## Si(110)-16×2シングルドメイン表面上に作製した Hfシリサイド超薄膜の表面界面を選別した局所価電子状態

## Local Valence Electronic States Selected at Surface/Interface of Ultra-Thin Hafnium Silicide Films Grown on Si(110)-16 × 2 Single Domain Surface

垣内拓大<sup>1</sup>、山﨑真寬<sup>1</sup>、長岡伸一<sup>1</sup>、間瀬一彦<sup>2、3</sup> 1 愛媛大学理学部、2 KEK-PF、3 総研大

金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOS-FET)の開発では、「18 ケ月で電力効率が2倍程度になる」という Koomey の法則を新しい開発指針と し、2次元型から3次元型構造へと移行した素子の高集積化、高速化が進め られている。本研究では、表面に原子スケールで凹凸構造を持つ Si(110)-16 ×2 清浄表面上に、高誘電率材料として注目を集めるハフニウム(Hf)の超薄 膜を作製したときの表面界面を選別した局所価電子状態の研究を行った。

図1は、2原子層の Hf/Si(110)超薄膜から得られた Si 2p 光電子スペクトル (XPS)とフィットの結果である。図1とバルク敏感な Si 2p XPS との比較により、 図1中の A は Hf シリサイドの表面成分、B と C は界面成分であることが示唆 された。そこで、X(A):表面成分、Y(B、C):界面成分をトリガーシグナルとし て表面界面を選別した Si- $L_{23}$  VVオージェ電子-Si-2p 光電子コインシデンスス ペクトル(Si- $L_{23}$  VV-Si-2p APECS)の測定を行った(図2)。特定原子の価電子 帯から放出された Si  $L_{23}$  VV オージェ電子スペクトル(Si- $L_{23}$  VV-Si-2p APECS) はその原子近傍の局所価電子状態を反映している。図2の表面界面を選別し て測定した Si- $L_{23}$  VV-Si-2p APECS は、それぞれ異なるエネルギー分布を示し ていることから、同じ組成にある Hf シリサイドでも表面界面で局所価電子状態 が異なり、表面の方が低結合エネルギー側まで分布していることが分かった。



図1. Hf/Si(110)の Si 2p 光電子スペクトルとそのフィッティング結果。



図2. Hf/Si(110)の表面(▲)と界面(■)を選別し て測定した Si-L23VV-Si-2p APECS。

BL-13B

# CO および O2に対する TiO2表面の化学活性評価 - 準大気圧 X 線光電子分光一

## Chemical Reactivity of TiO<sub>2</sub> Surfaces towards CO and O<sub>2</sub> — AP-XPS—

飛嶋健祐<sup>1</sup>, 宮澤徹也<sup>2</sup>, 伊勢川和久<sup>3</sup>, 近藤 寛<sup>3</sup>, 間瀬一彦<sup>2,4</sup>, 加藤博雄<sup>1</sup>, 小澤健一<sup>5</sup>

<sup>1</sup>弘前大,<sup>2</sup>総研大,<sup>3</sup>慶應大,<sup>4</sup>KEK 物構研,<sup>5</sup>東工大

TiO<sub>2</sub> は高い光触媒活性を示すが, バルク結晶構造や表面構造(面方位)に 依存して光触媒活性は大きく異なる。光吸収効率, 光励起キャリア寿命, キャ リアの酸化還元電位, あるいは分子に対する吸着活性などが影響していると 考えられており, 様々な切り口から活性を決定づける因子を探る研究が進め られている。本研究は, ルチル型TiO<sub>2</sub>の表面構造と分子吸着活性の関係を明 らかにして, 吸着活性が光触媒作用に及ぼす影響を検証することが目的であ る。

実験では、ルチル型 TiO<sub>2</sub>結晶の 4 つの低指数表面 [(110), (001), (100)および(011)] とO<sub>2</sub>とCO の準大気圧(0.1 Torr = 13 Pa)雰囲気下での反応性を、 光電子分光測定により行った。TiO<sub>2</sub>表面の CO に対する吸着活性は、C 1s 内 殻準位ピーク強度から判定した。

CO 雰囲気下では、CO 吸着種とCO 酸化により形成されるカルボキシレート 種が TiO<sub>2</sub>表面に存在する。吸着 CO は CO 排気後に消失するため準安定状 態であるが、カルボキシレート種は表面に残留するため安定吸着種である。カ ルボキシレートの吸着量は TiO<sub>2</sub>(110)表面で最も多く、(011)表面が最も少なか った。(001)と(100)表面はこの間に入り、の吸着量はほぼ同程度であった。興 味深いのは、CO と O<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気下では、CO およびカルボキシレート 種の吸着量が増大する傾向が認められた点である。(001)表面でこの傾向が 顕著であったが、一方で(110)表面では O<sub>2</sub> の影響はほぼ見られなかった。混 合ガス雰囲気下では、カルボキシレート種の吸着量は(001)、(110)、(100)、 (011)の順で減少してゆく。

以上のことから、TiO<sub>2</sub>表面に対する CO 吸着とカルボキシレート種生成反応 の活性は、(001)と(110)表面が高く、(011)表面が低活性表面であると結論でき る。このような表面の化学活性が分かったうえで、同じ雰囲気下で光触媒反応 を検証することで、光触媒活性に及ぼす表面吸着活性の寄与を見積もること ができる。これが今後の課題である。

## Fe₂P(10-10)の共鳴光電子分光 Resonant Photoemission Spectroscopy Study of Fe₂P(10-10)

## 枝元一之<sup>1</sup>、本山寛大<sup>1</sup>、杉崎裕一<sup>1</sup>、小澤健一<sup>2</sup> 1 立教大理、2 東工大院理工

Fe<sub>2</sub>P(10-10)の電子状態について、共鳴光電子分光による研究を行った。 Ar<sup>+</sup>イオン衝撃とアニール(600°C)により調製された Fe<sub>2</sub>P(10-10)は、シャープ な c(2×2)LEED パターンを示す。この表面の構造は不明であるが、加熱温度 が 400°C以上で P の表面偏析がおこるとともに c(2×2)スポットが現れるため、 c(2×2)周期性は偏析 P 原子の形成する表面構造によるものと考えられる。 c(2×2)表面の価電子帯スペクトル(normal-emission スペクトル)の、入射光エ ネルギー(hv)依存性を図1に示す。0-3 eVに見られるFe 3d - P 3p 価電子バ ンド(メインバンド)に加え、4 - 8 eV にサテライトが観測される。前者の強度は hv = 53 eV で極小となるのに対し、後者の強度は hv = 54 eV で極大となる。こ れらはいずれも、Fe 3d 電子の直接的な光電子放出過程と、Fe 3p → 3d の光 励起とそれに続く super Coster Kronig 遷移による Fe 3d 電子の放出過程が、

干渉することにより生じたものである。 特に、後者は3pから3dに励起された 電子がスペクテーターとなる過程に相 当すると考えられ、これはサテライト の成因がシェークアップ過程によるこ とを示すものである。スペクトルはフェ ルミ準位近傍に鋭いピークを持ち、こ れが共鳴領域で強度が極小となるこ とより、フェルミ準位近傍に Fe 3d 成分 が高状態密度で存在することがわか った。これは、フェルミ準位近傍に偽 ギャップが存在するNi<sub>2</sub>P(10-10)の場 合と対照をなす<sup>1)</sup>。Fe 2p スペクトルは、 高エネルギー側にテールを持つ非対 称な線形であるのに対し、P 2p は対 称な線形を持ち、これもフェルミ準位 近傍が主として Fe 3d よりなることを示 している。



図 1. Fe<sub>2</sub>P(10-10)の価電子帯スペクトル。

1)K. Edamoto, Appl. Surf. Sci. 269 (2013) 7.

## S-K XANES による燃料電池の operando 測定と Nafion の化 学状態の研究

# S-K XANES study on *operando* measurement of fuel cells and chemical states of Nafion

#### 伊勢川和久<sup>1</sup>, 金垈賢<sup>1</sup>, 吉田真明<sup>1</sup>, 近藤寛<sup>1</sup> 1 慶應義塾大学

燃料電池は酸素と水素の燃焼反応の際の電子の移動を電力として取り出して水のみを排出するクリーンな発電方法である. エネファームや燃料電池自動車として販売も始まっている一方で, 高効率化や長寿命化のために様々な 観点で活発に研究されている. 例えば, *in situ* 環境での白金触媒については Pt-L EXAFS などによってダイナミックな挙動が報告されている[1]. しかし, 発 電状態における高分子電解質 Nafion の持つスルホン酸基の化学状態に着目 した研究は発展途上である. そこで, 本研究では S-K XANES を用いて発電中 の燃料電池中の Nafion の化学状態の変化を観察することを目的とした.

まず, 両極に水素とヘリウムを流し, 触媒の湿度や電位を変えて Nafion の 化学状態を観察した. 起電力や生成する水の影響を排除して電位と湿度のみ の影響を観察する目的である. XANES の解析から, 乾燥によるスペクトル形 状の可逆的変化と, スルホン酸から白金吸着硫黄への不可逆的分解が明ら かになった. DFT 計算によりスペクトルの可逆的変化はスルホン酸へのプロト ンの吸着脱離によるものと示唆された. 一方で, 電位により Nafion が白金に 吸脱着することが知られていたが, XANES の解析からは検出できなかった.

吸着していないスルホン酸基が多数であり, かつ Pt-O の弱吸着が硫黄の電子状態に 大きく影響しないためだと考えられる. [2]

次に、水素とヘリウム:酸素=4:1のガ スを供給して発電実験を行った. 過剰生 成した水による X 線吸収と,クロスリーク による触媒の燃焼を避けるため希釈ガ スを供給した. *Operando* 測定でも *in situ* 実験と同じような湿度による可逆的な化学 状態の変化が観測された. また、水素極で は白金吸着硫黄が生成したが、酸素極で は酸素により順次酸化されるため検出され なかった. [1] Ishiguro, N. et al., *J. Phys. Chem. C* 2014, *118*, 15874. [2] Isegawa, K. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, *18*, 25183.



図.水素極と酸素極から測定した運 転中の燃料電池の S-K XANES(黒:発 電前の慣らし運転,赤:発電中(湿 潤),緑:発電中(乾燥)).

BL-27A

## 放射性核種の原子数に匹敵する超微量 Cs および Sr の吸着状態 Adsorption states of Cs and Sr at ultra-trace level comparable to the radioactive nuclides

## 馬場祐治、下山 巖 日本原子力研究開発機構

【緒言】福島第一原子力発電所の事故以来、土壌など環境試料中における放 射性核種(<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, etc.)の吸着状態に関し多くの研究が行われている。し かし<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr などの原子数は極めて少ないため、放射性核種の正確な吸着 状態を知るためには、これらの核種の原子数に匹敵する超微量元素の測定 が必要である。本研究では、全反射 X 線光電子分光法(XPS)および全反射 X 線吸収端近傍構造(XANES)により、土壌中の主な吸着サイトと考えられてい る雲母に吸着した超微量 Cs, Sr の化学結合状態を調べた。

【実験】試料には人造雲母(phlogopite)を用いた。試料を Cs または Sr 溶液に 浸漬したのち、除染を模擬し種々の条件で洗浄した。実験は KEK-PF、BL-27A で行った。XANES は全電子収量法で測定した。

【結果と考察】全反射 XPS の検出限界は、Cs で約 100 pg/cm<sup>2</sup>(200 Bq の <sup>137</sup>Cs に相当)、Sr で約 150 pg/cm<sup>2</sup>以下(300 Bq の <sup>90</sup>Sr に相当)であった。 雲母表面に吸着した Sr について、Sr  $2p_{3/2}$ の全反射 XPS および Sr  $L_3$ -edge 全反射 XANES スペクトルを Fig.

1に示す。いずれも吸着 量の減少とともにピーク は低エネルギー側にシ フトした。Sr 化合物の内 殻軌道エネルギーは、 結合の分極が大きくな るほど低エネルギー側 にシフトすることが知ら れており[1]、Sr は微量 になるほどイオン結合 性が強い状態で吸着す ると考えられる。



Fig. 1 雲母表面に吸着した Sr の全反射 XPS および全反射 XANES スペクトル

[1] R.P. Vasquez, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 56, 217 (1991).

# 準大気圧条件でのイリジウム単結晶表面上の NO + CO 反応における N<sub>2</sub> 生成メカニズムの考察 N<sub>2</sub> formation on NO + CO reaction over Ir single crystal under near ambient pressure conditions

## 上田昂平<sup>1</sup>、吉田真明<sup>1</sup>、伊勢川和久<sup>1</sup>、白幡尚生<sup>1</sup>、雨宮健太<sup>2</sup>、間瀬一彦<sup>2</sup>、 近藤寛<sup>1</sup>

1 慶大理工、2 高エネ研

#### 【緒言】

自動車の排ガスには一酸化炭素や一酸化窒素をはじめとする有害な物質 が含まれている。これらを無害化するために白金などの白金族元素と呼ばれ る元素が触媒として用いられるが、なかでもイリジウム(Ir)は酸素過剰雰囲気 においても高いNO転換率およびN2選択性を示すことが報告されている。しか しIr 触媒におけるNO 還元反応の詳細についてはまだ未解明な部分が多い。

本研究では、Ir(111)単結晶モデル触媒上における CO による NO 還元反応 について、大気圧に近い準大気圧下での X 線光電子分光(XPS)と質量分析 (MS)のその場観察により触媒の表面状態と触媒活性を同時に調べた。その 結果から N<sub>2</sub> 生成メカニズムについて考察した。

【結果と考察】

図 1 (上)より、280 ℃付近および 420 ℃付近の二ヶ所において N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub>の生成速度が増えていることがわかった。同時測定した XPS より見積もっ

た吸着種の被覆率(図 1(下))から、活性化前 は atop サイトに吸着した  $CO(CO_{atop})$ によって 表面が覆われているため不活性であることが わかった。また、一つ目の活性化点では  $CO_{atop}$ が、二つ目の活性化点では吸着窒素  $(N_{ad})$ が減少していることが分かった。これは、 一つ目の活性化点では  $CO_{atop}$ が減少したこと で NO が吸着できるようになり、N + NO 反応 によって N<sub>2</sub>が生成し、二つ目の活性化点では N + N 反応によって N<sub>2</sub>が生成し始め、N の消 費速度が上がったことにより、N<sub>ad</sub>が減少した ものと考えられる。

また、低温側の N + NO 反応よりも高温側 の N + N 反応による N₂ 生成速度の方が大き いため、触媒がより活性化するためには N + N 反応が重要であると考えられる。



図 1 <sup>13</sup>CO: 10 mTorr, NO: 50 mTorr における触媒活性(上)と表面吸着種 の被覆率(下)

A-3/SPF

## 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による チタニア単結晶表面の構造解析

# Structural analysis for TiO<sub>2</sub> crystal surfaces using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)

望月出海,深谷有喜<sup>A</sup>,有賀寛子<sup>B</sup>,湯川龍,和田健<sup>C</sup>,簔原誠人,

朝倉清高<sup>B</sup>, 組頭広志, 一宮彪彦, 兵頭俊夫

物構研PF、原子力機構先端基礎<sup>A</sup>、北大<sup>B</sup>、量子機構<sup>C</sup>

触媒研究においては、実用状態での機能探索が主に行われているが、その素過程の解 明には、単結晶をもちいて表面構造(詳細な原子配置)を明確にしながら機能解明すること が重要である。我々は、全反射高速陽電子回折(total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD)法をもちいて、これまで未解決のTiO2単結晶表面の構造解明を試 みてきており、その成果について発表する。

(1) ルチル型TiO<sub>2</sub>(110)(1×2) 表面の構造解明

チタニア(TiO<sub>2</sub>)は、その結晶形態の1つであるルチル型TiO<sub>2</sub>(110)(1×1)表面が最安定 として良く知られ、古くからLEED、SXRD、ARPES、STM、AFM、LEISなどの手法で構造 解明されてきた[1]。その(1×1)表面を高温処理すると、酸素脱離により、起伏が大きく複雑 な(1×2)構造に変化する。その原子配置は、多くの表面・触媒科学者を巻き込み30年以上 議論されながら未解決であった。これが注目されていたのは、触媒やセンサー材として重 要なRuO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>などの構造研究が、標準物質であるTiO<sub>2</sub>の構造理解を元に築かれ、そう した研究への波及効果が大きいためである。最近、我々はTRHEPDをもちいて、この(1× 2)表面の構造解明に成功した[2]。この成果は関連分野で反響を呼び、英国化学会(Royal Society of Chemistry)発行のChemistry-world誌News欄にも紹介された[3]。

(2) アナターゼ型TiO<sub>2</sub>(001)(4×1)表面の構造解析

結晶形態の異なるアナターゼ型TiO<sub>2</sub>(001)表面では、酸素欠陥型のキャリア導入により2 次元電子状態が形成[4]され、低次元量子物性の新たな舞台として注目されている。しかし、 酸素欠陥は表面構造を破壊し電気伝導を阻害するので、詳細な物性理解に適さない。そ こで最近、SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上に欠陥を伴わない高品質なアナターゼTiO<sub>2</sub>を合成する手法 が開発され、その精緻な物性解明が求められている。我々はTRHEPDをもちいて、高品質 な単結晶薄膜アナターゼTiO<sub>2</sub>(001)表面において未解決の表面原子配置の解明を試みて いる。

(3)「TRHEPD方位角プロット」法による新たな構造解析法の開発

TRHEPDは、反射高速電子回折(RHEED)の電子を陽電子に置き換えた新しい手法で あり、陽電子が物質表面で全反射する特徴を利用して、最表面に超高感度な構造解析を 行うことができる。その従来の解析法は、主に00スポットのロッキング曲線解析という RHEEDから引継いだ伝統的手法が採用されてきた。本研究では、表面構造を最表面から 順々に下層まで決定できるというTRHEPDの強みをさらに有効に活かせる「方位角プロッ ト法」という新しい手法を試みており、それについても紹介する。

#### <u>引用文献</u>

[1] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48, 53 (2003)

[2] I. Mochizuki et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 7085 (2016)

[3] https://www.chemistryworld.com/may-2016/3036.issue?cmd=GoToPage&val=5

[4] A. Thomas et al., Phys. Rev. B 75, 035105 (2007)

## 準大気圧 X 線光電子分光による Rh(111)表面酸化物上の NO 吸着の観測 Observation of NO adsorption on Rh(111) oxidized surface using ambient pressure XPS

### 〇増田志歩<sup>1</sup>、豊島遼<sup>1</sup>、吉田真明<sup>1</sup>、間瀬一彦<sup>2,3</sup>、近藤寛<sup>1</sup> 1 慶大理工、2 KEK-PF、3 総研大

Rh は、一酸化窒素(NO)をはじめとする窒素酸化物の還元に高活性である ことから、自動車の排ガス触媒に利用されている。ところが、触媒作動環境で は Rh が酸化されやすく、これにより触媒活性が低下すると言われている。し かし、この詳細なメカニズムは明らかになっていない。本研究では、Rh(111)単 結晶に1原子層分の酸化物(表面酸化物)を調製し、温度変化に伴う NO 分子 の挙動を、準大気圧 X 線光電子分光(AP-XPS)によってその場観測した。

表面敏感な測定のため、X線の入射エネルギーは Rh 3d、N 1s、O 1s 内殻 軌道に対して、それぞれ 400、500、650 eV に設定した。Rh(111)表面酸化物は AP-XPS 装置内で調製した(O₂ガス 0.1 Torr 導入下、250℃、20 分)。その場測 定は NO ガス 0.1 Torr 雰囲気、室温(R.T.)から 300℃までの温度範囲で行った。

図1に、調製した Rh(111)表面酸化物に NOを導入し加熱した際の N 1s XPS スペクトルを示す。各ピークは金属 Rh 上の NO、NO2 吸着を参考にして、397.6

eV を原子状窒素(N)、400.6 eV を吸着 NO、402.8 eV を吸着 NO<sub>2</sub>と帰属した。DFT 計算での NO 吸着状態の検討により、酸化物の縁の Rh に吸着した NO が、 最表面の O と相互作用することで、NO<sub>2</sub>に似た構造 をとることが分かった(図 2)。加熱によって NO<sub>2</sub>ピー クが消失することから、触媒反応の副生成物である、 NO<sub>2</sub> 生成への関与が示唆された。また、NO の解離 吸着により生じる N は、Rh 金属表面では 300°Cで観 測されないが、酸化物上では表面に残った。よって、 酸化物が N の拡散を阻害し、還元反応が進行しにく くなると考えられる。

以上から、表面酸化物の形成により、NO は 3 種 類の化学状態で吸着することが明らかになった。 NO<sub>2</sub> は酸化物最表面の O と酸化物に吸着した NO が相互作用したもの、N は露出した金属面に NO が 解離吸着し、酸化物によって捕捉されたものである ことが示唆された。これにより N の拡散が阻害され、 触媒活性が低下すると考えられる。





PF BL9A/PF-AR NW2A/SP8 BL36XU

## BCLA を用いた背面入射蛍光法による希薄試料 XAFS 測定 Back-illuminated XAFS measurement with low concentration by means of BCLA

脇坂祐輝<sup>1</sup>、上原広充<sup>1</sup>、城戸大貴<sup>1</sup>、大場惟史<sup>1</sup>、Qiuyi Yuan<sup>1</sup>、向井慎吾<sup>1</sup>、 岩崎裕也<sup>1</sup>、高草木達<sup>1</sup>、上村洋平<sup>2</sup>、横山利彦<sup>2</sup>、和田敬広<sup>3</sup>、宇尾基弘<sup>3</sup>、 関澤央輝<sup>4</sup>、宇留賀朋哉<sup>45</sup>、岩澤康裕<sup>4</sup>、朝倉清高<sup>1</sup> 1 北大触媒研、2 分子研、3 東京医科歯科大、4 電気通信大、5 JASRI

固体高分子形燃料電池は次世代エネルギー源として自動車をはじめとした実 用化が進んでいる一方、電極触媒における Pt に関し依然多くの課題を抱える。 そこで燃料電池電極触媒である Pt ナノ粒子の挙動をより深く理解するため、 我々のグループでは固液界面の Pt ナノ粒子の表面状態や炭素電極との結合 状態に着目し、高配向熱分解黒鉛(HOPG)上に極希薄に担持された Pt ナノ 粒子の電気化学 X 線吸収微細構造(XAFS)測定に取り組んできた。溶液によ る減衰・散乱を抑えるため、溶液接触面と反対側の基板側から X 線を試料に 入射する背面入射蛍光法とラウエ型湾曲結晶分光器(BCLA)を組み合わせ た手法を用いている。同手法によりこれまで Pt L<sub>3</sub> XANES スペクトルの電位依 存性・偏光依存性を明らかにしてきたが、今回新たに可能となった高輝度ビー ムの利用と BCLA の精密位置調整により、EXAFS スペクトルが比較的短時間 で得られたのでその内容を紹介する。実験は SPring-8 の BL36XU にて X 線 サイズ 38  $\mu$ m (V) × 377  $\mu$ m (H)、フラックス 2 × 10<sup>13</sup> photon/s で行った。試料 を Pt 担持面のみが溶液(0.1 M HClO<sub>4</sub>)に触れるようセルに取り付け電位制御 した(参照極:Ag/AgCl、対極:Pt)。検出器は 25 素子 Ge-SSD、BCLA は市販

品 FMB Oxford 製 0095 および自作のものを用 いた。図 1 に電位 0.53 V vs Ag/AgCI における Pt L<sub>3</sub> EXAFS スペクトルを示す。測定時間は 2 時間程度であり、1 ML 以下の Pt に対し k = 8 Å<sup>-1</sup>程度まで振動が見えていることが分かる。 さらなる SN の向上に向け、1 nmrad 以下の高 輝度放射光光源の実現が待たれる。

本研究はNEDO「固体高分子形燃料電池利用 高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術 開発/触媒・電解質・MEA内部現象の高度 に連成した解析、セル評価」プロジェクトから 支援を受けている。



図 1:HOPG 担持 Pt ナノ粒子試料の 電気化学 EXAFS スペクトル

# Ag(100)上に合成した(1×1)VO 薄膜の電子状態 The electronic structure of a (1×1) VO film on Ag(100)

### 杉崎裕一,本山寛大,枝元一之 立教大学大学院理学研究科化学専攻

【はじめに】バナジウム酸化物の中でもモノオキサイドである VO は大 気中で合成が困難なことから電子状態は不明である。理論では結果が分 かれているため、実験的な知見が求められている。本報告では、この VO の電子状態について放射光光電子分光での観測結果について報告する。 【結果と考察】

Fig.1 に室温における Ag(100) 清浄面と(1×1)VO/Ag(100)の価 電子帯スペクトルを示す。スペク トルは同電位にある Ta ホルダー のフェルミ準位を基準にした。VO 合成後、価電子帯スペクトルはフ ェルミ準位直下にシャープなカッ



Fig.1 Ag(100)清浄面と(1×1)VO/Ag(100) の価電子帯スペクトル(室温測定)

トオフを持つバンドを観測した。このバンドは共鳴光電子分光により V 3d バンドと帰属された。V 3d バンドはフェルミ準位を横切る構造をして いることから、室温において VO は金属であることを明らかにした。

## Protein induced structural modulation in phospholipid model membranes: An x-ray scattering study R P Giri, Mrinmay K Mukhopadhyay

Surface Physics & Material Science Division, Saha Institute of Nuclear Physics, Kolkata- 700064, India

Peripheral membrane protein like spectrin as well as cholesterol is considered as the integral part of the erythrocyte membrane. As they all are associated with various complex mechanisms, our understanding in their cooperative mechanism in controlling important cellular events is very limited and needs detailed research in this field. Head-group specificity of adsorption of spectrin, a major membrane cytoskeletal protein, to phospholipid monolayer at air-water interface and supported phospholipid bilayer model membranes have been investigated using high energy synchrotron x-ray reflectivity technique. Model bilayers of phosphocholine (PC) and phosphoethanolamine (PE) head-group containing lipids have been prepared on polymer cushion supported silicon substrates and the x-ray reflectivity measurement has been carried out from the bilayers immersed in a water bath using synchrotron x-ray at Photon Factory, KEK, Japan. Our study suggests a favorable adsorption of spectrin chains as a whole to the PC head groups than to PE because of their differences in monovalent salt ion adsorption to groups originating from the electrostatic screening effect. the head Moreover, lateral organization of cholesterol and its effect on regulating the physicochemical properties of zwitterionic phospholipid model membrane has been revealed using Langmuir monolayer isotherm study, atomic force microscopy and x-ray reflectivity (XRR) measurement. In this work we present a systematic experimental study on both Langmuir monolayer and soft polymer cushion supported lipid bilayer model membrane to gain insight into cholesterol interaction with the model membranes. Our study infers that all the existing models appear together with different weightage at different molar percentage of cholesterol that can explain the observed phenomena.

# Anomalous X-ray Scattering (AXRS) at Indian Beamline, Photon Factory - investigation of strain, shape and composition of Quantum Dots (QDs)

Arka B. Dey \* and Milan K. Sanyal

Surface Physics & Material Science Division, Saha Institute of Nuclear Physics, Kolkata, India

Availability of high brilliance and energy tunable X-ray and Grazing Incidence Diffraction (GID) setup at Indian Beamline, Photon Factory, made it possible to perform Anomalous X-ray Scattering (AXRS) for measuring strain, shape and composition of Quantum Dots (QDs). Both InAs/GaAs and Si/Ge QDs samples have been used for determination of their structures by this scattering technique. QDs have captured the central theme in nanotechnology for its novel properties. Si-based group IV semiconductor nano-materials have been dominated semiconductor micro-electronics with highly developed and reliable chip fabrication techniques and III-V semiconductor nano-materials have strong Photoluminescence emission with major application as optoelectronic devices. These novel properties can be tuned by their composition, strain, size and shape. In-plane Bragg peaks (400) and off-specular Bragg peaks (220), (111), (113) had been probed for two different X-ray energies, at Ge/Ga K-edge and away from Ge/Ga edge for SiGe and InGaAs QDs respectively. Thus varying the scattering factor for a particular element within QDs at energy near and far from K-edge, one element can be "high-lighted" and related strain and composition can be determined along the direction of measured Bragg peak. Therefore, actual position of atoms and strain can be mapped by measuring intensities around different Bragg peaks.

Acknowledgment: The Indian Beamline project at Photon Factory has been funded by Department of Science and Technology, Government of India with Saha Institute of Nuclear Physics as nodal institute. The authors would like to thank Prof. M. Nomura and other KEK staffs for their support in this development of the beamline.

\* Corresponding author.