結晶表面の VSFG スペクトル測定を行い、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に、他の VSFG 信号に比べ 1000 倍以上強い信号があることを確認した。さらにその波数並びに結晶の面内回転依存性、近赤外 SHG スペクトル測定などから、この信号が表面単分子層水分子の電子状態と酸化物の欠陥準位との共鳴により増強されたものである可能性を示した。そこで本研究ではこの信号の起源を明らかにし、汎用的な酸化物表面分光手段として利用可能かどうかを検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

測定に必要な VSFG 分光装置は既存のものを利用する。装置の概略としては、狭帯域のピコ秒レーザーを光源とし、中赤外光を光パラメトリック増幅(OPA)および差周波発生(DFG)により発生させる。これにより、VSFG スペクトル測定のための波長固定光として  $800\text{ nm}$ 、波長可変赤外光として  $1000 - 3700\text{ cm}^{-1}$  を得る。また、これらのパルスのエネルギー幅は  $10\text{ cm}^{-1}$ 、時間幅が  $3\text{ ps}$  である。試

料表面で発生した SFG 光は、干渉フィルター、分光器を通し、光電子増倍管で検出した。スペクトル測定時には、OPA、DFG および分光器の同期を取って掃引を行う。さらに光源の一部を利用し、 $400\text{ nm}$  の励起光を発生させ、時間差を置いて試料に照射することにより時間分解測定も可能となっている。

本研究の目的を達成するためには、表面状態、雰囲気など様々に条件を変えた VSFG 測定が必要となる。そこでまず簡易に試料表面の制御、雰囲気の制御を行うため、グローブボックスを利用した試料調整を試みた。さらにより規定された表面調整のための光学測定用超高真空槽の製作も行った。

## 4. 研究成果

機能性酸化物の代表として二酸化チタン単結晶の VSFG 測定を集中的に行った。二酸化チタンは、紫外光照射により有機物の分解や超親水性を起こすことが知られている。このような機能と表面吸着種との関係を探ることも目的である。図1は市販の二酸化チタンルチル単結晶  $\text{TiO}_2(110)$  表面を大気中で測定した VSFG スペクトルである。 $1600\text{ cm}^{-1}$ に強く線幅の細いバンドの他、 $2900\text{ cm}^{-1}$ 付近と、 $3300\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなバンドが観測された。波数から後者のバンドはそれぞれ大気中で自然に吸着した炭化水素の CH 伸縮振動、水の OH 伸縮振動と帰属される。一方、 $1600\text{ cm}^{-1}$ の鋭いバンドは、波数からは水の変角振動と考えられるが、強度が他のバンドと比べて 1000 倍程度あり、線幅も非常に狭い。このことは、このバンドが何らかの増強効果を受けていることを示している。

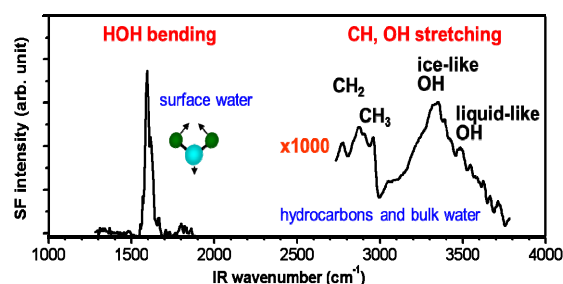


図1. 二酸化チタンルチル単結晶  $\text{TiO}_2(110)$  表面の大気中で測定した VSFG スペクトル

このこと確認するために、このバンド強度の面内回転異方的性を測定した。 $\text{TiO}_2(110)$  表面は、ブリッジ酸素の列と、Ti イオンの列が交互に並んでいる。この結晶を回転しながら VSFG スペクトルを測定したところ、これらの列に対して  $45^\circ$  の方向でのみ 1000 倍の強度が得られ、 $0^\circ$ 、 $90^\circ$  では通常のコピーと同等の強度であった(図2)。

この結果が、研磨などによる表面のマクロな構造でないことを示すため、AFMを用いて

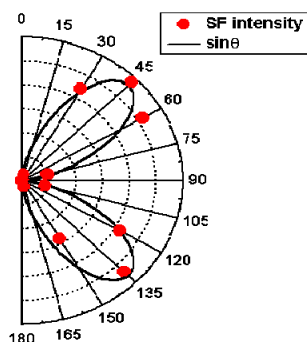


図 2. 1600  $\text{cm}^{-1}$ バンドの面内回転異方的性。ブリッジ酸素の列方向を90度とした。

表面のモルフォロジーを確認したところ、通常の原子層ステップや欠陥のみが観測され、45度方向にオーダーした構造は確認できなかった。このことは、分子レベルでの何らかのオーダーが存在することを示している。

一般的に VSG が増強過程として知られているのは、赤外光の振動準位への共鳴と、和周波の電子準位への2重共鳴効果である。通常の VSG 信号は振動準位のみへの共鳴によりピーク構造を形成するが、同時に電子準位への共鳴がある場合、信号は強く増強される。そのため振動準位と電子準位両方の共鳴によりこの増強効果が起こる可能性を検討した。その確認のために、VSG 信号の波長の半分の光子エネルギー(倍の波長)の光を用いて、電子状態のみに共鳴する第2高調波発生スペクトルを測定した。その結果、ブロードながら面内回転に強く依存する信号を得ることに成功した。この結果は、予想通り電子状態への共鳴が1600  $\text{cm}^{-1}$ バンド増強の原因であることを示している。またこの共鳴電子準位の候補としては、このエネルギーに数多く存在する二酸化チタンの欠陥準位が挙げられる。

一方、振動準位への共鳴周波数1600  $\text{cm}^{-1}$ は、文献にある超高真空中の HREELS スペクトルとの比較から表面第1層に吸着した水分子の変角振動と帰属される。これは水分子が二酸化チタンの表面の Ti イオンと強く相互作用するため、第1層の水が、2層目以降の水分子と水素結合ネットワークを形成せず、孤立状態の水の変角振動と近いエネルギーと取るためである。なお2層目以降は水素結合のため1640  $\text{cm}^{-1}$ へシフトするため明確に区別できる。

以上の結果から、1600  $\text{cm}^{-1}$ のピークは、表面吸着第1層の水の変角振動と帰属され、その増強効果は振動準位と電子準位の2重共

鳴効果によるものと考えられる。またその電子状態は水の電子準位と酸化物の欠陥準位との混成軌道的なものが予想される。

さらに光触媒機能とこれらのピークの関係を調べるために紫外光照射後のスペクトルと変化を観測した。ここでは低圧水銀灯254 nmの連続光を15分間照射した。また同時に超親水性発現の確認のため接触角の測定も行った。その結果、紫外光照射後に接触角がほぼゼロになったことから、この間結晶表面においても超親水性が発現していることが確認できた。さらに CH 伸縮振動に帰属される2900  $\text{cm}^{-1}$ 付近のバンドが消失することが確認され、これは表面に吸着した炭化水素が分解していることを示している。一方、3300  $\text{cm}^{-1}$ の OH 伸縮のバンドは紫外光照射によってより強くなった。これは超親水性により水の吸着量が増加したことを示している。またこれらの変化は紫外光照射後30分後では、照射直後と同じであり、数時間後に元に戻ることも確認された。これらの結果は、二酸化チタンの光触媒反応で知られている現象と良い一致を示し、この表面における光触媒反応の観測に VSG 測定が有効であることが示された。

しかし、同様に1600  $\text{cm}^{-1}$ のバンドの紫外光照射後の変化を測定したところ、図3のように強度に全く変化が見られないことが分かった。この結果の解釈は難しいが、このバンドが光触媒過程とは直接関係ない表面吸着種の信号であることが示唆される。

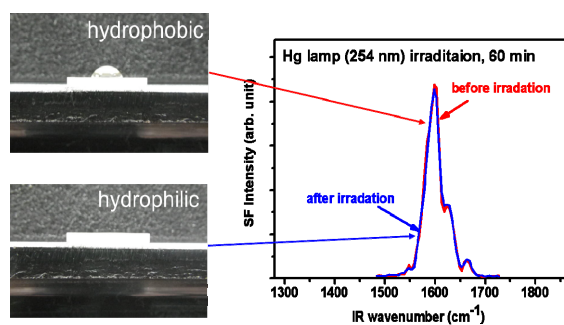


図 3. 1600  $\text{cm}^{-1}$ バンドと接触角の関係

次に、欠陥準位による共鳴効果の更なる確認のため、表面構造の改質、表面吸着種の交換により、スペクトルがどう変化するかを確認した。まず、大気中で900°C、30分程度加熱し、酸素欠陥を減らした表面を製作し、1600  $\text{cm}^{-1}$ バンドを観測した。その結果、バンド強度が大幅に減り、また面内回転異方性が消失することが判明した。このことは酸素欠陥準位がこのバンドの強度に関与していることを示している。

表面構造のより精密な制御のためにグローブボックスを利用した方法も試みた。まず、



アルゴン雰囲気下で結晶を 200°C 以上に加熱し、表面吸着水を取り除いた後、自作の赤外窓付きガスセル納め、VSFG 装置へ移動してスペクトルを測定ができるシステムを作製した。さらにそのセル内の溶液溜めに液体を入れることにより、測定中の雰囲気制御できるようにもした。このシステムを用いて、重水(D<sub>2</sub>O)雰囲気下、メタノール雰囲気下での VSFG スペクトル測定を行った。しかしながら、これらの置換により、1600 cm<sup>-1</sup> のピークの大きな変化は観測されなかった。この結果は、表面第 1 層吸着水が表面に強固に吸着しており、大気中での穏和な条件下では容易に置換できないためと考えられる。

そこで、より精密に表面構造、吸着種を制御するために VSFG 測定用超高真空槽の製作(図 4)にも取りかかった。この真空槽は赤外透過可能な CaF<sub>2</sub> 窓を備え、レーザー光の導入、検出を容易にするためコンパクトな本体サイズ(25cm x 25cm 程度)での設計を行った。サンプルホルダーは 100-1000 K まで温度可変であり、昇温脱離スペクトルも測定可能である。また多くのビューポートを備え、スパッタやアニールにも対応している。本研究期間に設計、製作を行い、真空槽本体はほぼ完成したが時間的、予算的制約のため実際の超高真空中で VSFG 測定までは至らなかった。



図 4. 製作した VSFG 測定用超高真空槽

今後は、新たな予算獲得を行い、超高真空中での規定された酸化物表面の作製、VSFG スペクトル測定を行い、今回発見した欠陥準位増強 VSFG スペクトルの詳細な起源、および、他の酸化物への応用の可能性を探る予定である。

##### 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 9 件)

- ① Naoto Fukazawa, Minoru Shimizu, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takaaki Hiramatsu, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Ken Onda, "Charge and structural dynamics in photoinduced phase transition of (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> examined by picosecond time-resolved vibrational spectroscopy" *J. Phys. Chem. C*, (査読有) 116, 5892-5899 (2012).
- ② Yoshitaka Matsubara, Tatsushi Yoshida, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda, "Photoinduced Ionic to Neutral Phase Transition in TTF-CA Studied by Time-resolved Infrared Vibrational Spectroscopy" *Acta Physica Polonica A*, (査読有) 121, 340-342 (2012).
- ③ K. Fukumoto, S. Koshihara, N. Fukazawa, T. Ishikawa, H. Yamamoto, R. Kato, and K. Onda, "Photo-induced Structural Changes at a Surface of Organic Single Crystals Observed by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy" *Acta Physica Polonica A*, (査読有) 121, 313-315 (2012).
- ④ Yoshitaka Matsubara, Yoichi Okimoto, Tatsushi Yoshida, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda, "Photoinduced Neutral-to-Ionic Phase Transition in Tetrathiafulvalene-p-Chloranil Studied by Time-resolved Vibrational Spectroscopy", *J. Phys. Soc. Jpn*, (査読有) 80, 124711-1 - -5 (2011).
- ⑤ Mina Han, Yasuo Norikane, Ken Onda, Yoko Matsuzawa, Masaru Yoshida, and Masahiko Hara, "Light-driven modulation of fluorescence color from azobenzene derivatives containing electron-donating and electron-withdrawing groups", *New J. Chem.* (査読有) 34, 2892-2896 (2010).
- ⑥ K. Onda, M. Shimizu, F. Sakaguchi, S. Ogiwara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, and G. Saito, "Ultrafast and large reflectivity change by ultraviolet excitation of the metallic phase in the organic conductor (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>", *Physica B*, (査読有) 405, S350 (2010).
- ⑦ Y. Okimoto, T. Miyata, M. S. Endo, M. Kurashima, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, M. Lorenc, E. Collet, H. Cailleau, and T. Arima, "Ultrafast Spectral Weight Transfer in RBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> (R=Sm, Gd, and Tb): A Role of Electronic Correlation in Photoinduced Phase Transition", *Phys. Rev. B*, (査読有) 84,

121102 (2011).

⑧Y. Okimoto, M. Kurashima, K. Seko, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, T. Kyomen, and M. Itoh, "Acceleration of domain wall movement by photoirradiation in perovskite-type cobaltite", *Phys. Rev. B*, (査読有) 83, 161101(R) (2011).

⑨Ken Onda, Sho Ogihara, Jiro Itatani, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shinya Koshihara, Xiangfeng Shao, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, and Gunzi Saito, "Photoinduced Dynamics of a Quasi-1D Organic Conductor over a Range from 10 fs to 100 ps", *Ultrafast Phenomena XVII*, (査読有) Oxford University Press, New York, pp188-190 (2011).

[学会発表] (計5件)

①恩田 健、「非線形分光法を用いた酸化物表面吸着種の反応ダイナミクス」第72回表面科学研究会「和周波発生分光法による表面・界面計測」(招待講演)、2012年3月19日、東京理科大、東京都

②恩田 健、「非線形振動分光法の光触媒、有機電子デバイスへの応用」第5回SFG研究会(招待講演)、2012年3月10日、東北大学、宮城県

③恩田健、「ピコ秒VSFG法による単結晶二酸化チタン表面の大気中での観測」表面・界面スペクトロスコープ2010、2010年12月4日、つくば市 筑波山京成ホテル

④K. Onda 「Dynamics in air of monolayer water on a single crystal TiO<sub>2</sub>(110) surface using picosecond VSFG spectroscopy」平成22年度日本分光学会年次講演、2010年11月18日、京都市 京都大学

⑤K. Onda 「Dynamics of Monolayer Water on a Single Crystalline TiO<sub>2</sub> Surface in Air by VSFG Spectroscopy」7th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics、2010年8月26日、クロアチア Brijuni Islands

[その他]

ホームページ等

<http://www.cms.titech.ac.jp/~koshihara/member/onda/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

恩田 健 (ONDA KEN)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
特任准教授

研究者番号：60272712