ある。Fig. 4 と同様な実験をこのようなアレンジのもとで行うと、400 ns 程度以内に完了する何らかの $\frac{\Delta R}{R}$ 変化が観測された。現状では、電荷注入による測定系への詳細な影響について未検討の段階であり、電荷注入によって二重層充電過程のみを完全に補償できるかどうかについては十分議論をしていく必要があるが、1 マイクロ秒以内におこる酸化物層形成過程を観測できることが分かった。今後緻密な実験と更なる工夫が必要ではあるが、このような手法を用いることで反射率測定による高速応答の計測が行える可能性が見えてきた。

4 おわりに

電位ステップ法による表面反射率測定により、サブマイクロ秒から数ミリ秒に至る領域で起こる白金表面での反応を追跡した例を述べた。界面現象鋭敏なこの手法は近年の周辺機器の目覚ましい発展もあり、界面での反応追跡手段として益々期待される。今後より正確に、手軽に時間分解測定を行えるようになり、この分野が更に発展することを期待したい。筆者は、はじめに述べた反射率測定法の3つの利点をなるべく損なわずに高速測定を行う方法を提案していきたいと考えている。

謝 辞

本稿で紹介した筆者らの研究は、客員研究員として在籍した Case Western Reserve 大学において、Daniel A. Scherson 教授の指導のもとで行った研究である。Scherson 教授をはじめ、関係諸氏に深く御礼を申し上げる。また本稿の執筆にあたり、産業技術総合研究所、城間 純氏にいろいろとご助言等を頂いた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) F. Kusu and K. Takamura, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*,

53, 361 (1985).

- 2) I. Fromondi, A. L. Cudero, J. Feliu, and D. A. Scherson, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, E9 (2005).
- 3) F. V. Molina and R. Parsons, *J. Chim. Phys.*, **88**, 1339 (1991).
- 4) S. Nakabayashi, I. Yagi, N. Sugiyama, K. Tamura, and K. Uosaki, *Surface Science*, **386**, 82 (1997).
- 5) F. Kusu, *Electrochemistry*, **69**, 884 (2001).
- 6) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc., p. 684 (2001).
- 7) *ibid.*, p. 14.
- 8) R. S. Robinson, C. W. McCurdy, and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **54**, 2356 (1982).
- 9) I. Fromondi, P. Shi, A. Mineshige, and D. A. Scherson, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 36 (2005).
- 10) R. Adzic, B. Cahan, and E. Yeager, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1780 (1973).
- 11) T. Sagara, *Electrochemistry*, **69**, 289 (2001).
- 12) T. Sagara, N. Kato, and N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1205 (2002).
- 13) R. S. Robinson and R. L. McCreery, *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 61 (1985).

●著者プロフィール

氏名：嶺重 温 Atsushi MINESHIGE
 所属：兵庫県立大学大学院工学研究科
 (〒671-2280 姫路市書写2167)
 役職：助手
 趣味：ジャズピアノ

2 時間分解 STM による 固気界面反応の観察

大西 洋

1 はじめに

固体触媒の上でおこる化学変化は表面の原子スケール構造に敏感である。触媒がもつ物質変換機能を理解するためには、触媒表面の「どこで」「どのような反応が」「どういう順序で」発生するかを知らねばならない。このような計測が走査トンネル顕微鏡 (STM) の発展によってようやく現実のものとなりつつある。

STMは鋭い探針で試料表面を走査し、探針と試料の間に流れるトンネル電流を利用して凹凸像を計測する顕微鏡である¹⁾。平坦な固体表面 (たとえば研磨した単結晶片) を真空

中で観察するのであれば、表面を構成する原子ひとつひとつ、あるいは、吸着した分子ひとつひとつを楽々と解像する。電気化学STMを使って固液界面に吸着した分子をすばらしい分解能で観察できることは、本誌読者のみなさまがよくご承知のとおりである。

しかし、固気界面でおきる化学反応を、顕微鏡がもつ高い空間分解能を維持して、しかも時間分解観察することは、必ずしもたやすくはない。界面を加熱して反応を起こそうとすると、熱膨張によって画像観察そのものが難しくなる²⁾。加熱せずに化学変化をスタートさせるには (1) 気相成分を変

化させて吸着種の応答を顕微鏡観察する（圧力ジャンプ法）か（2）光励起への応答をみる可以考虑。本稿では、二酸化チタンに吸着したカルボン酸アニオンを例にとって、これら二つのアプローチの成功例を紹介する。

2 静的な表面構造

2.1 ルチル (110) 面の構造

光学材料として旺盛な需要があるルチル型二酸化チタンは良質の単結晶が国内で育成販売されている。(110)面はルチルのもっとも安定な結晶面であり、表面科学による研究がもっとも盛んな金属酸化物の単結晶面である³⁾。

真空中で(110)面を作製するにはアルゴンイオンビームを結晶に照射して付着した不純物を削り取る。イオンビームによって結晶表面も削られ、チタン原子より軽い酸素原子が優先的に除かれるので酸素不足となる。この結晶を900 Kに真空加熱して、バルクから表面に酸素を拡散させてO/Ti組成比を回復しつつ結晶化させる。こうして作製した表面はFig. 1 (a)の構造をとる。最表面を構成するチタン原子は同一平面にあり、半数が5配位、残り半数は6配位となる。酸素原子は四半数が2配位、残りが3配位である。2配位の酸素原子は2個の6配位チタンを橋掛けしているためブリッジ酸素と呼ばれる。真空加熱した表面のブリッジ酸素原子は5%程度欠損している。この表面のSTM画像をFig. 1 (b)に示す。STMは探針-表面間の電子トンネル確率が大きい部分を凸部と認識する顕微鏡である。ゆえに試料に正電圧を加えて計測した画像(b)ではTi3d空準位が局在する5配位チタン原子が凸部（明るい点像）として観察される⁴⁾。

HF溶液で洗浄して不純物を取り除いたルチル結晶を大気中で焼成すると格子単位高さのステップとテラスからなる表面が得られる⁵⁾。大気中焼成した表面のテラス部分を観察したAFM像は、真空中で作製した表面のSTM像ほど平坦でない。真空中で作製した原子レベル平坦面をアルカリ性水溶液に浸漬すると溶解の痕跡が認められるが⁶⁾、HF洗浄後大気中焼成した表面では認められない⁵⁾。これまで真空中に限られてきた清浄表面作製を大気中で可能にする意義は大きいので、二つの作製法で得られる表面の違いを明らかにするなど今後の発展が期待される。

2.2 カルボン酸アニオンの吸着構造

真空中で作製した(110)面を室温でカルボン酸(RCOOH)蒸気に曝すと、カルボン酸アニオン(RCOO⁻)とプロトンが化学吸着する。2座配位子であるRCOO⁻は5配位チタン原子2個に橋かけ吸着し(Fig. 2 (a))、分子面は

Fig. 1 ルチル (110) 面の構造 各表面原子の配位数を (a) に図示した。走査トンネル顕微鏡で観察した定電流画像（探針-試料間のトンネル電流が一定となる探針高さをプロットした画像）を (b) に示す。探針高さが高い（低い）部分を白く（黒く）表示している。画像サイズ：5 × 5 nm²、試料バイアス電圧：+1.8 V。

Fig. 2 TiO₂ (110) 面に吸着したカルボン酸アニオン (a) : 吸着ギ酸アニオンの分子構造. (b) : カルボン酸アニオン単分子層の分子配列. ギ酸アニオンと酢酸アニオンの混合吸着層を例に示した。解離吸着によって生じる表面水酸基は図示していない。(c) : 酢酸アニオン単分子層のSTM像（画像サイズ：12 × 12 nm²、試料バイアス電圧：+1.6 V）。

結晶の [001] 方位に平行となる (Fig. 2 (b))。すべての5配位チタン原子が占有されるまで解離吸着が進行して長距離秩序をもったRCOO単分子層が自発的に生成する。Fig. 2 (c)に酢酸アニオン単分子層のSTM像を示す。このような吸着はR=H⁷⁾, CH₃, CF₃⁸⁾, C(CH₃)₃⁹⁾, C≡CH¹⁰⁾, C₆H₅¹¹⁾で確認され、ギ酸アニオンについては光電子回折¹²⁾によって原子間距離がFig. 2 (a)のように決定されている。COOH基をもった色素も単結晶面に吸着し、フルオレセイン¹³⁾とRu錯体(N3)¹⁴⁾について、ひとつひとつの吸着色素分子を解像したSTM画像が撮られている。

3 圧力ジャンプ法による二分子反応中間体の検出

吸着分子と気相分子との化学反応は、触媒や製膜など工業プロセスや、エアロゾル表面での大気化学反応などで重要な役割を果たしている。気相分子が関与することによって吸着分子の反応性が大きく変化する例が多く知られている。しかし、化学反応がおきる温度では吸着分子の表面移動も活性化されており、吸着分子を識別することすら難しい。この困難のためにSTMによる吸着分子-気相分子反応の中間体観測は実現していなかった。

3.1 交換吸着反応

ギ酸アニオンが飽和吸着した表面を酢酸蒸気にさらすと、酢酸が解離吸着しギ酸が気相へ脱離する交換反応が室温ですすむ。Fig. 3に交換反応がすすむ表面の時間分解STM画像を示す。酢酸蒸気への暴露時間とともにギ酸アニオン（灰色の点像）が減少して酢酸アニオン（白い点像）が増えていく。6秒間隔で連続撮像した画像を合成したアニメーションを文献¹⁵⁾の supporting informationとして公開しているのでご覧いただきたい。

ここで大事なことは、ギ酸アニオン吸着面を真空中においても室温でギ酸は脱離しないことである。ギ酸アニオンとプロトンが再結合して気相へ脱離する表面反応は350 Kの温度が必要とする。したがって、室温でアニオンを交換するためには、気相分子と吸着分子がなんらかの交渉をもたなければ

Fig. 3 酢酸アニオンに交換されつつあるギ酸イオン単分子層の時間分解STM像 室温で 10^{-9} Torrの酢酸蒸気に曝した (a) 直後, (b) 5分後, (c) 10分後の画像. 画像サイズ: $40 \times 40 \text{ nm}^2$, 試料バイアス電圧: $+1.0 \text{ V}$.

ならない. 二つの分子からなる中間状態の存在が予想される. 中間体の寿命がSTMの走査時間 (一画面あたり6秒) より長ければ画像として識別できる. 室温では反応が速すぎて確認できないため, 193 Kまで冷却して時間分解観察した結果をFig. 4に示す.

Fig. 4 (a) と (b) は6秒間隔で観察したSTM画像である. 酢酸アニオンとギ酸アニオンが共吸着しており, 断面図(c)と(d)で酢酸をA, ギ酸をFで表記した. 画像(a)中央に特別明るい (背の高い) 点像Eが4個の酢酸アニオン ($A_1 \sim A_4$) と共にある. 6秒後の画像(b)でEは消失し, そのかわり吸着酢酸アニオン A_5 が増えた. 2座配位したアニオン4個分のスペース (Ti原子8個) にアニオン5個が吸着するためには, (e)に図示したように, 2個のアニオンが単座配位をとらねばならない. STM像(b)はこの状態を観察したものである. 過剰に吸着したアニオンが脱離すれば吸着層は元に戻る.

Fig. 4 カルボン酸アニオン単分子層に割り込みつつある酢酸分子の時間分解STM像. 187 Kに冷却した表面を6秒間隔で観察した画像 (a) と (b), それぞれの断面図 (c) と (d) を示す. 画像 (b) の状態にある吸着種配置を (e) に図示した. 画像サイズ: $5 \times 5 \text{ nm}^2$, 試料バイアス電圧: $+1.1 \text{ V}$.

Fig. 5 アニオン交換反応のメカニズム

そうではなく, あらかじめ吸着していたアニオンが脱離すれば, 気相分子と吸着アニオン一対が交換する.

この反応メカニズムをFig. 5に示す. ギ酸アニオン2個が2座配位した状態 (1) からスタートして, 気相から攻撃する酢酸分子がギ酸アニオンと中間体Eをつくる (2). ここで酢酸分子を吸着層上に固定するために分子間の水素結合を仮定した. 過剰アニオンが吸着した状態 (3) を経て, ギ酸アニオンが吸着層上へ持ち上げられて (4) となり, 水素結合体が気相へ脱離して交換が完了する (5). 挿入される配位子 (酢酸アニオン) と脱離する配位子 (ギ酸アニオン) の両方が TiO_2 表面に結合した中間状態を経る点で $\text{S}_\text{N}2$ 反応に類似している. 吸着アニオンが脱離した空きサイトに新アニオンが配位する逐次反応ではない.

4 光触媒反応の観察

酸化物半導体である光触媒のバンドギャップ励起によって生成した電子と正孔は, 結晶内部から表面まで移動し, 吸着分子に付着して光化学プロセスを引き起こす. 光触媒は電子と正孔を吸着分子に伝達する役割をはたしている. ところが, 電子と正孔は表面のどの部分に集積しやすいのか, 分子への付着効率はどの部分で高いのか, など表面の原子レベル構造と光化学反応の関係は明らかでない. 本節では, 吸着有機物が分解されつつある酸化チタン表面をSTM観察して, 正孔付着による有機物分解反応の局所速度を計測した. 反応速度の大小は正孔濃度の高低と対応するので, 反応中の光触媒表面における正孔の面内分布をナノメートル分解能でマッピングしたことになる.

4.1 トリメチル酢酸アニオンの分解反応

有害有機物のモデルとしてトリメチル酢酸アニオンを選ん

Fig. 6 トリメチル酢酸アニオンで被われたルチル表面のSTM画像. a: 光照射前の単分子吸着層, 1×10^{-7} Torrの酸素ガス存在下で b: 10分, c: 15分, d: 20分, e: 30分光照射した表面. 画像サイズ: $88 \times 88 \text{ nm}^2$.

だ. 真空中で作製したルチル (110) 面をトリメチル酢酸蒸気に曝すと稠密に整列したアニオン単分子層が表面を覆い, プロトンは表面のブリッジ酸素原子に吸着してブリッジ水酸基となる.

この表面を紫外光照射するとイソブテン ($(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$) と CO_2 が気相に脱離する. 光励起正孔がアニオンに付着して *t*-ブチルラジカルと CO_2 に分解し,

t-ブチルラジカルが β -水素脱離を経てイソブテンを与える. 正孔と等量発生する光励起電子は, ブリッジ水酸基と結合した Ti^{4+} に捕捉されて, これを3価に還元する⁹⁾.

実際の光触媒反応条件を模擬するために, アニオンが稠密に吸着した表面を酸素ガス中において紫外光を照射した. アニオンの一部が分解して吸着層に直径数ナノメートルの隙間 (ドメイン) が生成すると, ドメイン境界のアニオン分解が局所的に加速されるという予想外の現象に遭遇した¹⁶⁾. 光照射前のアニオン吸着面 (Fig. 6 a) には規則正しく吸着したアニオンが白い点像として認められる. この表面を 1×10^{-7} Torrの酸素ガス中で光照射すると, 初期 (b) にはランダムにアニオンが反応したが, 照射を継続するとアニオンが存在しないドメイン (サイズ数 nm) が発生した (c). ドメインは照射時間とともに急速に拡大し (d), 30分の照射によってほぼ全域からアニオンが消失した (e). これはドメインと単分子膜との境界部分で分解反応が加速されたことを示している.

4.2 どうしてドメインができるのか

ドメインの拡大画像にはトリメチル酢酸アニオンより小

な粒子が認められた. 酸化チタン表面のTi原子列 (画像中の淡い白線) との位置関係にもとづいて, これらの小粒子は反応 (3) で生成したブリッジ水酸基に帰属できる. ドメイン内に分布する水酸基密度は酸素圧に敏感で, 高酸素圧のとき水酸基密度は小さくなった.

これらの実験結果から, ナノスケールのドメインが自律形成するメカニズムを考察する (Fig. 7). 光照射初期に正孔はアニオンにランダムに付着してこれを分解する. 稠密な吸着層が O_2 をブロックするので, 励起電子が $\text{Ti}^{3+} - \text{OH}^- - \text{Ti}^{4+}$ として表面に蓄積する. 電子を蓄積した表面に新たな正孔が供給されても, Ti^{3+} に捕捉された電子と再結合してTMAを分解しない. 単分子層の散漫な部分を通して O_2 が表面へ到達すると, 捕捉電子が酸化的に除去されて分解反応が再開する. トリメチル酢酸アニオンと水酸基以外の吸着種が観察されなかったこと, および, 暗中での酸素暴露によっても分解速度が向上したことから, 気相酸素由来の光吸着種 (O_2^- , $\text{O}_2^{\cdot-}$, O^-) が反応に関与するとは考えない.

Fig. 6の拡大像をみるとドメイン境界をまたぐ数格子単位 (約1 nm) の面内変位に対して, アニオン局所密度が0から飽和値へ急峻に変動することに驚かされる. この急激な変化は, 表面に到達した正孔が, $\text{Ti}^{3+} - \text{OH}^- - \text{Ti}^{4+}$ に捕捉された電子に接近してはじめて再結合することを示している. あわせて, 正孔がアニオンに付着するためには, 両者が数格子単

Fig. 7 ドメイン形成のメカニズム

Fig. 8 トリメチル酢酸アニオンを吸着させたPt/TiO₂ (110) 表面のSTM像. (a) 照射前の表面と (b) その拡大像, 真空中で (c) 60分 (d) 180分紫外光照射した表面. 画像サイズは (b) のみ5×5 nm², その他は40×40 nm². 試料バイアス電圧: +1.3~+1.6 eV, トンネル電流: 0.4 nA.

位まで接近しなければならない. つまり, この表面で酸化還元反応をおこす電子と正孔は, あたかも吸着化学種とみなせるほどに, 強く局在した状態にあると結論できる.

4.3 白金助触媒の影響

光触媒の活性を高めるために助触媒がしばしば添加される. 典型的な助触媒である白金を真空蒸着した表面でトリメチル酢酸アニオンを光反応させた結果¹⁷⁾をFig. 8に示す. この実験では酸素ガスを絶ち真空中においた表面を紫外光照射した.

直径3 nm高さ1 nm程度の白金粒子が $3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ の面密度で存在するTiO₂表面にアニオンを飽和吸着させた(a). 拡大像(b)では白金ナノ粒子表面にも分子サイズの点像(おそらくトリメチル酢酸アニオン)が認められる. この表面を(c) 60分 (d) 180分光照射した後に観察すると, 照射時間とともにアニオンが減少した. 画像から求めた初期反応速度(アニオン減少速度)は, 白金粒子の存在によって2倍に加速された. しかし, 白金粒子近傍と遠方とで反応速度に差は見られない.

これらの実験事実は白金-TiO₂界面での電荷移動に起因する静電場によって説明できる. 電荷移動によってTiO₂のバンドが曲がり, バンドに傾斜が生じることによって光励起電子-正孔の分離が促進される. 電荷移動による静電場は数十nmの遠方まで到達するので, 白金微粒子近傍で局所的な変動がおきないことを説明できる.

5 展 望

気相と接触した二酸化チタン表面で進行する化学反応を走査プローブ顕微鏡で時間分解観察した成果を紹介した. 次のステップは実触媒として動作する環境においた結晶試料の表面を原子レベル評価することであろう. 液中で原子分解能観察を実現することが当面の目標である. 本稿では触れなかったが, 著者らは液体中でも動作する界面選択的なラマン分光法を開拓しつつある¹⁸⁾. 顕微鏡法と分光法を相補的に利用して, 固液界面と固気界面のギャップを埋める研究をすすめていきたい.

謝 辞

本稿で紹介した研究は (財) 神奈川科学技術アカデミー

(KAST) による極限表面反応プロジェクト研究 (1999-2004年) において達成された. 先端的かつ基礎的な研究活動に対する神奈川県との理解と支援に深く感謝する. 本稿に掲載した顕微鏡画像は上塚洋が測定した. 光触媒反応の研究は M. A. Henderson と J. M. White (Pacific Northwest National Laboratory) との協同作業である. 科学技術振興機構によるCRESTと科学研究費特定領域研究「光機能界面」の支援をうけた.

文 献

- 1) たとえば森田清三編, 「走査型プローブ顕微鏡 最新技術と未来予測」丸善 (2005).
- 2) 成功例も少数ある. たとえば H. Onishi, Y. Yamaguchi, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9582 (1996).
- 3) U. Diebold, *Surf. Sci. Rept.*, **48**, 53 (2003).
- 4) H. Onishi, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2447 (1995).
- 5) R. Nakamura, N. Ohashi, A. Imanishi, T. Osawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1648 (2005).
- 6) H. Uetsuka, A. Sasahara, and H. Onishi, *Langmuir*, **20**, 4782 (2004).
- 7) H. Onishi and Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 111 (1994).
- 8) A. Sasahara, H. Uetsuka, and H. Onishi, *Phys. Rev. B*, **64**, 121406 (R) (2001).
- 9) M. A. Henderson, J. M. White, H. Uetsuka, and H. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14974 (2003).
- 10) A. Sasahara, H. Uetsuka, T. Ishibashi, and H. Onishi, *Appl. Surf. Sci.*, **188**, 265 (2002).
- 11) Q. Guo and E. M. Williams, *Surf. Sci.*, **433-435**, 322 (1999).
- 12) D. I. Sayago, M. Polcik, R. Lindsay, R. L. Toomes, J. T. Hoeft, M. Kittel, and D. P. Woodruff, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14316 (2004).
- 13) C. Pang, T. Ishibashi, and H. Onishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 5438 (2005).
- 14) A. Sasahara, C. Pang, and H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 4751 (2006).
- 15) H. Uetsuka, A. Sasahara, A. Yamakata, and H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11549 (2002).
- 16) H. Uetsuka, H. Onishi, M. A. Henderson, and J. M. White, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10621 (2004).
- 17) H. Uetsuka, C. Pang, A. Sasahara, and H. Onishi, *Langmuir*, **21**, 11802 (2005).
- 18) S. Fujiyoshi, T. Ishibashi, and H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) in press.

●著者プロフィール

氏名: 大西 洋 Hiroshi ONISHI
 所属: 神戸大学理学部化学科
 (〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)
 役職: 教授
 趣味: 観劇, スキー, 水泳
 URL: <http://season.chem.sci.kobe-u.ac.jp/~onishi/>