

学位論文題名

In situ Optical Second Harmonic Generation Study on Noble Metal Electrodes

(貴金属電極表面における光第二高調波発生に関する研究)

学位論文内容の要旨

電解質溶液に浸された状態にある電極の表面構造や吸着している化学種についての情報はここ20年における走査型プローブ顕微鏡や振動分光法の飛躍的な発展により原子・分子レベルで得られるようになってきた。しかしながらその電子状態を研究する手法は未だ模索の段階にある。これは超高真空(UHV)下における表面のそれが光電子分光や逆光電子分光などにより広いエネルギー範囲で容易に得られることと対照的であり、"in situ"で電極表面の電子構造についての情報を得ることが可能な手法の開発が広く望まれている。近年登場した非線形分光法は、その原理から本質的に界面敏感でありかつ光のみを用いる手法であるため、種々の界面に適用され、高感度で界面の情報を得ることができる。中でも界面光第二高調波発生(Second Harmonic Generation: SHG)分光法は最も多くの研究がなされており、その特性を活かして様々な測定に適用されている。この手法は一般にパルスレーザーを用いて行われるが、測定する波長を変えることで界面の電子構造の研究に適用できる。本研究では、金属表面における電極反応に伴うSHG信号の変化やその波長依存性から、SHG法の電気化学への拡張性と電子構造評価への応用を検討した。

本論文は七章から構成されている。

第一章では、電極/溶液界面における種々の手法を概観した後、SHG法に加えて、同じく非線形分光法である、和周波発生(SFG)法及びハイパーラマン散乱(HRS)法の原理と測定例を紹介した。更にSHG法の電気化学系への応用例を総括した。

第二章では、本研究の理論的背景の中でも最も重要と考えられるSHG回転異方性測定の原理と得られるデータの取り扱いについて記述した。

第三章では、多結晶金電極へのテルルの電析反応におけるSHG信号の電位依存性を測定し、単原子層で析出するテルルが金電極表面の電子構造に著しい影響を及ぼすことを明らかにした。テルルは金表面の原子数の約1/3程度吸着しただけで、著しいSHG変化を引き起こした。ここでは近赤外及び可視光の2つの波長の光をSHGの励起光に使い、SHGの電位依存性が励起波長に強く依存することを見出した。電気化学水晶振動子微量天秤(EQCM)法によって得られた表面重量変化の結果等も考慮して実験結果についての考察をおこなった。

第四章では、前章で取り扱った金表面上へのテルルの電析についての検討を、構造の規制されたAu(111)単結晶電極に拡張した。単結晶表面を用いることにより、SHG回転異方性測定が可能となり、表面对称性に関する情報が得られる。テルルの電析に伴いSHG回転異方性パターン

は顕著な変化を示した。この変化について金の表面電子特性の変化のみを考慮する解析と、吸着種の構造が寄与した場合の解析の二通りのアプローチを試みたところ、どちらの解析法でもSHG回転異方性の変化を説明することが可能であり、原因の特定には至らなかった。後者の解析で得られたテルル吸着層の構造がSTM観察で得られた構造と良く一致しており、このアプローチが正しければ、SHGデータを解析することにより他の手法では得ることが困難な、電析途中の表面構造、すなわち薄膜の成長過程についての知見を提供できるものと考えられる。

第五章では、Au(111)表面の電子特性をより広いエネルギー範囲で検討するためにSHG回転異方性パターンの波長依存性を検討した。励起波長 530~660 nmの間で急激なSH回転異方性の変化が観測された。この領域では更に電極電位によってもパターンの変形が観測され、Ag(111)表面においてすでに報告された結果と似たような電位・波長依存性を示した。これは表面に特有な電子遷移の存在を示している。Au(111)表面に硫黄修飾を行い、硫黄単原子層を構築すると、ベアのAu(111)表面で見られたSHG回転異方性の波長・電位依存性は消失し、測定を行った波長領域全域で振幅の減少した、形状の似通ったパターンが得られた。この事実はSHG回転異方性の変化に寄与していたと思われる表面準位及び金のd-バンド電子が吸着した硫黄原子に強く影響されることを物語っている。硫黄の吸着した電極表面は電気化学的に不活性であり、上述の結果は表面の不活性化の原因を内包していると考えられ、より詳細な検討を要する。

第六章では、多結晶白金電極表面に吸着した一酸化炭素(CO)分子の電子構造をSHG及びSFGの波長依存性により検討した。可視光を照射した場合、COが被覆した白金表面からはベアの白金電極よりも強いSH光が発生した。SH光はCOの酸化脱離により激減し、ベアの白金表面での値と等しくなった。一方、近赤外光励起の場合、SH光はCOの吸着により増強されるものの、その強度は電位に依存して変化した。これらの挙動はSHG増強機構が共鳴的か非共鳴かの違いによる。すなわち、COの被覆率に相関があると考えられる可視光励起SHGの増強はCO吸着表面に特有な電子遷移と発生するSH光子エネルギーとの共鳴カップリングによるものであり、一方、電位に依存する変化を示す近赤外励起SHGの増強は非共鳴の静電場強度による増強であると考えられた。後者の結果はCO/Pt表面の零電荷電位(pzc)の位置から考えられる表面電荷密度の電位依存性と定性的に一致している。可視光領域でのより詳細な波長依存性の検討から、前者の効果は、SHG・SFGのプロセスで発生する3波混合光子のエネルギーが3.5 eV以上である場合に現れることが明らかとなった。UHVでの電子分光の報告を元に、フェルミ準位あるいはその近傍の表面準位からCOの $2\pi^*$ 非占有軌道への遷移がカップリングしているものと結論した。

第七章では、以上の結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 喜 多 村 昇
副 査 教 授 中 村 義 男
副 査 教 授 井 川 駿 一
副 査 教 授 川 崎 昌 博

大学院地球環境科学研究 (電子科学研究所)

学 位 論 文 題 名

In situ Optical Second Harmonic Generation Study on Noble Metal Electrodes

(貴金属電極表面における光第二高調波発生に関する研究)

金属/溶液界面における反応の詳細な理解には、反応の場となる電極表面の構造や電子状態を *in situ* で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で利用される電子を用いた分光法の適用は不可能であり、電極表面の電子状態についての研究は未だ模索の段階にある。申請者は電解質溶液中電位制御下、貴金属表面の電極反応に伴う電子構造変化を極度に界面敏感な手法である表面光第二高調波発生(SHG)法を用いて「その場」で評価するという試みをおこなっている。

具体的には、まず、金多結晶及び単結晶(111)電極上へのTe電析反応についての検討を行なった。どちらの場合でもTe析出に伴うSHG強度の減少が観測され、金表面電子構造へのTe析出の影響が非常に大きいことを示した。また単結晶表面では、テルルの電析に伴いSHG回転異方性パターンが顕著に変化することを見出し、この変化について解析を行なった。解析で得られたテルル吸着層の構造はSTM観察で得られた構造と良く一致しており、このアプローチにより吸着層構造の決定が可能であることを示した。特に、SHGデータを解析することにより他の手法では得ることが困難な、薄膜の成長過程についての動的な知見を提供できることを実証した。さらに金(111)電極について清浄表面及び硫黄被覆表面の双方におけるSHG回転異方性パターンの波長依存性を検討し、表面電子構造についての詳細な情報が得られることを明らかにした。

つぎにCOが表面を被覆した白金表面から発生するSHG強度の励起波長依存性を測定した。励起光あるいはSH光のエネルギーが実在準位への電子遷移エネルギーと一致する場合にSHG強度の共鳴増強が起こるため、この手法により界面の分光が可能となる。実験の結果、発生するSHフォトンエネルギーが3.5 eV以上である場合に共鳴増強が起こることを明らかにした。UHVでの電子分光の報告をもとに、白金電極のフェルミ準位またはその近傍の表面準位からCOの $2\pi^*$ 非占有軌道への遷移がカップリングしていることを示した。さらに電極触媒反応における吸着CO表面濃度のその場追跡への応用例も示した。

本研究は、溶液内での金属表面の幾何構造・電子構造を原子・分子レベルで検討したものであり、SHG法が電気化学的に制御された環境下での界面電子構造の評価法あるいは電極反応の追跡法として極めて有用であることを実証した点において大きな価値を有するものである。関連原著論文は6編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または掲載予定である。

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。