

学 位 論 文 題 名

Studies of Photon Emission at Metal/
Electrolyte Solution Interface Induced by
Electron Transfer Reaction(金属／電解質溶液界面における
電荷移動反応誘起発光に関する研究)

学位論文内容の要旨

固液界面の電子移動過程の理解には、反応の場となる表面の電子状態を *in-situ* にて検討する必要がある。しかし、溶液中においては超高真空中などで用いられる高エネルギーの光子、電子を用いた分光法の適用は不可能であり、これまでに溶液内での表面電子状態の微視的、巨視的検討は殆ど成されていなかった。1985年に McIntyre らは、溶液内の高エネルギー化学種から金属電極に電子を注入した際に発光が誘起されることを見だし、逆光電子分光法 (IPS) との類似性から電荷移動反応逆光電子分光法と (CTRIPS) と名付けた。同発光過程において放出される光子には界面の電子構造に関する情報が含まれていることが期待されるが、これまでに定量的な解析は一切されていなかった。本研究では、溶液中での界面反応と固体表面の電子構造との相関を明かにする新しい分光法の開発を目的に、電荷移動反応によって誘起される溶液内金属表面からの微弱発光について詳細な実験を行うとともに定量的な解析を行い発光機構の解明を試みた。

本論文は、6章から構成される。

第1章では、先ず通常超高真空中にて用いられる固体表面の電子状態決定の為の分光手法の原理、得られる情報について総括し、電気化学系における適用の限界とこれまでに行われてきた *in-situ* 測定の手法と結果についてまとめた。次いで CTRIPS の原

理と可能性を検討し、発光機構の解明の為の問題点を明かにした。さらに電気化学系とは異なる系での電荷移動誘起発光現象の機構についても総括し、CTIP 過程における関与の可能性を提示した。

第2章では、3種類の異なる酸化還元電位をもつ電子注入種を用いて、種々の貴金属の蒸着膜(Au, Ag, Pt, Pd)からの発光スペクトルの測定を行い、電子注入種及び金属の種類による放出光子への効果を明らかにした。放出光子スペクトルの高エネルギー端(E_{th})は金属に依存せず、電極電位(U_r)が正になるに従い直線的に増大した。、 E_{th} 及び U_r 、電子注入種の酸化還元電位(U^0)の間には、 $E_{th} = -e(U_r - U^0)$ なる関係が成立しており、光子放出が注入電子の金属内緩和過程によることを示唆している。また、発光スペクトルのピークエネルギーは、白金、パラジウムにおいて金、銀より高エネルギー側に見られ、スペクトルに対する金属薄膜の膜厚依存性の発現が確認された。以上の実験結果の定性的な解析に基づき光子放出過程として逆光電子過程及び表面プラズモン励起-緩和過程が関与する可能性を検討し、バルクバンドの関与した逆光電子過程が支配的であるとした。

第3章では、非水溶液中で化学的に生成させた溶媒和電子を電子注入種として用いる全く新しい電荷注入-発光誘起手法を導入し、放出光子に対しより定量的な解析を可能とした。この場合、金属電極(Au, Pt)の電位を $-1.0 \sim 0$ V vs. Ag/Ag^+ に保持すると電極表面から発光が安定に誘起され、その強度は電極電位に非常に大きく依存し、電位が正になるに従い増大することを見いだした。スペクトルには金属依存性がみられ、白金において、高エネルギー光子の寄与が金より大きいことが明かとなった。以上の結果は、第2章において提示したバルクバンドへの逆光電子過程を支持するものであり、金属に注入された高エネルギー電子が金電極においては比較的に低密度なspバンドへ、白金電極においては高密度なdバンドへ自発放射過程を経て遷移していることを示している。また、スペクトルに金属電極の電子状態のみならず溶媒和電子のエネルギー分布が反映されている事を明かにし、電極電位と E_{th} の関係をj用いて溶媒和電子の溶液内最高占有準位の決定に成功した。さらに本系での測定結果と既報の光電流測定におけるしきい値との差より溶媒和電子の溶液内緩和エネルギーを見積った。

第4章では、前章までの結果から得られた金属内での注入電子緩和過程を定量的に扱い、光子放出を定式化したモデルを提案した。そのモデルにおいてはバルクバンド

への逆光電子過程のみを想定し、 k 保存則を無視した放射遷移を仮定した。さらにスペクトルのシミュレーションを行い第3章において実験的に得られたスペクトルとの比較を行い本モデルの妥当性を検討した。シミュレーションによって発光強度の電位依存性、スペクトルの電位および金属依存性が部分的に再現され、本モデルの妥当性が支持された。

第5章では、光子放出過程についてさらに詳細な議論を行うために、溶媒和電子を電荷注入種とする規制された表面である金属単結晶 ($\text{Pt}(110)$) 表面からの発光を偏光し強度の異方性を測定した。偏光方向と結晶の $\langle 001 \rangle$ 方向が近付くにつれて強度が増大する傾向が観測されたが、この事実は白金バルクの $\Gamma - \Delta - X$ 方向における s バンドから d バンドへの直接遷移が表面ブリュアン帯域の電子状態の異方性により優先的に起こる為であることを示している。この結果は溶液内金属電極における電荷移動反応誘起発光に関与する金属の電子準位を同定した初めての例であり、金属のバルクバンド寄与を明確に証明したものである。

以上、本研究では溶液内電荷移動反応誘起発光について電子注入準位、電極電位、金属の種類、結晶方位などの要因について検討し、定量的なモデルを構築することによって光子放出過程に金属のバルクバンドの関与する逆光電子過程が支配的であることを明かにした。さらに新たに提案した実験的手法により溶液内化学種のエネルギー分布に関する情報が得られることを実証した。これらの結果は、本発光過程を用いた新しい分光法の実現の可能性を提示するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 喜 多 英 明

副 査 教 授 中 村 義 男

副 査 教 授 川 崎 昌 博

学 位 論 文 題 名

Studies of Photon Emission at Metal/Electrolyte Solution Interface

Induced by Electron Transfer Reaction

(金属/電解質溶液界面における電荷移動反応誘起発光に関する研究)

固液界面の電子移動過程の理解には、反応の場となる表面の電子状態を in-situ にて検討する必要がある。しかし、溶液中においては超高真空中などで用いられる高エネルギーの光子、電子を用いた分光法の適用は不可能であり、これまでに溶液内での表面電子状態の微視的、巨視的検討は殆ど成されていなかった。本研究では、溶液中での界面反応と固体表面の電子構造との相関を明かにする新しい分光法の開発を目的に、電荷移動反応によって誘起される溶液内金属表面からの微弱発光について詳細な実験を行い発光機構の定量的な解析を行っている。

具体的には、1) 3種類の異なる酸化還元電位をもつ電子注入種を用いて、種々の貴金属の蒸着膜(Au, Ag, Pt, Pd)からの発光スペクトルの測定を行い、電子注入種及び金属の種類による放出光子への効果を明らかにした。また放出光子スペクトルの高エネルギー端(E_{ph})が金属に依存せず、電極電位(U_r)が正になるに従い直線的に増大する事を見出した。この E_{ph} 及び U_r 依存性は、光子放出が注入電子の逆光電子過程によるものとして説明された。また、発光スペクトルに対して金属薄膜の種類、膜厚依存性が発現する事を確認した。以上の実験結果の解析から光子放出過程として金属のバル

クバンドの関与した逆光電子過程が支配的であると結論した。2) 次いで非水溶液中で化学的に生成させた溶媒和電子を電子注入種として用いる全く新しい電荷注入-発光誘起手法を導入し、放出光子に対しより定量的な解析を可能とした。この場合、電極表面から発光が安定に誘起され、その強度は電極電位に非常に大きく依存し、電位が正になるに従い増大することを見いだした。スペクトルには金属依存性がみられ、白金において、高エネルギー光子の寄与が金より大きいことが明らかとなった。以上の結果は、金属に注入された高エネルギー電子が金電極においては比較的到低密度なspバンドへ、白金電極においては高密度なdバンドへ自発放射過程を経て遷移しているものとして説明された。また、スペクトルに金属電極の電子状態のみならず溶媒和電子のエネルギー分布が反映されている事を明らかにした。3) 以上の実験結果をもとに金属内での注入電子緩和過程を定量的に扱い、光子放出を定式化したモデルを提案した。モデルの定式化の後、スペクトルのシミュレーションを行った。シミュレーションによって実験で得られた発光強度の電位依存性、スペクトルの電位および金属依存性が再現され、本モデルの妥当性が支持された。4) さらに溶媒和電子を電荷注入種として用い、規制された金属単結晶(Pt(110))表面からの発光の偏光光強度の異方性を測定した。偏光方向と結晶の $\langle 001 \rangle$ 方向が近付くにつれて強度が増大する傾向が観測されたが、この事実は白金バルクの $\Gamma-\Delta-X$ 方向におけるsバンドからdバンドへの直接遷移が表面ブリュアン帯域の電子状態の異方性により優先的に起こることを示している。この結果は発光に関与する金属の電子準位を同定した初めての例であり、金属のバルクバンド寄与を明確に証明したものである。

本研究は溶液内電荷移動反応誘起発光について電子注入準位、電極電位、金属の種類、結晶方位などの要因について検討し、定量的なモデルを構築することによって光子放出過程に金属のバルクバンドの関与する逆光電子過程が支配的であることを明らかにした点で大きな価値を有するものである。また新たに提案した実験的手法により溶液内化学種のエネルギー分布に関する情報が得られることを実証した点からも極めて示唆に富んだ研究といえる。参考論文は、6編ありいずれも英文で国際誌に掲載されている。以上、審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。