

## 新博士紹介

1. 氏名 齊藤多鶴子 (IM & T Research, Inc.)
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月日 1999年3月
5. 題目 ルチル単結晶(110)表面における金属含有色素の吸着構造に関するX線散乱法を用いた研究

### 6. 要旨

【はじめに】酸化チタンを用いた太陽電池は、クリーンなエネルギー源として注目され、光-電気エネルギーの変換効率を向上させる研究が進められてきた。最近、O'Reganらによって色素増感法を用い10%の変換効率を得られた<sup>1)</sup>ことで、実用化研究が加速した。彼らの用いた色素は周辺部にカルボキシル基があることが特徴で、このような色素分子を用いることで、酸化チタンに対する色素の吸着構造が電荷移動に有利になるように最適化されたと考えられる。

色素から酸化チタンへの電子移動過程を評価することは工業的に意義があるが、そのためには色素の吸着構造を解明することが必要である。しかし、酸化チタン表面に対する色素の吸着構造を実用条件で評価した研究は多くない。

電子移動過程と関連する色素吸着構造の特徴は以下の3点にあり、酸化チタン表面と色素分子の中心金属イオンとの距離を求めることで解明できると考えられる。

- (1) 色素の積層構造 (単分子膜が積層しているか)
- (2) 色素と酸化チタンとの結合距離
- (3) 色素平面の酸化チタン表面に対する向き (酸化チタン表面に対して垂直か平行か)

本研究では、鏡面反射条件および回折条件の定在波法<sup>2)</sup>を併用することにより、色素分子中心金属イオンと酸化チタン表面との距離を精密に求め、色素増感効果に関与する色素吸着構造を解明することを目標とした。

【実験】酸化チタン電極モデルとして、ルチル単結晶(110)面の片面鏡面研磨した基板 (中住結晶ラボラトリー製) を使用した。基板は洗浄後、 $10^{-3}$  Pa の真空中でアニールし、その後0.1 mM の色素溶液に浸漬した。色素はカルボキシル基を持つフタロシアニンコバルト (Tetracarboxyphthalocyanine Co ; 和光純薬製) を使用した。

色素吸着前の基板の状態を評価するため、表面粗さ測定とFT-IR測定を行った。

X線散乱法の実験は物質構造科学研究所BL4AおよびBL17Aにおいて行った。まず、吸着色素層の密度分布と膜厚をX線鏡面反射率測定<sup>3-7)</sup>によって求め、単分子層が形成されていることを確認した。基板表面から色素中心のコバルトイオンまでの鏡面反射条件の定在波法を用いて<sup>8,9)</sup>ナノメートルオーダーで求め、110反射を用いた定在波法を適用して<sup>10,11)</sup>、 $\pm 0.005$  nmの精度で決定した。

【結果】基板の表面粗さは0.15~0.20 nmであった。また、

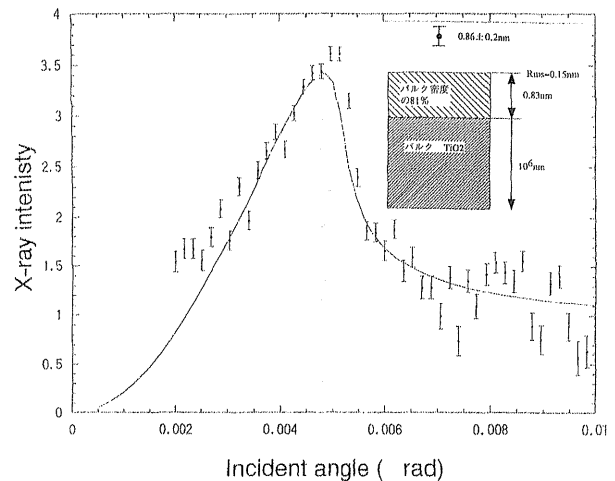


Figure 1. Result of specular condition. Simulation model is shown on inset. Surface roughness and density of substrate are from result of X-ray specular reflectivity measurements.

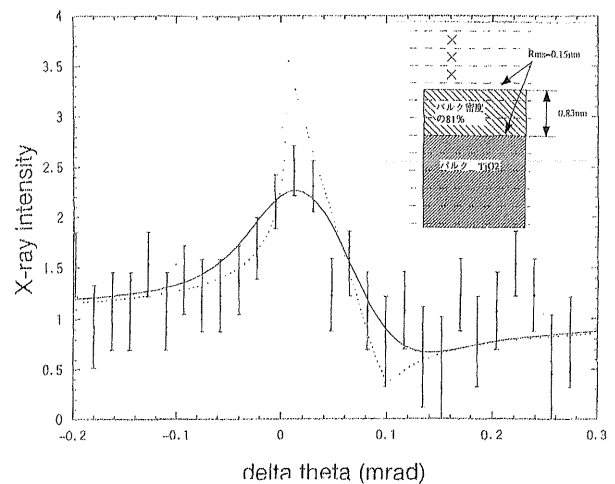


Figure 2. Result of diffractive condition. Solid line is considered mosaicity (FWHM=0.1 mrad) and scale of regularity is 0.8. Inset is simulation model, the expected location of Co ion is shown by the cross signs.

FT-IR測定から、基板表面には水酸基がO-H結合軸をルチル(110)表面に平行にして存在することがわかった。また、X反射率測定の結果では基板表面に密度低下層が存在した。吸着前の基板では、密度低下はバルク密度の22%、層の厚さは0.89 nmであった。この表面層の密度低下は色素吸着後28%に変化していた。これらの結果を基板モデルに取り入れて吸着層の解析を行った。

鏡面反射条件の定在波法による解析結果をFig. 1に示す。これとX線鏡面反射率測定の結果から、基板表面から色素中心のコバルトイオンまでの距離は、0.66~1.06 nmと求められた。回折条件の定在波法による解析結果をFig. 2に示す。この結果から、コバルトイオンの位置は、定在波の周期をTとすると $0.50 \pm 0.02 T$ にあることがわ

かった。この2つの結果から、色素中心のコバルトイオンとルチル基板表面までの距離は0.980~0.985 nm と求められた。

【考察】以上の結果より、試料色素分子の吸着構造について以下のようなモデルが提案される。

(1) ルチル単結晶(110)面において試料色素分子は単分子層を形成している。

(2) 分子平面は基板表面に対してほぼ直立しており、基板と色素分子との間に低密度層が存在することが仮定される。

(3) FT-IR 測定の結果から、基板表面は水素で終端されていることがわかった。従って、低密度層を介して、色素のカルボキシル基は基板表面のOH基と結合している。

## 新博士紹介

1. 氏名 清水雄一郎 (東北大学科学計測研究所)
2. 提出論文大学 東北大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 所得年月日 1999年3月
5. 提出題目 シンクロトロン放射光を用いた内殻励起分子ダイナミクスの探索

### 6. 要旨

分子が数十から数千 eV の光を吸収すると分子の内殻電子は励起または電離する。内殻励起された分子は自動電離による電子放出と解離によって緩和する。一般に、はじめにオージェ過程を中心とする電子緩和が起き、その後、イオン性解離が起こる。内殻励起分子の複雑な緩和の動力学を理解するためには、オージェ電子と解離生成イオンのエネルギー分布と励起光直線偏光軸 ( $E$  ベクトル) に対する角分布、オージェ電子とイオンとのエネルギー相関を知ることが重要である。本研究は、孤立分子を対象とし、内殻励起分子が解離に至る諸過程を解離生成イオンの角分布測定やオージェ電子とイオンとの同時計測などの手法を用いて観測し、内殻励起分子の電子緩和と解離ダイナミクスを明らかにすることを目的とする。

三塩化ホウ素分子  $\text{BCl}_3$  は基底状態で  $D_{3h}$  対称性をもつ平面分子である。B 1s 軌道に空孔が生じると約10 fs 程度でオージェ電子緩和が起きる。この内殻空孔の寿命の間に分子が変形することが可能である。 $\text{BCl}_3$  分子の内殻空孔状態においてどのような分子変形が起こるか、分子変形が電子緩和に続いて起こる解離過程にどのような影響を及ぼしているかを探究するために解離生成イオンの角分布測定、共鳴オージェ電子とイオンとの同時計測を行った。イオンの角分布測定は電場阻止型のイオン分析器を用いた。この分析器は  $E$  ベクトルに対し平行と垂直方向に装着し、運動エネルギーが5 eV 以上の解離生成イオンを検出した。オージェ電子-イオン同時計測は回転可能なエネルギー

## 参考文献

- 1) O'Regan, M. Gratzel: Nature **357**, 737 (1991).
- 2) J. Zeegenhagen: Surface Science Report **18**, 199 (1993).
- 3) L. G. Parrat: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 4) 宇佐美, 鈴木: 日本応用磁気学会誌 **18**, 38 (1994).
- 5) 桜井: 応用物理学会「薄膜・界面分科会基礎講座」講義資料, 1996.
- 6) N. Awaji: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1013 (1995).
- 7) N. Awaji: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L67 (1996).
- 8) A. Iida: Adv. in X-Ray Anal. **35**, 795 (1992).
- 9) A. Iida: Adv. in X-Ray Anal. **34**, 22 (1991).
- 10) 菊田: 応用物理 **55**, 697 (1986).
- 11) N. Koto: Acta. Cryst. **A54**, 203 (1998).

(受付番号00048)

一分析器でオージェ電子を検出し、 $E$  ベクトルに対し垂直方向に固定した、同じ型のエネルギー分析器でイオンを検出することによって行った。

B 1s 電子励起領域におけるイオン収量スペクトルにはイオン化しきい値よりも下に  $2a_2''$  への遷移と  $4e'$  への遷移に対応する吸収が強く観測される (図1)。 $2a_2''$  は非結合性軌道で、 $4e'$  は反結合性軌道である。B 1s 内殻は  $a_1'$  対称性の分子軌道である。B 1s 軌道から  $4e'$  への遷移は遷移双極子モーメントが分子平面に対して平行で、 $2a_2''$  への遷移は遷移双極子モーメントが分子平面に対して垂直である。 $2a_2''$  励起における解離生成イオンの角分布測定では  $E$  ベクトルに対し90度方向に強く観測された (図2)。解離のモーメントは分子結合軸に沿って発生するので、平面分子が解離すると分子平面内にイオンが放出される。 $2a_2''$  励起は垂直遷移であるので、 $E$  ベクトルに対して解離生成イオンは90度方向に強く現われ、0度方向には観測されないはずである。しかし、0度方向にもイオンが観測され、イオンが分子面外にも放出されることを示している。すなわち、分子が  $2a_2''$  内殻励起状態で平面構造からピラミッド構造に変形することを示唆する。等核近似を用いて  $\text{BCl}_3$  分子の B 1s 電子を  $2a_2''$  に励起した状態を  $\text{CCl}_3$  分子の基底状

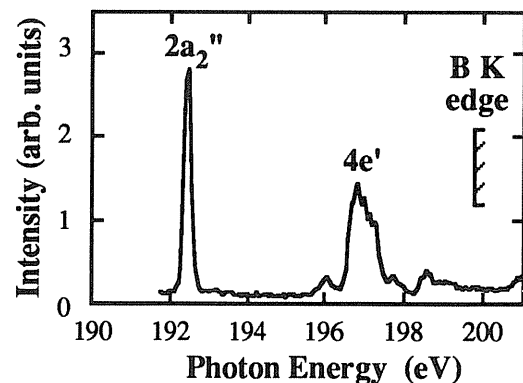


図1 B 1s 電子励起領域におけるイオン収量スペクトル