表面界面の分子科学

Molecular Science at Interfaces

大西 洋

Hiroshi Onishi

A brief summary of current surface science is followed by a perspective. Two recent pieces of photocatalyst research are presented as examples along with the perspective.

Keywords: interface, kinetics, transport, dopants, photocatalysts

表面界面研究の動向と将来を、分子科学に興味をもつ研究者と教育者に紹介することが本稿の目的である。大学院初年次の読者を想定し、専門分野の異なる読者が読み通せる記事とするよう編集委員会から依頼をうけた。いずれも筆者にとって重い課題であるが勇をふるって書かせていただく。

1. 表面と内部

直径 4 mm の水滴は 10^{21} 個の水分子を含んでいる。水分子の形や性質を知りたいときあなたははどうするだろうか？ 水滴に含まれる多数の水分子から情報を集めて、その平均を個々の分子にわりあてる。これが普通の方法である。いわば国勢調査の結果から日本人の平均像を描くことに相当する。こうして得られた分子の平均像を信用してよいのは、水滴に含まれるすべての水分子が等価だからである。平均操作の対象となる分子を増やせば増やすほど平均値の信頼性は向上する。

しかし水滴の内部と表面に存在する分子は等価であろうか？ こたえは否。内部の分子は他の水分子に取り囲まれているが、たまたま表面に顔をだした分子は大気と接触する (Figure 1)。周囲の環境がこれだけ異なれば、分子の構造・配向・性質が変化しても不思議はないと考え、そこに解くべき謎を見いだしてロマンを感じるのが表面界面の研究者である。

Figure 1. Water molecules involved in a droplet.

表面に存在する分子の分析は簡単ではない。4 mm の水滴を例にとれば、表面分子 1 個に対して内部分子 300 万個が存在する。紫外-可視吸収・赤外吸収・ラマン散乱・エックス線散乱・中性子散乱・NMR など分子科学を代表する分析手法を用いたとしても、表面分子に起因する信号を、300 万倍も強い内部分子による信号から分離検出することは容易ではない、というより不可能に近い¹。解決策は二つある。第一は表面分子の割合を増やすことである。水滴の直径を 40 nm にすれば、表面/内部の分子数比を 1/30 まで増やすことができ、表面分子からの信号を分離検出する可能性がでてくる。ナノサイズの液滴や微粒子を研究対象とするコロイド界面化学へ通じる解決策である。

なにかの理由で 4 mm の水滴のままで分析しなければならない場合には、内部分子を見ない分析法が必要になる。これが分析法に界面選択性を付与するという第二の解決策である。非線形光学効果を利用した第二高調波分光²・和周波分光^{2,3}・四次ラマン分光^{4,5} など界面選択性をもつ光学分光法 (Figure 2) を例にあげることができる⁶。

固体の表面を分析する場合には、その物質を真空中においても差し支えなければ、運動エネルギーが 1 keV またはそれ以下の低速電子を使った分析がよくおこなわれる⁷。エックス線光電子分光・オージェ電子分光・低速電子回

Figure 2. Fourth-order Raman spectroscopy at a liquid-solid interface as an example of nonlinear optical spectroscopy. The issue cover illustration of ref. 5.

折・電子エネルギー損失分光などがよく知られた分析法である。低速電子の自由行程が固体中で短い（1 nm 程度）ことを利用して、低速電子が脱出できる表面近傍だけから信号を収集することで表面選択性を付与している。分析対象が気体・液体・固体に埋没した界面であると、低速電子を用いた分析手法は利用できない。自由行程の短い電子を検出器まで導くことができないからである。

2. 有限の厚さを持つ界面

前節でまとめたように、表面界面という特殊な環境においた物質を研究対象とする科学が表面界面科学である。1960年代から発達した真空工学に支えられて固体触媒の表面を対象とする研究が大いに進歩し^{8,9}、2007年にGerhard Ertl¹⁰がChemical Processes on Solid Surfacesを業績としてノーベル化学賞を受賞した。50年間にわたって多くの先達が推し進めてきた研究ベクトルが大きな実を結んだのである。それでは次の半世紀を方向づける研究ベクトルはどの方向へ向かうのだろうか？特殊環境におかれた分子の研究を越えて、分子科学にとって新しいgeneralなコンセプトをどこに求めることができるだろうか？

表面界面という特殊環境を研究することで、同じ化合物であっても表面と内部にあるときで構造・物性・機能が異なることを我々は学んだ。表面を構成する原子の配位不飽和度に応じて、テラス・ステップ・キンクで起きる化学反応が異なることを知った。吸着分子の性質が吸着位置によって変化することを期待し、それを実証する実験手法を編み出してきた¹¹。次のフロンティアは、場所ごとに異なる性質をもった分子が互いに影響を及ぼしあって全体として何らかの機能を発現するメカニズムを明らかにすることであろう。複雑系の研究へシフトしつつある分子科学の大きな潮流と同じ方向である。

固体表面を真空中で精密に分析し、気体や液体に曝して化学反応をおこし、真空中に戻してふたたび分析する。このような操作によって反応前後の表面を比較することができる。しかし、媒質を取り除いて反応を止めた表面は、反応がおこっている表面と同一ではない。媒質と平衡にある吸着分子の被覆率が大きく変わってしまうからである。吸着エネルギーの小さな吸着種ほど媒質の影響を強くうける。固体-気体界面における物理吸着種、固体-液体界面における溶媒和分子層や電気二重層などがそれにあたる。これらの弱い吸着種（媒質相と平衡にある吸着種）が界面でおきる化学変化にどのように関与するか？この問いに答える研究によって新しいコンセプトを提案していきたい。固体の側においても表面第一層だけではなく、第二層や第三層から第一層へ輸送されて吸着化学種に受け渡される物質やエネルギーをあらわに考慮することが必要である。表面第一層と吸着種に加えて、上下数原子層ずつを視野にいたれた「有限の厚さをもつ界面」を対象とする科学への発展である

Figure 3. A solid interfaced with an environment.

(Figure 3)。

続く3節と4節では光触媒を例にとりあげて、表面と内部を一体として機能発現のメカニズムを探ることの楽しさを述べる。光触媒は、結晶内部で吸収された光のエネルギーを励起キャリア（電子と正孔）に変えて反応中心へ伝達し物質変換（酸化還元反応）に利用する人工的な仕組みである。光をトリガーとして励起キャリアの生成・輸送・物質変換を開始できるので「有限の厚さをもつ界面」というコンセプトの有用性を試す良い対象である。また、光触媒を用いた有機物分解と水素燃料生成の研究開発において現在日本は世界をリードする立場にある。これからも世界をリードし続けるために、新しい光触媒の開発を支える知的基盤を構築するという我が国の基礎科学研究者に課された責務¹²に応える研究でもある。

3. TiO₂ 光触媒の走査トンネル顕微鏡観察

本節では、光励起した電子と正孔が固体内部から表面にどのように伝達され、表面でおきる化学変化にどう関与するのかを明らかにした研究を紹介する。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、固体内部から表面まで移動し、吸着分子に付着して化学変化を引き起こす。光触媒は光を捕集し電子と正孔を吸着分子へ伝達するアンテナとケーブルの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は明らかでない。この研究では、吸着した有機分子を光触媒反応によって分解しつつある二酸化チタン表面を走査トンネル顕微鏡（STM）で観察し、正孔付着による有機物分解反応の速度を場所ごとに計測した。反応速度の大小は正孔濃度の高低と対応するから、反応中の光触媒表面における正孔の二次元分布を計測したことに相当する。

光触媒反応で分解される有機物のモデルとしてトリメチル酢酸（ピバル酸）アニオンを選んだ。ルチル型二酸化チタン単結晶の（110）面を真空中で調製して、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、解離した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。

Figure 4. The STM topography of trimethylacetate (TMA) anions being decomposed on a $\text{TiO}_2(110)$ surface under ultraviolet light irradiation. (a): TMA monolayer in the dark. The monolayer was irradiated in an O_2 atmosphere for (b) 10, (c) 15, (d) 20, and (e) 30 min. Image size: 88 nm square. Reproduced from ref. 14 with modifications.

この表面に超高圧キセノン灯からの紫外光を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。二酸化チタン中に光励起された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¹³。

実用的な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。一部のアニオン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加速されるという予想外の現象に遭遇した¹⁴。光照射前のアニオン吸着面（Figure 4a）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 1.3×10^{-5} Pa の酸素ガス中で光照射すると、初期（Figure 4b）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（Figure 4c）。ドメインは照射時間とともに急速に拡大し（Figure 4d）、30 分の照射によってほぼ全域からアニオンが消失した（Figure 4e）。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。

ドメインの拡大画像（Figure 4d 拡大像）にはトリメチル酢酸アニオンより小さな粒子が認められた。酸化チタン表面の Ti 原子列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（Figure 5）。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

Figure 5. The concentration of electrons and holes coupled with the lateral distribution of adsorbed trimethylacetate anions. Reproduction from ref. 14 with modifications.

密な吸着層が O_2 をブロックするので、励起電子が $\text{Ti}^{3+}\text{-OH-Ti}^{4+}$ の形で表面に蓄積する。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アニオンを分解できない。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、暗での酸素暴露によって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^- , O_2^{2-} , O^- ）が反応に関与するとは考えない。

Figure 4d 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している。伝導帯に励起された自由電子、あるいは価電子帯に励起された自由正孔は、結晶格子がつくる周期的ポテンシャルのなかで非局在化したブロッホ波として伝搬すると教科書¹⁵に記されている。にもかかわらず、アニオン分解反応の速度が場所ごとに急峻に変動することに驚かされる。この急峻な濃度変化は、表面で酸化還元反応をおこす電子と正孔が、あたかも吸着化学種とみなせるほどに、強く局在した状態をとることを意味している。

Figure 6. The STM topography of TMA anions being decomposed on a Pt-deposited $\text{TiO}_2(110)$ surface under ultraviolet light irradiation. (a): TMA monolayer in the dark. (b): a zoomed-in image of a Pt particle covered with TMA anions. The monolayer was irradiated in a vacuum for (c) 60 and (d) 180 min. Image size: 40 nm square for (a), (c), (d), and 5 nm square for (b). Reproduced from ref. 16 with modifications.

電子と正孔が光励起によって生成し、輸送され、酸化還元反応を引き起こす各段階でどの程度局在化しているのか？格子欠陥や吸着分子などの非周期構造や媒質の存在が局在化の程度にどう影響するのか？局在化の程度は励起電子や正孔の輸送効率や再結合反応（脱励起）速度にも影響するに違いない。Figure 4 の顕微鏡画像は我々にいろいろなことを考えさせてくれる。

光触媒の活性を高めるために助触媒をしばしば添加する。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¹⁶を Figure 6 に示す。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 TiO_2 表面にアニオンを飽和吸着させた (Figure 6a)。拡大像 (Figure 6b) 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 60 分 (Figure 6c) そして 180 分 (Figure 6d) 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。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- TiO_2 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 TiO_2 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 遠方まで到達するのである。

4. NaTaO_3 光触媒の時間分解赤外分光

本節では、表面と内部を一体として理解する必要がある。もう一つの例として、光触媒に添加したドーパントの機能について述べる。太陽光による水素燃料生成をめざして光触媒となる無機材料の探索がすすめられている。これまでに多数の候補物質が見いだされ、物質変換効率は 10 年前には考えられなかったほど高い水準に達した^{17,18}。たとえば、ワイドバンドギャップ半導体である NaTaO_3 を適切にドーピングし助触媒を添加すると、50%を超える量子効率で純水を分解し水素と酸素を当量発生する¹⁹。しかし、依然としてドーパントが電子-正孔再結合反応や励起電子輸送におよぼす役割を演繹的に説明することができず、ゆえにドーパント添加の効果を予見できない。

Figure 7. Infrared light induced transitions of the electrons excited in a photocatalyst. (a) The intra-conduction-band transition of a free electron, and (b) the trapped-electron excitation to the conduction band.

半導体の価電子帯からバンドギャップをまたいで励起された電子は赤外光を吸収してさらに高い励起状態に遷移できる。筆者らはこの性質を利用して赤外吸光度の時間変化から光励起された電子と正孔の再結合反応速度を計測し、ドーパントの添加効果を検討してきた²⁰⁻²²。赤外光の吸収はシリコンなどの半導体においてもしばしば観測され、自由キャリアの光学遷移に帰属されている²³。Figure 7(a) の遷移は伝導帯に励起された電子のバンド内遷移である。バンド内遷移に必要な運動量が音響フォノンによって供給される場合には吸光度が波数の -1.5 乗に比例する。また、Figure 7(b) のように自由電子がいったんバンドギャップ内の不純物準位に捕獲され、赤外光を吸収して伝導帯に励起することもありうる。不純物準位と伝導帯のエネルギーギャップが十分小さければ、不純物準位に捕獲された電子が伝導帯に熱励起されて Figure 7(a) のように赤外光を吸収する可能性もある。いずれの光学遷移であれ、半導体内で励起された電子が正孔と再結合して消滅するまでのあいだ赤外光を吸収するので、吸光度の時間変化から励起電子の消長を追跡できる。

中赤外光をプローブとして利用する利点は (1) 散乱による妨害を受けずに透過吸収を測定して微粒子中の励起電子を定量できるところにある。光触媒材料の多くは粒径 $0.1\text{--}1 \mu\text{m}$ の微粒子なので可視光を強く散乱する。さらに (2) 励起電子による赤外光吸収は全ての半導体に共通の現象であり、複合酸化物や固溶体を含め幅広い化合物群を対象とすることができる。

Figure 8 に NaTaO_3 （無ドーブ）を波長 266 nm のパルス光で励起して計測した赤外過渡吸収スペクトル²⁴を示す。パルス光によるバンドギャップ励起によって、4000 から 900 cm^{-1} へかけてなだらかに強度を増す吸収が現れ、パルス光励起後の遅延時間とともに形状を変えずに減衰した。光励起電子を捕獲するはたらきをする酸素ガスに曝すと吸収が減衰し、正孔を捕獲して再結合を阻害するメタノール蒸気に曝すと吸収が増強した。これらの実験事実に基づい

Figure 8. Transient IR absorption spectra of a non-doped NaTaO₃ photocatalyst. The photocatalyst was irradiated by a 266 nm UV pulse of 1 mJ. Reproduction from ref. 24.

て、この赤外吸収をバンドギャップ励起された電子の光学遷移に帰属する。

NaTaO₃ に La¹⁹ やアルカリ土類金属²⁵ を数 mol% ドープすると水素生成の反応速度が 3 倍程度向上する。これらのドープした光触媒を光励起すると Figure 8 と同様に励起電子による赤外吸収が現れた。透過吸収で測定した吸光度は励起電子量に比例するから、吸光度の時間変化から励起電子の減少を追跡できる。Figure 9 にいくつかのドープ光触媒で計測した吸光度の時間変化²⁶ を示す。いずれも光触媒をアルゴン気体中において測定したので、光触媒反応によって電子や正孔が消費されることはない。したがって Figure 9 の吸光度減衰は電子-正孔再結合反応によるものである。ドープ体の吸光度は無ドープ体と比べて減衰速度が低下している。たとえば Sr を 2 mol% ドープした光触媒では遅延時間 10 μs の吸光度は、無ドープ体の 4 倍に達する。これはドーパントが再結合反応を抑制したことを示している。

定常光を照射下で水を分解して水素を生成する反応速度は La やアルカリ土類金属のドーピングによって向上する。ドーパントが電子と正孔の再結合を抑制するのであれば、光触媒表面まで到達して反応を引き起こす割合が増えるから、ドーピングによる水素生成の促進を定性的に説明できる。もう一步ふみこんで定量的な関係を検討した結果を

Figure 9. The decay of IR absorption at 2000 cm⁻¹ observed with doped and non-doped NaTaO₃ photocatalysts. The normalized absorbance change is shown as a function of the time delay. The dopant concentration was regulated to be 2 mol% after ref. 26.

Figure 10. The rate of H₂ production as a function of $\Delta\text{abs}(10 \mu\text{s}) / \Delta\text{abs}(0)$. Open square: non-doped NaTaO₃, filled square: 0.5 mol% Sr-doped photocatalyst, dots: the other six doped photocatalysts. The doped elements and concentrations are inserted in the figure after ref. 26.

Figure 10 に示す。図の横軸は、UV 励起光パルス照射直後（遅延時間 0）での赤外吸光度と、遅延時間 10 μs での吸光度の比である。0–10 μs のあいだに再結合によって電子が速く減衰すれば比は 0 に近づき、遅く減衰すれば 1 に近づく。定常光照射によって光触媒微粒子中に生成する励起電子の定常濃度は、光子吸収の頻度と再結合反応速度の比で決まるから、図の横軸は定常光照射下での励起電子濃度に対応している。図の縦軸は定常光照射による水素生成速度である。すなわち Figure 10 は、定常光照射によって生じる励起電子を水素生成に利用できる効率を示している。

図の左上に位置する光触媒は、励起電子を水素に転換する効率が、右下に位置する光触媒よりも高い。8 種のドープ NaTaO₃ 光触媒のうち 6 種は図中の実線に沿って分布した。右上がりの直線に沿う 6 種は、ドープした元素とドーピング量に応じて励起電子濃度は異なるが、電子から水素を作る効率がほぼ等しい光触媒群とみなすことができる。それに対して、無ドープ体と Sr を 0.5 wt% ドープした光触媒は実線から左上に離れた位置にある。実線より左上にずれていることは、励起電子を水素へ変換する効率が実線上の 6 種より高いことを意味している。

励起電子による水の還元は水素製造光触媒の根幹となる反応である。2 つの光触媒が他の 6 種より高い効率をあげた原因は何だろうか？ 走査電子顕微鏡 (SEM) で光触媒粒子の形状を調べた結果^{26, 27} を Figure 11 に示す。像 (a) の無ドープ体は粒径 2–3 μm の立方体である。NaTaO₃ はわずかに歪んだペロブスカイト型構造をとるから (100) 面が熱力学的に安定だと考えれば立方体の粒子形を説明できる。0.5 mol% の Sr をドープすると像 (b) のように粒径が 0.2 μm まで減少する。粒径減少の駆動力はドーパントに起因するホスト結晶の歪みであろう。ホストカチオンである Na⁺ や Ta⁵⁺ と異なるイオン半径をもつドーパントは結晶構造に歪みをもたらす。表面垂直方向に大きな構造自由度をもつ表面は構造歪みを逃がす役割を果たす。粒径を減らして表面/内部比を増やせば、構造歪みに起因するエネルギー損

Figure 11. Scanning electron microscope images of (a) the non-doped, (b) 0.5-mol% Sr-doped, (c) 2-mol% Sr-doped, (d) 2-mol% Ca-doped, (e) 1-mol% Ba-doped, (f) 2-mol% La-doped NaTaO₃ photocatalysts after ref. 26.

失を減らすことができる。

Sr ドープ量を 2 mol% に増やすと (c) のように立方体結晶の表面に多数のステップが現れた。このような変形によって一定粒径のもとで表面積をさらに増やすことができる。2 mol% の Ca, 1 mol% の Ba, 2 mol% の La をドープした光触媒粒子の表面にも多数のステップが観察された (d-f)。

SEM で観察した粒子形状を Figure 10 から推定した電子-水素変換効率と比較する。平滑な表面をもつ光触媒（無ドープ体と 0.5 mol% Sr ドープ体）の変換効率は高く、多数のステップを生じるように変形した光触媒の変換効率は低かった。ステップをもつように変形した光触媒表面では光励起電子を反応物（おそらく吸着 H⁺）に付与する過程が阻害されるのであろう。ここで、ステップを生じるように変形した表面の組成は NaTaO₃ からずれている可能性がある。格子歪みを軽減するためにドーパントは表面に偏積することが予測され、分析透過電子顕微鏡 (TEM-EDX)²⁸ やエックス線光電子分光²⁷ による組成分析もそれを支持している。電子移動を阻害する要因が、組成は NaTaO₃ のまま変形することにあるのか、あるいはドーパント偏積による組成変化にあるのかは依然として明らかでない。

助触媒²⁹ と呼ぶ第二成分を光触媒粒子表面に付着することで反応速度が 10 倍以上向上する例が多く知られている。La をドープした NaTaO₃ 光触媒でも NiO を助触媒として加えることで、水を水素と酸素に分解する量子効率が 50% 超まで向上する。助触媒は、励起電子あるいは正孔を光触媒本体から効率よく取り出して吸着化学種に付与する「蛇口」の役割を果たしていると考えられている。しかし、微量添加成分であるため原子レベルの構造や機能の理解は進んでいない。微粒子光触媒の表面組成と原子レベル構造がドー

ピングによってどのように変化し、助触媒が励起電子輸送や界面電子移動の効率をどのように向上させているかを明らかにしたいものである。

5. おわりに

光触媒は、吸収した光のエネルギーを励起キャリアに変えて反応中心へ伝達し、物質変換に利用する仕組みである (Figure 12)。光吸収を担う内部と電荷移動反応を可能にする表面とを切り離して扱うのではなく、一体のシステムとして機能発現のメカニズムを探ることの楽しさを、3 節と 4 節で例示した研究が語っている。光触媒においては固体の内部と表面と吸着分子がシステムの構成要素であった。このような楽しみ光触媒研究だけのものではない。電池電極では外部負荷・電極内部・電極表面・固液界面の電気二重層という構成要素が電氣的に一体化している。生体膜に埋め込まれたイオンチャンネルであれば、チャンネル内のフレキシブルな配位環境が、膜内外のイオン濃度に応答してチャンネルを開閉し、拡散するイオンが情報を伝達する。さまざまな界面の機能を俯瞰する視点として「有限の厚さをもつ界面」というコンセプトは有効である。

Figure 12. A photocatalytic reaction involving three steps; (1) photo-excitation of electrons and holes in the bulk, (2) their diffusion to the surface, and (3) attachment to reactants across the surface.

1 節で述べたように、実験的な表面界面科学は表面だけを分析する手法を開発することでこれまで成功を収めてきた。2 節で述べたように、研究対象を表面第一層と吸着分子に限定するのではなく、有限の厚さをもつ界面を一体として理解する研究がこれから重要になるだろう。筆者は固液界面の液体構造を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて解析する手法³⁰⁻³²の発展に注目している。これらに限ることなく、分子科学を本領とする本稿の読者から実験理論を問わずいろいろなアプローチが提案されて 10 年後、20 年後に大きく花開くことを期待したい。

3 節で紹介した研究は上塚洋博士・笹原亮博士（神奈川科学技術アカデミー）、M. A. Henderson 博士（Pacific Northwest National Laboratory）、J. M. White 教授（University of Texas）との共同研究である。4 節で述べた研究は、山方啓博士・石橋孝章博士（神奈川科学技術アカデミー）、丸山規司・池田俊達（神戸大学）、工藤昭彦教授・加藤英樹博士・岩瀬顕秀博士（東京理科大学）との共同研究である。とくに Figure 10 の関係をはじめて指摘した丸山規司（当時博士

前期学生)に感謝する。科学技術振興機構 CREST 藤島昭領域の工藤昭彦チーム(2002–2007 年度)と科学研究費基盤研究(B)(2009–2011 年度)による支援に感謝する。2 節の将来展望は科学研究費特定領域研究「高次系分子科学」(2007–2011 年度)を進めるなかで得た認識を筆者なりにまとめたものである。

引用文献

- (1) 金結晶を基板として作製したアルキルチオール自己組織化単分子膜のように、分析対象が表面にしか存在しないことを保証できる場合には、内部からの信号を分離しなくてよい。たとえば、赤外光の反射吸収を使って単分子膜の振動スペクトルを観測できるかどうかは、分光器の感度だけの問題に単純化される。
- (2) Shen, Y. R. In *The Principles of Nonlinear Optics*; John Wiley and Sons, 2003.
- (3) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (4) 藤芳 暁, *Mol. Sci.* **2008**, *2*, A0018.
- (5) Nomoto, T.; Onishi, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5515.
- (6) 第二高調波分光を例に測定原理を説明する。分子に光をあけると、分子の中にある電子が入射光の電場に応答して揺さぶられ、振動する電気双極子を作る。双極子の振動振幅が入射光電場の強度に比例する場合を線型応答とよぶ。パルスレーザーを使って超強力な光を照射すると、電子が線型応答しようとしても(分子がイオン化されない限り)電子は分子の外へ飛び出すことはできないので、応答の振幅が制限される。電子をどこまで揺さぶることができるかは分子の形によって決まるはずだから、水滴表面のように上下の区別がある環境におかれた分子であれば、電子が上へ振られる幅と下へ振られる幅が異なる。このように非対称に揺さぶれた電子は非対称に振動する電気双極子を作り、非対称な振動双極子は非対称な電場をもつ光を放射する。非対称に歪んだ電場をフーリエ展開すると、入射光と同じ振動数をもつ主成分に加えて、2 倍の振動数をもつ成分(第二高調波)が現れる。この第二高調波は表面分子だけから放出されるので、圧倒的多数の内部分子を見逃した分析が可能になる。
- (7) たとえば Yates, Jr. J. T. In *Experimental Innovations in Surface Science*; AIP Press, 1998.
- (8) たとえば Somorjai, G. A. In *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; John Wiley and Sons, 2010.
- (9) 表面科学分野の著名な商業学術誌である *Surface Science* は 1964 年に創刊された。
- (10) たとえば Ertl, G. In *Reactions at Solid Surfaces*; John Wiley and Sons, 2009.
- (11) 分子の性質が位置によって異なるという主張は化合物という概念から逸脱している。もし伝統を固守する化学者が表面界面を好まないとしたら、その理由はここにあるかもしれない。
- (12) あえて大げさに言えば、世界人類の福祉に貢献することによって科学技術における名誉ある地位を占めることにつながっている。
- (13) Henderson, M. A.; White, J. M.; Uetsuka, H.; Onishi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14974.
- (14) Uetsuka, H.; Onishi, H.; Henderson, M. A.; White, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10621.
- (15) たとえば Kittel, C., 宇野良清, 津屋 昇, 新関駒二郎, 森田 章, 山下二郎訳 固体物理学入門(上) 第 8 版; 丸善: 東京, 2005.
- (16) Uetsuka, H.; Pang, C.; Sasahara, A.; Onishi, H. *Langmuir* **2005**, *21*, 11802.
- (17) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- (18) Maeda, K.; Domen, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655.
- (19) Kato, H.; Kudo, A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 373.
- (20) Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Takeshita, K.; Onishi, H. *Topics in Catalysis* **2005**, *35*, 211.
- (21) Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Onishi, H. *J. Molecular Catal. A* **2003**, *199*, 85.
- (22) 山方 啓, 石橋孝章, 大西 洋, *表面科学* **2003**, *24*, 46.
- (23) たとえば Pankove, J. I. In *Optical Processes in Semiconductors*; Dover: New York, 1975.
- (24) Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Kato, H.; Kudo, A.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14383.
- (25) Iwase, A.; Kato, H.; Okutomi, H.; Kudo, A. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1260.
- (26) Maruyama, M.; Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13918.
- (27) Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A. *Chem. Sus. Chem.* **2009**, *2*, 873–877.
- (28) Kato, H.; Asakura, K.; Kudo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3082.
- (29) 3 節で取り上げた Pt ナノ粒子が代表的な助触媒である。他の遷移金属や NiO, RuO₂, IrO₂ など用いられる。
- (30) O'Shea, S. J.; Gosvami, N. N.; Lim, L. T. W.; Hofbauer, W. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 08LA01.
- (31) Kimura, K.; Ido, S.; Oyabu, N.; Kobayashi, K.; Hirata, Y.; Imai, T.; Yamada, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 194705.
- (32) Hiasa, T.; Kimura, K.; Onishi, H.; Ohta, M.; Watanabe, K.; Kokawa, R.; Oyabu, N.; Kobayashi, K.; Yamada, H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21423.

(受理日 2011 年 3 月 22 日)

大西 洋(おおにし ひろし)

所属: 神戸大学大学院理学研究科化学専攻 教授

専門分野: 界面反応化学

連絡先: 〒 657-8501 神戸市灘区六甲台町

電子メール: oni@kobe-u.ac.jp

URL: <http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/>