

Wed. Nov 3, 2021

Room C

Surface Science(SS3) Structure

[1Cp01-13] SS3

Chair:Yoichi Yamada(University of Tsukuba), Noriyuki Tsukahara(National Institute of Technology, Gunma College)
1:30 PM - 5:00 PM Room C (Takamatsu)

[1Cp01] Observation of the growth and surface

structure of ice on ionic crystal by atomic force microscopy

*kota iwata¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. University of Tokyo)

1:30 PM - 1:45 PM

[1Cp02] First-principles study for monolayer ice structure on Pt(111) surface

*jun haruyama¹, Toshiki Sugimoto^{2,3}, Osamu Sugino¹
(1. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 2. Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, 3. Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency)

1:45 PM - 2:00 PM

[1Cp03] Competition between adsorbate-adsorbate coupling and adsorbate-substrate coupling in the superstructure formation of molecule layers

*Noriyuki Tsukahara¹, Jun Yoshinobu² (1. National Institute of Technology, Gunma College, 2. Institute for Solid State Physics, the university of Tokyo)

2:00 PM - 2:15 PM

[1Cp04] Molecular nanowire growth using large dipole interaction

*toyokazu yamada^{1,2}, Kenta Yokota¹, Yoshihiro Nakazawa¹, Kaho Aramoto¹, Ryohei Nemoto¹, Peter Krueger^{1,2}, Takashi Karatsu^{1,2} (1. Chiba Univ., 2. Chiral Research Center in Chiba University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1Cp05] On-surface synthesis of two-dimensional molecular film and transition metal adsorption

*Shingo Kanazawa¹, Yasunari Kimoto¹, Keisuke Fukutani², Satoshi Kera², ToyoKazu Yamada¹ (1. Chiba Univ., 2. Institute for Molecular Science)

2:30 PM - 2:45 PM

[1Cp06S] STM and UPS study of on-surface constructed host-guest complexes

*Fumi Nishino¹, Ryohei Nemoto¹, Chi-Hsien Wang², Masaki Horie², Takuya Hosokai³, Yuri Hasegawa⁴, Satoshi Kera⁴, Toyokazu Yamada¹ (1. Chiba Univ., 2. Taiwan Tsing Hua Univ., 3. AIST, 4. IMS)

2:45 PM - 3:00 PM

[その他] Break time

3:00 PM - 3:15 PM

[1Cp08S] Direct observation of alloy cluster by STEM

*Yuji Akada¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹
(1. Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)

3:15 PM - 3:30 PM

[1Cp09] Structural analysis of defect structure in rutile TiO₂ by µSR method

*hiroko miwa¹, Koichiro Shimomura², Amba Datt Pant², Eiko Torikai³, Kanetada Nagamine^{2,4}, Kiyotaka Asakura⁵ (1. The University of Electro-Communications, 2. High Energy Accelerator Research Organization, 3. University of Yamanashi, 4. University of California, 5. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Cp10R] Analyses of defects behavior near the interfaces of Au/Li₃PO₄ using neural network potential

*Koji Shimizu¹, Yasunobu Ando², Emi Minamitani³, Satoshi Watanabe¹ (1. The University of Tokyo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Institute for Molecular Science)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Cp11S] STM observation of rectangular-like lattices on cleaved graphene and its origin

*Junhuan Li¹, Shaoxian Li¹, Kentaro Kawai¹, Kouji Inagaki¹, Kazuya Yamamura¹, Kenta Arima¹ (1. Graduate school of Engineering, Osaka University)

4:00 PM - 4:15 PM

[1Cp12S] Local effect of sqrt(13)xsqrt(13) reconstruction on single-layer FeSe/SrTiO₃

*WEN SI¹, TOMOAKI TANAKA¹, SATORU ICHINOKURA¹, TORU HIRAHARA¹ (1. School of Science, Tokyo Institute of Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[1Cp13] Creation and function of new two-dimensional materials of boron

*takahiro kondo¹ (1. University of Tsukuba)

4:30 PM - 5:00 PM

Surface Science(SS3) Structure

[1Cp01-13] SS3

Chair: Yoichi Yamada (University of Tsukuba), Noriyuki Tsukahara (National Institute of Technology, Gunma College)

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:00 PM Room C (Takamatsu)

- [1Cp01] Observation of the growth and surface structure of ice on ionic crystal by atomic force microscopy
*kota iwata¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. University of Tokyo)
1:30 PM - 1:45 PM
- [1Cp02] First-principles study for monolayer ice structure on Pt(111) surface
*jun haruyama¹, Toshiki Sugimoto^{2,3}, Osamu Sugino¹ (1. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 2. Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, 3. Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency)
1:45 PM - 2:00 PM
- [1Cp03] Competition between adsorbate-adsorbate coupling and adsorbate-substrate coupling in the superstructure formation of molecule layers
*Noriyuki Tsukahara¹, Jun Yoshinobu² (1. National Institute of Technology, Gunma College, 2. Institute for Solid State Physics, the university of Tokyo)
2:00 PM - 2:15 PM
- [1Cp04] Molecular nanowire growth using large dipole interaction
*toyokazu yamada^{1,2}, Kenta Yokota¹, Yoshihiro Nakazawa¹, Kaho Aramoto¹, Ryohei Nemoto¹, Peter Krueger^{1,2}, Takashi Karatsu^{1,2} (1. Chiba Univ., 2. Chiral Research Center in Chiba University)
2:15 PM - 2:30 PM
- [1Cp05] On-surface synthesis of two-dimensional molecular film and transition metal adsorption
*Shingo Kanazawa¹, Yasunari Kimoto¹, Keisuke Fukutani², Satoshi Kera², ToyoKazu Yamada¹ (1. Chiba Univ., 2. Institute for Molecular Science)
2:30 PM - 2:45 PM
- [1Cp06S] STM and UPS study of on-surface constructed host-guest complexes
*Fumi Nishino¹, Ryohei Nemoto¹, Chi-Hsien Wang², Masaki Horie², Takuya Hosokai³, Yuri Hasegawa⁴, Satoshi Kera⁴, Toyokazu Yamada¹ (1. Chiba Univ., 2. Taiwan Tsing Hua Univ., 3. AIST, 4. IMS)
2:45 PM - 3:00 PM
- [その他] Break time
3:00 PM - 3:15 PM
- [1Cp08S] Direct observation of alloy cluster by STEM
*Yuji Akada¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)
3:15 PM - 3:30 PM
- [1Cp09] Structural analysis of defect structure in rutile TiO₂ by µSR method
*hiroko miwa¹, Koichiro Shimomura², Amba Datt Pant², Eiko Torikai³, Kanetada Nagamine^{2,4},

Kiyotaka Asakura⁵ (1. The University of Electro-Communications, 2. High Energy Accelerator Research Organization, 3. University of Yamanashi, 4. University of California, 5. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Cp10R] Analyses of defects behavior near the interfaces of Au/Li₃PO₄ using neural network potential

*Koji Shimizu¹, Yasunobu Ando², Emi Minamitani³, Satoshi Watanabe¹ (1. The University of Tokyo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Institute for Molecular Science)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Cp11S] STM observation of rectangular-like lattices on cleaved graphene and its origin

*Junhuan Li¹, Shaoxian Li¹, Kentaro Kawai¹, Kouji Inagaki¹, Kazuya Yamamura¹, Kenta Arima¹ (1. Graduate school of Engineering, Osaka University)

4:00 PM - 4:15 PM

[1Cp12S] Local effect of sqrt13xsqrt13 reconstruction on single-layer FeSe/SrTiO₃

*WEN SI¹, TOMOAKI TANAKA¹, SATORU ICHINOKURA¹, TORU HIRAHARA¹ (1. School of Science, Tokyo Institute of Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[1Cp13] Creation and function of new two-dimensional materials of boron

*takahiro kondo¹ (1. University of Tsukuba)

4:30 PM - 5:00 PM

原子間力顕微鏡によるイオン結晶上における氷の成長と表面構造の観察

○岩田 孝太^{1*}, 杉本 宜昭¹¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科

Observation of the growth and the surface structure of ice on ionic crystal by atomic force microscopy

○Kota Iwata^{1*} and Yoshiaki Sugimoto¹¹The University of Tokyo

氷の表面は、様々な物理・化学現象と密接にかかわっていることが明らかになってきている¹⁾。それらの現象を正確に理解するためには、氷表面の構造を原子レベルで正確に知ることが重要である。そのため、過去には、低速電子線回折²⁾や He 原子線散乱³⁾など、様々な手法によって氷の表面構造が調べられてきた。しかし、明確な構造の同定には至っておらず、特に原子スケールでの局所的な構造はわかっていなかった。最近、我々のグループでは、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いることで、金属基板上に成長させた氷 I の basal 面の高分解能観察に成功し、basal 面では局所的な 2 × 2 の周期性が、基板の金属種や結晶中の構造などの影響を受けることなく常に現れることを明らかにした⁴⁾。これまでの研究では、氷の成長のための基板として Pt(111) や Ru(0001) といった、氷 I と同様の対称性かつ格子不整合の小さな金属基板が主に使われてきており、それらが異なる基板でも同一の構造ができるかは自明ではない。そこで、本研究では、対称性の異なるイオン結晶である KCl(001) 面を基板として用いて、氷の成長と表面構造の AFM 観察を行った。

KCl(001) 基板は単結晶を空気中でへき開し、超高真空中でアニールすることで清浄表面を得た。140 K 程度に保った清浄表面に任意の量の H₂O を曝露することで氷の作成を行った。すべての測定は 90 K の超高真空において AFM を用いて行った。

まず、数 ML 程度の少量の H₂O を曝露したところ、少数の氷のアイランドとともに Fig. 1(a) に示す構造が観察された。この構造は 1.9 nm の長い周期性を持ち、氷アイランド以外の基板の全部分を覆っていた。この周期構造は、対称性の異なる結晶氷と KCl(001) 表面との間を結ぶ界面の構造であると予想される。

H₂O の曝露量を増やすと、3 次元的な氷が形成され

始める。曝露量が比較的小さい状態でも氷は基板表面全体を覆い、最終的には表面全体が平坦な氷で覆われた。この氷上に存在するステップは 0.37 nm 程度であり、氷 I の basal 面でのステップの高さ (=0.366 nm) と一致することから、氷 I が形成されていることが確認できた。この氷の表面を高分解能 AFM 観察した結果を Fig. 1(b) に示す。ここでは、氷を形成する一部の水分子中の水素原子が表面から突き出して輝点として画像化されている。輝点は、一見すると無秩序に分布しているが、自己相関解析により局所的に 2 × 2 の周期性を示すことが分かった。これは、金属基板上の氷と同様の構造であり⁴⁾、性質の大きく異なる KCl(001) 表面上でも結晶氷 I が成長し、上述の固有の表面構造を形成することが確認された。発表では、薄膜、結晶氷表面の構造の詳細について議論する。

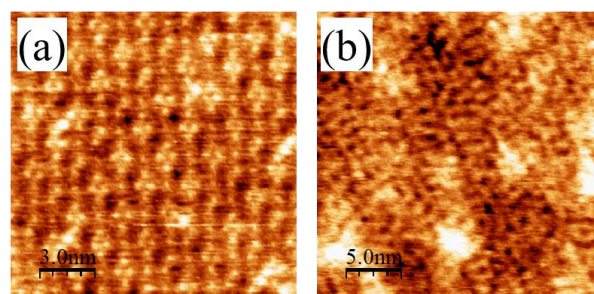


Fig. 1. KCl(001) 上に形成された (a) H₂O 薄膜と (b) 結晶氷 I basal 面の AFM 凹凸像。

文 献

- 1) E. L. Gibb et al., *Astrophys. J. Supp. Ser.* 151, 35 (2004).
- 2) N. Materer et al., *J. Phys. Chem.* 99, 6267 (1995).
- 3) A. Glebov et al., *J. Phys. Chem.*, 112, 11011 (2000).
- 4) N. Kawakami et al., *Sci. Adv.* 6, eabb7686 (2000).

*E-mail: kiwata@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

第一原理計算を用いた Pt(111)表面の単層氷構造の研究

○春山 潤^{1*}, 杉本 敏樹^{2,3}, 杉野 修¹

¹ 東京大学物性研究所, ² 分子科学研究所物質分子科学研究領域, ³ 科学技術振興機構さきがけ

First-principles study for monolayer ice structure on Pt(111) surface

○Jun Haruyama^{1*}, Toshiki Sugimoto^{2,3}, and Osamu Sugino¹

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, ²Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, ³Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency

1. はじめに

金属表面は様々な電気化学反応の起こる舞台であり, 表面上の水分子の振る舞いを理解・予測することは, 蓄電池に代表される電気化学デバイスの性能向上の指針となり得る. これまでに電子線・X線・走査型トンネル顕微鏡(STM)等の実験手法によって, 固体表面における水分子の研究が盛んに行われてきた. 近年非線形感受率虚部の正/負符号が表面水分子の H-up/H-down 構造と相関を持つことを利用したヘテロダイン検出と周波発生分光法により, 金属表面上の吸着水や氷の配向構造が明らかにされた^{1,2)}. 我々は第一原理計算を用いて, この金属表面上の水の配向構造の振る舞いの理解を目指している. 今回の発表ではその着手点として, Pt(111)表面の単層氷の構造を推定し, これまでに報告されている実験結果との整合性の比較・検討を行う.

2. 構造モデル・計算方法

単層氷の構造として Pt(111)上に規則配列した $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ モデル(Fig.1 a), STM画像の解析により提案された5・7員環で構成される $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$ モデル(Fig.1 b)³⁾, さらに

第一原理計算から提案された6員環と少量のH₂O, OHを含む $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$ モデル(Fig.1 c)⁴⁾を基本構造とし, そこからH₂Oの配向などを变化させた複数の初期構造を第一原理計算で最適化し, それぞれの吸着エネルギーを比較してPt(111)/単層氷の最安定構造を求めた.

3. 結果

吸着エネルギーは $\sqrt{3}$, $\sqrt{39}$ 5・7員環, $\sqrt{39}$ 6員環モデルでそれぞれ486, 556, 511 meV/H₂Oと求められた. 発表ではこの計算科学的に最安定と予想された $\sqrt{39}$ 5・7員環構造の吸着エネルギー, 振動スペクトル, 仕事関数, 水分子の配向等に関して実験^{1,2)}と比較して詳細に議論する.

文 献

- 1) T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Nature Phys.* **12**, 1063 (2016);
- 2) T. Sugimoto and Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 16453 (2020).
- 3) S. Nie, P. J. Feibelman, N. C. Bartelt, and K. Thumer, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 026102, (2010).
- 4) S. Meng, E. G. Wang, and S. Gao, *Phys. Rev. B* **69**, 195404 (2004).

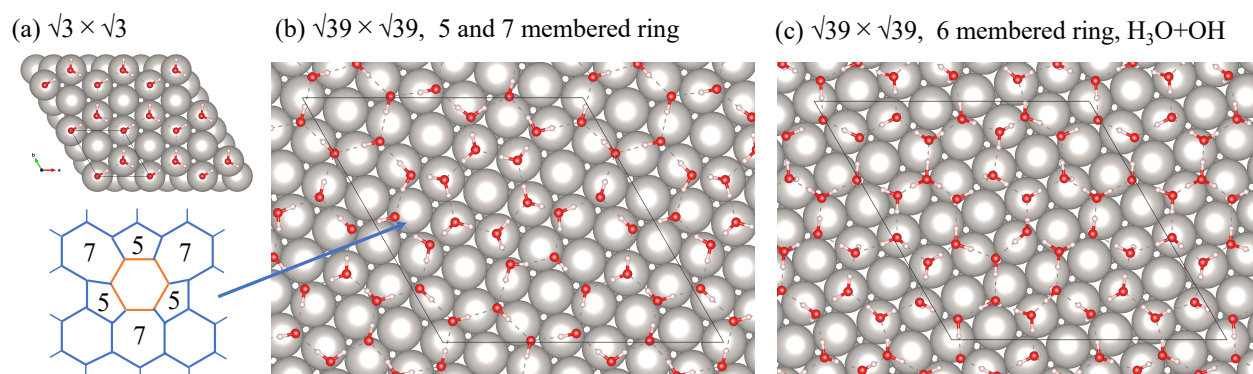


Fig. 1. Pt(111)表面の単層氷構造モデル

*E-mail: haruyama@issp.u-tokyo.ac.jp

有機分子膜の超構造形成における分子間結合と分子-基板間結合の競合

○塚原 規志^{1*}, 吉信 淳²

¹群馬高専, ²東大物性研

Competition between adsorbate-adsorbate coupling and adsorbate-substrate coupling in the superstructure formation of molecule layers

○Noriyuki Tsukahara^{1*} and Jun Yoshinobu²

¹National Institute of Technology, Gunma College, ²Institute for Solid State Physics (ISSP), the university of Tokyo

1. 背景

有機ハロゲン化合物が凝集して結晶や薄膜を形成する際、ハロゲン原子は他分子のH原子との水素結合、あるいは他分子のルイス塩基とのハロゲン結合によって凝集する。この水素結合やハロゲン結合は、分子内にてハロゲンと結合した部分に電子求引性がある場合、ハロゲン位置に σ ホールと呼ばれる正の静電ポテンシャルを持つ領域が局所的に生じることが起源で、結合に指向性が生じる[1]。

σ ホールの形成メカニズムと、それに伴って生じる水素結合やハロゲン結合は、ハロゲンの種類および分子の化学的環境に依存する。しかし、水素結合やハロゲン結合による分子の凝集について、分子の化学的環境が超構造形成にどのような影響を与えているのか、分子レベルでのボトムアップ的議論は未だ少ない。

2. 目的

本研究では、固体表面での有機ハロゲン分子の分子膜形成に着目する。基板の構造に応じて有機ハロゲン分子はどのような有機薄膜を形成するか、どのようなメカニズムで分子は凝集しているかを、STMによる単一分子観測によって明らかにすることが目的である。具体的には、Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag および Ag 多層膜の表面にて、1,3,5-トリス(4-ブロモフェニル)ベンゼン(TBB)分子が基板表面の構造に応じてどのように凝集し始めるのか、さらにどのように超構造を形成するのかを研究した。

3. 結果

Fig. 1 は、Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面、および Ag 多層膜表面に吸着させた TBB 分子の STM 像である。

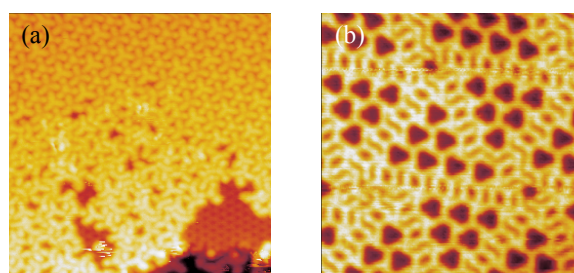


Fig. 1. Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag, および Ag 多層膜表面に吸着した TBB 分子の STM 像。(a) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag, 20 nm x 20 nm, (b) Ag 多層膜, 15 nm x 15 nm.

($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面では 2 種類の分子配列が観測され、片方は基板と Commensurate ((a) 右上の領域)、もう片方はほぼランダム((a) 左下の領域)な構造が得られた。Ag 多層膜では、三角形のドメイン内に分子が規則正しく配列する構造をとる。

($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面での Commensurate な配列は分子-基板間結合と分子間水素結合によって決まる構造である。ランダムな配列は、2 分子間の水素・ハロゲン結合が基板との結合より優先される構造である。Ag 多層膜では、ドメイン内で 3 分子の triple halogen bond で凝集し、ハロゲン結合が優勢となる。このように、基板に応じて分子間結合メカニズムが異なるが、薄膜の構造は水素結合、ハロゲン結合、および分子-基板間結合の 3 種の結合のバランスで決まることがわかった。講演では、それぞれの薄膜構造と分子間結合に関しての詳細を紹介する。

文献

[1] P. Politzer et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 11178 (2013).

*E-mail: ntsukahara@gunma-ct.ac.jp

有機分子のもつ巨大ダイポールを用いた分子ナノワイヤー成長

○山田 豊和^{1,2*}, 横田 健太¹, 中澤 芳洋¹, 荒本 夏帆¹, 根本 諒平¹,
ピーター クリュージャー^{1,2}, 唐津 孝^{1,2}

¹千葉大学大学院工学研究院, ²千葉大学分子キラリティー研究センター

Molecular nanowire growth using large dipole interaction

○Toyo Kazu Yamada^{1,2*}, Kenta Yokota¹, Yoshihiro Nakazawa¹, Kaho Aramoto¹, Ryohei Nemoto¹,
Peter Krüger^{1,2} and Takashi Karatsu^{1,2}

¹Chiba University, ²Chiral Research Center in Chiba University

1. はじめに

金属原子を有機分子に取り込めると、分子内の配位子場により磁性金属の電子スピン状態は変化する。新たな磁気スピン特性や発光特性を創り出すことができる。我々は近年、分子磁石、一酸化炭素、環状分子など、様々な貴金属基板上での規則配列分子と電子構造の解明を行ってきた。¹⁻⁴⁾

本研究では、巨大ダイポールを有する有機分子を用いた場合、どのような成長過程が生じるかを検証する。巨大ダイポール 17.84 Debye を有する有機分子として、Ir(III) 錯体 : *fac*-tris[2-(4-trifluoromethylphenyl)-3-butyl-[1,3]-imidazolynato-C², N¹] iridium(III) [*fac*-(CF₃pim)₃]を使用した (右図)。⁵⁾

2. 実験と結果

本研究は全て、自作・超高真空・低温 (78 K)・走査トンネル顕微鏡 (STM)装置を用いて実施した。W 探針を使用した。近年、炎エッチングによる新たな探針作製法を確認したので文献^{6,7)}をご覧ください。

Ir(III) 錯体の真空昇華レートは、水晶振動子による個数制御から導出し⁸⁾、基板表面に室温で吸着した。その後、試料を、真空を破らずに低温 STM 槽に移動し、STM 計測を実施した。基板として、原子レベルで平坦 (原子テラス幅 >50 nm)・清浄にした Au(111)と Cu(111)表面を使用した。Au(111)表面上では、Ir(III) 錯体は自己組織化し規則配列二次元単層膜を形成した (1.4 nm×1.4 nm 周期)。ところが、Cu(111)表面では、特徴的な、一次元ナノワイヤーを形成した。一本のワイヤー内では、単分子が二列で 1.3 nm×1.3 nm 周期で配列していた。Cu(111)上に吸着した単分子は、図のよう

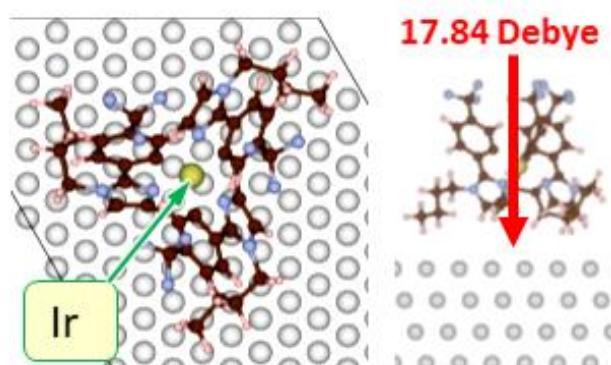


Fig. 1. 清浄・平坦な貴金属基板上に吸着した Ir(III)錯体の単分子計算モデル図。17.84 Debye の巨大ダイポールを有する。

な下向き面直ダイポールを有する。しかし、分子が熱拡散で 2 個以上吸着した際、面内ダイポールが発生したと考えられる。これが核となり、面内ダイポールに引き寄せられるようにして、ナノワイヤーが成長したと考える。詳細を報告する。

文 献

- 1) H. Chen, T. K. Yamada, W. Wulfhekel, *et al.*: Phys. Rev. B **103**, 085423 (2021).
- 2) E. Inami, T. K. Yamada, *et al.*: J. Phys. Chem. C **124**, 3621 (2020).
- 3) N. K. M. Nazriq, P. Krueger, and T. K. Yamada: J. Phys. Chem. Lett. **11**, 1753 (2020).
- 4) R. Nemoto, T. K. Yamada, *et al.*: J. Phys. Chem. C **123**, 18939 (2019).
- 5) Karatsu *et al.*: Inorg. Chem. **52**, 12338 (2013).
- 6) Y. Goto, T. K. Yamada, *et al.*: Appl. Surf. Sci. **542**, 148642 (2021).
- 7) T. Yamaguchi, T. K. Yamada, *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **90**, 063701 (2019).
- 8) T. K. Yamada, *et al.*: Anal. Chem. **90**, 8954 (2018).

*E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

前駆体分子による表面合成二次元膜の作製と遷移金属吸着

○金沢 真伍¹, 木元 康成¹, 福谷 圭祐², 解良 聡², 山田 豊和^{1*}

¹千葉大学大学院工学研究院, ²分子科学研究所

On-surface synthesis of two-dimensional molecular film and transition metal adsorption

○Shingo Kanazawa¹, Yasunari Kimoto¹, Keisuke Fukutani², Satoshi Kera², Toyo Kazu Yamada^{1*}

¹Chiba University, ²Institute for Molecular Science

表面合成法による新たな高分子作製例として、貴金属基板表面上でのグラフェンナノリボンがある。利点として、高品質で不純物の少ない単分子膜が作製できる。

本研究で我々は、超高真空環境の貴金属表面上において、TBB 分子 (1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene) を Ullmann Coupling させ、二次元格子を作製することを目指す。さらに、分子格子に遷移金属コバルト Co を吸着し、分子格子との結合を確認したい。

Ullmann 反応を Fig.1 で説明する。ハロゲンを終端とする有機分子を前駆体として用いる (始状態)。貴金属表面上での加熱によりハロゲン元素が脱離し、有機分子同士が C-C 結合を形成し、ポリマー化される (終状態)。Ullmann 反応では、始状態と終状態の間で C-metal-C 結合の中間状態が存在する。^{1,2)}

表面形状および分子・原子構造は、原子分解能を有する走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて測定した。電子構造は、紫外光電子分光法 (UPS) と走査トンネル分光法 (STS) を用いて測定した。

基板として、Au(001), Au(111), Cu(111) 基板を用いた。基板は、超高真空中で Ar⁺ sputter (0.8 kV) と anneal (880 K) サイクルにより清浄化し、原子レベルで平坦

な表面 (テラス幅 100 nm 以上) を得た。基板温度を室温に保持しつつ、TBB 分子を真空昇華 (1×10^{-6} Pa, るつぼ温度 約 400 K) し基板表面に吸着した。

Au 表面では追加加熱 (~420 K) で終状態となった分子格子を確認した。構成する格子の割合は、五角形 (46%)、六角形 (51%)、七角形 (3%) であった。一方、Cu(111) 上では追加加熱無しでも、中間状態と考えられる分子格子を確認した。構成する格子の割合は、五角形 (36%)、六角形 (39%)、その他多角形 (25%) であった。

Cu 基板に TBB を吸着した表面での UPS/XPS 測定は、電子状態変化を示した。しかし、電子線回折スポットは確認されず、格子の不規則性を示した。現在、基板加熱しながら TBB 分子昇華実験を行い、格子の規則性向上を行っている。詳細報告する。

また、遷移金属 Co を、格子分子へ電子衝撃法 (870 V, flux 4 nA, 120 s) で約 0.2 ML 蒸着した際、クラスターは確認できたが、格子との結合は不鮮明であった。

文 献

- 1) Björk et al., Am. Chem. Soc. 135 (2013) 5768-5775.
- 2) Chen et al., J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 6820-6830.

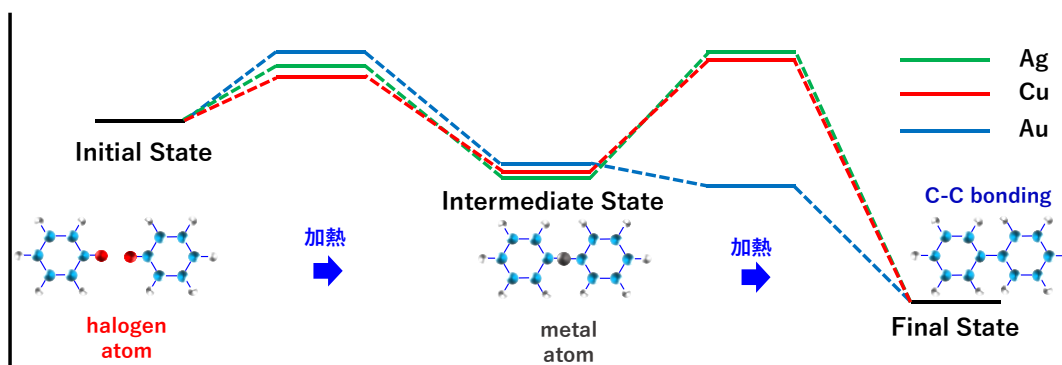


Fig. 1. 金、銅、銀の fcc 上 TBB 分子のそれぞれの状態のエネルギーダイアグラム。

*E-mail: toyo Yamada@faculty.chiba-u.jp

STM と光電子分光による超高真空貴金属表面上での包接化合物の作製

○西野 史¹, 根本 諒平¹, 王 祺嫻², 堀江 正樹², 細貝 拓也³, 長谷川 友里⁴,
解良 聡⁴, 山田 豊和^{1*}

¹千葉大学, ²台湾清華大学, ³産業技術総合研究所, ⁴分子科学研究所

STM and UPS study of on-surface constructed host-guest complexes

○Fumi Nishino¹, Ryohei Nemoto¹, Chi-Hsien Wang², Masaki Horie², Takuya Hosokai³, Yuri Hasegawa⁴,
Satoshi Kera⁴, and Toyo Kazu Yamada^{1*}

¹Chiba Univ., ²Taiwan Tsing Hua Univ., ³AIST, ⁴IMS

自動車のタイヤと車軸を合体させるように、有機分子のホスト分子とゲスト分子を合体させることで、分子マシンを作製できる。分子マシンは、溶液中やバルク結晶での実用化検証が進められてきた。バルク結晶では、[ferrocenylmethyl(methyl)-ammonium]⁺ (PF₆)⁻ (Fc-ammonium 塩)をゲスト分子、dibenzo[18] crown-6 ether をホスト分子とした包接化合物で、光と熱による外部刺激応答が確認され、分子マシン材料になりうることが実証されてきた。¹⁾

本研究で我々は、包接化合物を、超高真空環境にて貴金属基板表面上で合成した。特徴的な点は、①表面特有の対称性により新たな分子マシン特性が期待できる事、②基板原子配列を利用することで規則配列分子マシン膜が実現できる事、の2点が挙げられる。超高真空・低温・走査トンネル顕微鏡(STM)による実空間高分解能観察と、超高真空・室温・光電子分光(UPS)による電子状態計測より、Cu(111)上に製膜した 4,4', 5,5'-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (Br-CR) (7×4) 配列への、^{2,3)} Fc-ammonium 塩吸着構造と電子状態変化を調べた。

本研究で使った Fc-ammonium 塩は、一般的なフェロセン分子とは異なる。⁴⁾ フェロセンは室温で真空にただけで昇華する。しかし、Fc-ammonium 塩とすることで、約 380 K で昇華制御できた。Fc-ammonium 塩を Cu(111)に吸着した際、フェロセン分子とは明らかに異なることを STM 像観察より確認した。

Br-CR 膜に、基板温度室温で 0.1 monolayer (ML) Fc-ammonium 塩を蒸着したところ(1×10⁻⁶ Pa)、3つの輝点からなる s 字型構造体(大きさ 1.5×2.0 nm)を確認した。先行のフェロセンの一般的な STM 観察との比較から、1つの輝点が1分子である可能性が示唆され

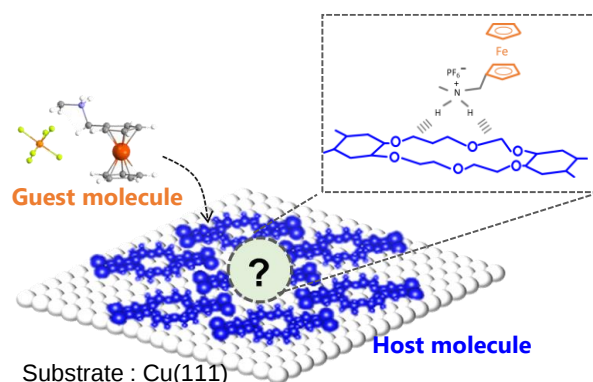


Fig. 1. 基板上でのホスト-ゲスト分子からなる包接化合物のモデル図

る。大事な点は、s 字型構造体が Br-CR 格子に従って吸着していたことである。つまり、s 字型をなす Fc-ammonium 塩は Br-CR にトラップされており、包接化合物を形成している可能性が確認できた。

一方、0.3 monolayer (ML) Fc-ammonium 塩を蒸着したところ、5つの輝点からなる x 字型構造体(大きさ 0.9×1.4 nm)を確認した。

Fc-ammonium 塩が密の場所では x 字型、疎の場所では s 字型が確認できることから、Fc-ammonium 塩単分子間の相互作用により、s 字および逆 s 字型分子は、x 字型形状に変化したことが考えられる。

今後 STM 研究では、STM 探針を用いて単分子への電界および力印加による吸着構造変化を検証する。

文 献

- 1) C.-H. Wang, *et al.*, Chem. Sci., **12**, 3871 (2021).
- 2) R. Nemoto *et al.*, J. Phys. Chem. C. **123**, 18939 (2019).
- 3) R. Nemoto *et al.*, 表面と真空 **63**, 465 (2020).
- 4) M. Ormaza *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 395 (2015).

*E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

3:00 PM - 3:15 PM (Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 5:00 PM Room C)

[その他] Break time

走査型透過電子顕微鏡による合金クラスターの直接観察

○赤田 雄治, 今岡 享稔, 山元 公寿*

¹ 東京工業大学 化学生命科学研究所

Direct observation of alloy cluster by STEM

○Yuji Akada, Takane Imaoka and Kimihisa Yamamoto*

Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

金属クラスターは、バルク金属や金属ナノ粒子と異なる性質を発現し、高機能性材料としての応用が期待されている。金属クラスターの中でも、複数の金属種を混ぜ合わせた合金クラスターは、特異的な性質を発現することが期待されるものの、その合成・分析の難しさや組み合わせの多さから、十分な実験的調査が為されているとは言えない。そのため、合金クラスターの性質を明らかにするための新たな実験手法が必要である。

我々は原子分解能の走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) を用いた白金クラスターPt₄のリアルタイム動態観察に成功している¹⁾。本研究では、原子分解能STEM観察を合金クラスターに対して実施し、その画像解析から合金クラスターの性質を見出すことを目的としている。

2. 実験手法

アークプラズマ蒸着法 (Arc Plasma Deposition method, APD 法) を用いて、グラフェンナノパウダー (Graphene Nano Powder, GNP) 担体上に目的の金属原子を蒸着させた。APD 法による試料作製では、複数の金属種を同時に蒸着させることが可能であり、あらゆる組成の合金クラスターを担体上にランダムに生成することができる。

APD 法により作製した試料に対して、原子分解能STEM観察を実施し、合金クラスターの動画を撮影した。撮影したSTEM像は、画像処理ソフト ImageJ 等を用いて解析し、合金クラスターのSTEM像の解析手法を構築した。

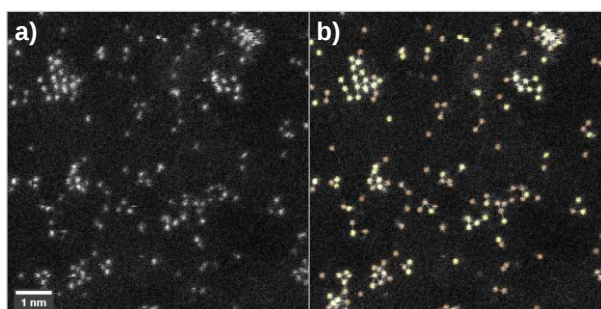


Fig. 1. a) ADF-STEM image of Au-Ru alloy cluster deposited on GNP. **b)** Analyzed ADF-STEM image. Yellow circles show Au atoms and Orange circles show Ru atoms.

3. 結果・考察

一例として、Au と Ru を同時に蒸着させた試料に対して、原子分解能STEM観察の結果を示す(**Fig. 1. a**)。ADF-STEM像では、原子番号Zの大きな元素ほど輝度が高くなるため、Au原子(Z = 79)はRu原子(Z = 44)に比べて輝度が高くなる。この2元素の輝度の違いを利用した画像解析手法を構築することで、自動で2元素の識別をすることに成功した。

輝度の違いを利用した画像解析により、Au原子とRu原子の元素マッピングに成功した(**Fig. 2. b**)。マッピング像からAu原子とRu原子が混ざり合っている様子が観察された。

以上より、APD法による試料作製と原子分解能STEMによる直接観察が、合金クラスターに対する新たな実験手法として有効であることが示された。

文 献

- 1) T. Imaoka *et al.*: Chem. Commun. 55, 4753 (2019).

*E-mail: yamamoto.k.at@m.titech.ac.jp

ミュオンスピン回転・緩和法を用いたルチル型 TiO₂ 欠陥構造解析

○三輪寛子^{1,*}, 下村浩一郎², Amba Datt Pant², 鳥養映子³, 永嶺兼忠^{2,4}, 朝倉清高⁵

¹電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター, ²高エネルギー加速器研究機構,

³山梨大学大学院医学工学総合研究部, ⁴カリフォルニア大学リバーサイド校, ⁵北海道大学触媒科学研究所

Structural analysis of defect structure in rutile TiO₂ by μ SR method

○Hiroko Ariga-Miwa^{1,*}, Koichiro Shimomura², Amba Datt Pant², Eiko Torikai³, Kanetada Nagamine^{2,4}, and Kiyotaka Asakura⁵

¹The University of Electro-Communications, ²High Energy Accelerator Research Organization, ³University of Yamanashi,

⁴University of California, ⁵Institute for Catalysis, Hokkaido University

金属酸化物内部の欠陥構造は、その化学特性や物性を大きく変えることが知られているが、欠陥は周期性を持たないため構造を明らかにすることが容易ではない。TiO₂は光触媒として広く用いられており、欠陥の導入により吸収波長を変化させられることが知られているが、やはりその欠陥構造はわかっていない部分が多い。一方、ミュオンをプローブとして用いたミュオンスピン回転/緩和/共鳴(μ SR)法は、物質中の磁場分布や水素の存在状態を調べる有力な手法である。本講演では、還元した単結晶 rutile 型 TiO₂ について、 μ SR 測定から酸素欠陥内に安定化した水素の構造と電子状態に関する知見が得られた。

素粒子(レプトン)であるミュオンには、正ミュオン(μ^+)と負ミュオン(μ^-)がある。今回用いた μ^+ には重要な特徴が二点ある。第一点は、 μ^+ が水素の軽い同位体とみなせることである。 μ^+ は水素原子核(プロトン)と同じ電荷を持ち、また、質量はその 1/9 であることに由来する。もう一点は、 μ^+ が物質内部の磁気環境のプローブとして振る舞う点である。これは μ^+ のスピンの 1/2 の磁気モーメントを持つためである。これらの特徴を生かした測定手法が、今回用いた μ SR 法である。

我々は μ SR 法を用いて還元した rutile 型 TiO₂ の bulk の欠陥が、どのように観測されるか検討した。これまでに、横磁場と縦磁場内とゼロ磁場の条件下での μ SR 測定から興味深い結果が得られた。ここではゼロ磁場での μ SR 測定から得られた結果を報告する。Fig. 1 に還元雰囲気下で加熱する前とした後の rutile 型 TiO₂ から得られた μ SR スペクトルを示す。TiO₂ を還元することで、酸素欠陥が結晶内に生じることが知られている。

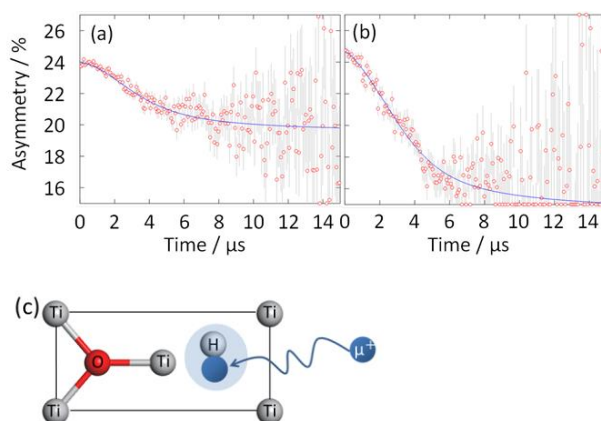


Fig. 1. Zero field μ SR spectrum of (a) stoichiometric and (b) reduced rutile TiO₂ at 15 K with error bar. Blue lines are fitting curve. (c) Structure model of muon stabilized site.

還元することで、より早い緩和、また、振動成分が観測された。還元前のスペクトルを久保島谷部関数でフィッティングしたところ、ミュオンの安定化サイトには 0.22 mT の内部磁場が存在することがわかった。これはその大きさから不純物として存在する水素の核スピン由来であると考えられる。振動成分が観測された還元後のスペクトルからは、水素の核スピンとミュオンのスピンの相互作用を考慮したフィッティングにより、ミュオンは水素から 1.7 Å の距離のサイトで安定化していることがわかった。つまり、ミュオンは水素の同位体と考えられることから、Fig. 1(c)に示したような酸素欠陥に水素が 2 つ安定化する構造が存在し得ることを見出した。

*E-mail: h-miwa@uec.ac.jp

ニューラルネットワークポテンシャルによる Au/Li₃PO₄ 界面近傍での 欠陥挙動解析

○清水 康司^{1*}, 安藤 康伸², 南谷 英美³, 渡邊 聡¹

¹ 東京大学工学系研究科, ² 産業技術総合研究所, ³ 分子科学研究所

Analyses of defects behavior near the interfaces of Au/Li₃PO₄ using neural network potential

○Koji Shimizu^{1*}, Yasunobu Ando², Emi Minamitani³, and Satoshi Watanabe¹

¹The University of Tokyo, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

³Institute for Molecular Science

1. はじめに

固体電解質である Li₃PO₄ を Au (または Ni) と Li で挟んだ積層構造は新規不揮発性メモリ[1]としての応用が検討されており、電極-固体電解質界面の構造や Li イオン分布がその動作機構の理解に重要である。我々はこれまで、密度汎関数法 (DFT) による欠陥生成エネルギーと連続体モデルの連成計算を用いて界面近傍での Li イオン分布の解析[2]を行なってきた。より詳細な解析には DFT 計算による界面モデルの直接的な取り扱いが必要となるが、計算コストの高さから妥当なモデルを用いることはきわめて困難であった。近年、計算の精度と速度の両立が期待できる手法として、ニューラルネットワークを用いた原子間ポテンシャル (NNP) が考案され[3]、Li₃PO₄ のイオン伝導度やアモルファス構造を精度よく計算できることが示されている[4, 5]。以上を念頭に、本研究では NNP を用いて Au/Li₃PO₄ 界面系に対する原子間ポテンシャルを作成し、界面近傍や Li₃PO₄ 中における欠陥挙動の解析を行った。

2. 計算方法

4 元素系 (Au-Li-P-O) の NNP 作成には、Au と Li₃PO₄ のバルク構造および Au(111)/Li₃PO₄ 界面構造を用いた。また、Li₃PO₄ 中の欠陥として、Li 空孔・Li₂O 空孔・格子間 Li をそれぞれ含むデータを作成した。そして、分子動力学計算で作成した様々な構造から多様な構造を抽出し[6]、それらに対して DFT 計算を行った。ここで得られたエネルギーと力の情報をもとに NNP を作成した。NNP の入力には、各原子の周囲の原子環境

を記述する対称性関数[3]を使用し、カットオフ距離は 9 Å とした。

3. 結果と考察

計 24164 構造に対して DFT 計算を行い、これらの構造データをもとに 4 元素系の NNP を作成した。その結果、テストデータ (10%) のエネルギーと力の予測に対する二乗平均平方根誤差は 5.78 meV/atom および 114 meV/Å となった。

次に、作成した NNP を用いて、5520 原子 (Au: 1200 原子、Li₃PO₄: 4320 原子、格子不整合 < 1.6%) を含む Au(111)/Li₃PO₄ 界面モデルで欠陥挙動を解析した。ここではまず、Li₃PO₄ 中の様々な位置での Li 欠陥 (Li 空孔・格子間 Li) を調査したところ、いずれの欠陥においても界面近傍における生成エネルギーがスーパーセル中央に比べて低くなる傾向が得られた。次に、欠陥密度依存性について調査したところ、欠陥密度の増加とともに欠陥あたりの生成エネルギーの増加がみられた。一方で、欠陥密度が高い場合でも欠陥は界面直上に存在しやすい傾向が得られた。本講演では、上記の結果に対する DFT 計算による検証結果についても報告する予定である。

本研究は JST-CREST と JSPS 科研費 (20H05285, 20K15013, 19H02544) の支援を受けたものである。

文 献

- 1) I. Sugiyama et al.: APL Mater **5**, 046105 (2017).
- 2) K. Shimizu et al.: Phys. Rev. Mater. **4**, 015402 (2020).
- 3) J. Behler and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **98**, 146401 (2007).
- 4) W. Li et al.: J. Chem. Phys. **147**, 214106 (2017).
- 5) S. Watanabe et al.: J. Phys. Energy **3**, 012003 (2021).
- 6) K. Shimizu et al.: Phys. Rev. B **103**, 094112 (2021).

*E-mail: shimizu@cello.t.u-tokyo.ac.jp

剥離グラフェンシートにおける長方形格子の STM 観察とその起源

○李 君寰*, 李 韶賢, 川合 健太郎, 稲垣 耕司, 山村 和也, 有馬 健太

大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻

STM observation of rectangular-like lattices on cleaved graphene and its origin

○Junhuan Li*, Shaoxian Li, Kentaro Kawai, Kouji Inagaki, Kazuya Yamamura, and Kenta Arima

Department of Precision Engineering, Graduate school of Engineering, Osaka University

グラフェン中の局所欠陥に由来する特異な電子状態は、工学分野において重要な役割を持つ。我々は、走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscopy: STM)により、グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG)上に形成した剥離グラフェンシートを観察し、長方形の周期を持つ電子分布を可視化した (Fig. 1)。

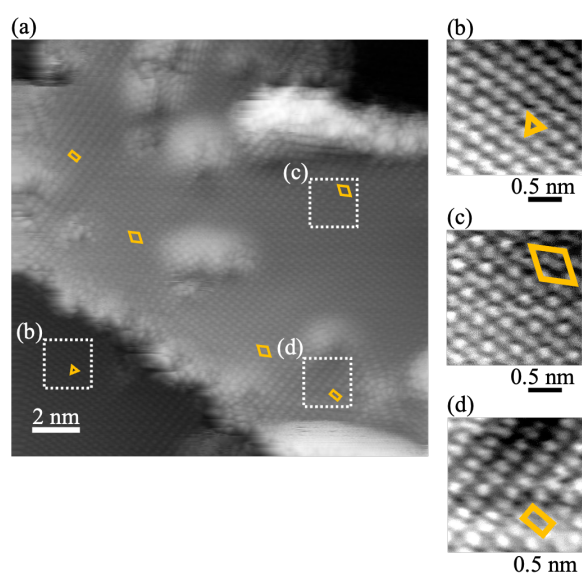


Fig. 1. (a) STM image of cleaved graphene sheet on HOPG. (b) Triangular lattice. (c) Rhombus lattice. (d) Rectangular lattice. All images were taken at a sample bias of -50 mV.

Fig. 1(a)において、三種類の特徴的な輝点配列が存在することが分かる。まず、下地の HOPG 表面上には、“Bernal stacking”としてよく知られる、三角形の輝点配列を確認した (Fig. 1(b)参照)。次に、単層グラフェンシート内の複数エリアにおいて、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期を持つ、菱形の輝点配列が見られた (Fig. 1(c)参照)。これらに加えて、Fig. 1(d)で示す長方形の輝点配列が存在することを見出した[1]。過去に D. Pandey ら[2]は、相似な形状を持つ輝点配列を酸化グラフェン上で報告しているが、長方形格子の大きさが Fig. 1(d)とは異なる。そこで、Fig. 1(d)で示す超構造の起源について、第一原理計算を用いた考察を試みた。そして、アームチェア型のエッジが対向したグラフェンナノリボンが特定のリボン幅を持つ場合に、Fig. 1(d)と類似の価電子分布が形成され得ることを見出した (Fig. 2) [1]。

文 献

- 1) J. Li et al.: *Phys. Rev. B* **103** 245433 (2021).
- 2) D. Pandey et al.: *Surf. Sci.* **602** 1607 (2008).

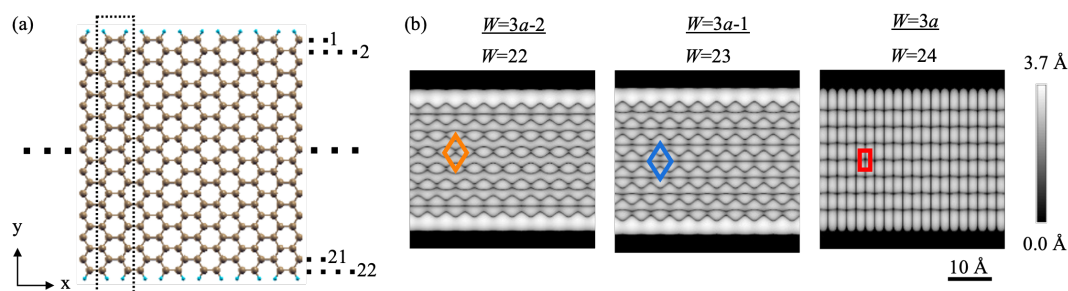


Fig. 2. (a) Schematic of a graphene nanoribbon for simulations. (b) Simulated STM images at different widths.

*E-mail: j-li@pm.prec.eng.osaka-u.ac.jp

Local Effect of $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ Reconstruction on Single-layer FeSe/ SrTiO₃

W. Si, T. Tanaka, S. Ichinokura, and T. Hirahara

Dept. of Phys., Tokyo Tech

Monolayer iron selenide (ML FeSe) on strontium titanate (SrTiO₃, STO) is a superconductor with T_c over 60K [1], in which the STO substrate is said to play an important role in the high- T_c superconductivity. According to our previous research, the superconducting gap size as well as the doping level of ML FeSe changed by employing different STO surface superstructures [2]. However, it is still unclear how the electronic structure of ML FeSe is affected locally within the same STO surface reconstruction. Since the reported STO surface periodicity is relatively large compared to FeSe, it can be imagined that the STO atomic structure may locally influence the grown FeSe.

Thus, in the present study, we use low-temperature (5K) scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) to measure the correlation between the surface structure and the electronic state as well as the superconductivity of ML FeSe/ STO - $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$.

In the atomically resolved STM image such as the one shown in Fig. 1, we observed some local characteristics that can be classified into the following three features:

- 1) 1×1 only area that shows that the ML FeSe lying on the 1×1 STO. The lattice constant of ML FeSe is stretched from the bulk value of 3.76Å to 3.9Å.
- 2) The ‘z’ patterns that arrange in $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ periods possibly induced by the surface reconstruction of STO - $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$.
- 3) The dumbbell-like patterns. They should correspond to Se or Fe vacancies at the surface [3,4].

We will discuss the details of each feature as well as the corresponding STS spectra in the presentation.

References:

- [1] Wang Qing-Yan *et al.*, Chinese Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).
- [2] Tomoaki Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 205421 (2020).
- [3] Chong Liu *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 024502 (2018).
- [4] Huimin Zhang *et al.*, Comm. Phys. **3**, 75 (2020).

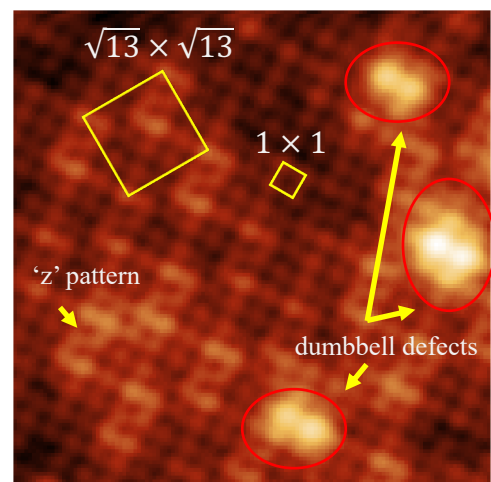


Fig. 1 STM image of ML FeSe/STO - $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$.

$7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$, set point: 50mV, 100pA.

新規ホウ素含有二次元物質の創出と機能

○近藤 剛弘^{1,2*}¹筑波大学数理物質系物質工学域およびエネルギー物質科学研究センター,²東京工業大学元素戦略センター

Creation and function of new two-dimensional materials of boron

○Takahiro Kondo^{1,2*}¹University of Tsukuba, ²Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

ホウ素を構成元素に含む二次元物質は様々な安定構造（多形）を示すことが知られている。このため応用に向けて扱いにくいという見方ができる一方で、多くの異なる物性発現の可能性がある魅力的な材料という見方もできる。これまでに理論計算を基にして、ホウ素のみの二次元物質（ボロフェン）、水素化物（ボロファン）、硫化ホウ素、酸化ホウ素、リン化ホウ素などが全て多形を示すことが報告されている¹⁾。我々はこれらのうちボロファン的一种であるホウ化水素シート²⁾と硫化ホウ素シート³⁾を創出させ、特性を調べてきた。本講演では、これまでの成果と最近の進展を報告する。

2. ホウ化水素シートと硫化ホウ素シート

ホウ化水素シートの局所構造を図1aに示す。ホウ化水素はホウ素が負に、水素が正に帯電しており、特異な還元剤機能⁴⁾、紫外線照射で水素放出する機能^{5,6)}、高感度センサーの性質⁷⁾、優れた固体酸触媒機能^{8,9)}、水に安定なこと¹⁰⁾が我々の実験による解析を中心として明らかとなっている。最近、商用白金触媒を凌駕する優れた酸素還元反応活性と耐久性を示す触媒合成材料として有効であることや¹¹⁾、酸素生成反応に対する有効性¹²⁾も報告されている。理論計算ではNaやLiやKイオン電池の優れたアノード極材料であること^{13,14)}、Liデコレートで高性能水素貯蔵材料となること¹⁵⁾、電流リミッターとなること¹⁶⁾、アミノ酸識別のセンサーとなること¹⁷⁾などが予想されている。さらに、5-7員環ホウ素ネットワークの水素化でトポロジカルノーダルライン物質が形成できるという理論予測¹⁸⁾やその実験的実証¹⁹⁾、新しいボトムアップホウ化水素合成経路の理論的提案²⁰⁾がなされている。

硫化ホウ素シートの結晶構造を図1bに示す。理論研

究では超伝導²¹⁾や、高い熱電性能²²⁾や高い水素貯蔵特性²³⁾を持つ可能性があると予測されている材料である。我々は高压合成法で合成した菱面体硫化ホウ素を剥離することで生成に成功した³⁾。層数の違いでバンドギャップが異なる性質などの詳細を報告する。

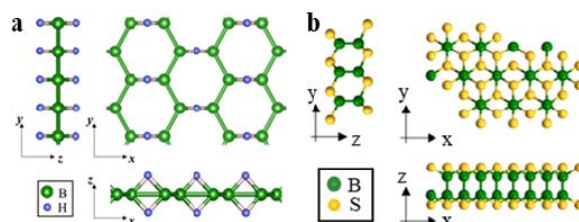


図1 ホウ化水素シート (a) と硫化ホウ素シート (b)

文 献

- 1) T. Kondo: Sci. Technol. Adv. Mater. **18**, 780 (2017).
- 2) H. Nishino, et al.: J. Am. Chem. Soc. **139**, 13761 (2017).
- 3) H. Kusaka, et al.: submitted.
- 4) S. Ito, et al.: Chem. Lett. **49**, 789 (2020).
- 5) R. Kawamura, et al.: Nat. Commun. **10**, 4880 (2019).
- 6) 近藤剛弘, 宮内雅浩: 表面と真空 **63**, 352 (2020).
- 7) S. Tominaka, et al.: Chem **6**, 406 (2020).
- 8) A. Fujino, et al.: ACS Omega **4**, 14100 (2019).
- 9) A. Fujino, et al.: PCCP **23**, 7724 (2021).
- 10) K. I. M. Rojas, et al.: Commun. Mater. **2**, 81 (2021).
- 11) S. Gao, et al.: J. Mater. Chem. A **8**, 18856 (2020).
- 12) A. Saad, et al.: Appl. Catal. B **298**, 120529 (2021).
- 13) M. Makaremi, et al.: Mater. Ene. **8**, 22 (2018).
- 14) P. Xiang, et al.: ACS Appl. Mater. Int. **11**, 8115 (2019).
- 15) L. Chen, et al.: PCCP **20**, 30304 (2018).
- 16) Y. An, et al.: Phys. Rev. Appl. **11**, 064031 (2019).
- 17) R. L. Kumawat, et al.: JPC C **124**, 27194 (2020).
- 18) N. T. Cuong, et al.: Phys. Rev. B **101**, 195412 (2020).
- 19) M. Niibe, et al.: Phys. Rev. Materials **5**, 084007 (2021).
- 20) J. O-Enrich, et al.: ChemPhysChem **21**, 2460 (2020).
- 21) D. Fan, et al.: Appl. Phys. Lett. **117**, 013103 (2020).
- 22) P. Mishra, et al.: Sustain. Energy Fuels **4**, 2363 (2020).
- 23) P. Mishra, et al.: Appl. Phys. **127**, 184305 (2020).

*E-mail: takahiro@ims.tsukuba.ac.jp