

学位論文題名

Second Harmonic Generation Study of Electrochemical Processes at Gold Electrode Surface

(光第二高調波発生分光法による金電極表面上での
電気化学過程に関する研究)

学位論文内容の要旨

電極/溶液界面で起こる電気化学過程は、電極の表面構造及び表面電子構造が影響を及ぼすと予想される。表面構造の情報については、走査型プローブ顕微鏡及び振動分光法を用いる事で、原子・分子レベルまでの情報が得られる。一方、電極界面の電子構造の決定には、UHV 下で幅広く使われている光電子分光及び逆光電子分光法は電子をプローブとするため、用いることは出来ない。これらの理由で、電極表面の電子構造の研究は光プローブを利用した反射率分光法が用いられてきた。しかし、反射率測定には表面選択性はなく、表面とバルクからの情報が含まれている。最近によって、原理的に界面選択性を持つ非線形分光法の一つである光第二高調波発生 (SHG) 分光法が注目され、幅広く種々の界面に応用されている。当手法は、測定する波長を変えることで表面の電子構造の情報が得られることになる。本研究では、SHG 分光法を用いて Au 電極表面での電気化学過程について検討を行った。まず、単結晶 Au 電極表面でおこる再配列及び酸化皮膜形成/還元過程について検討し、その後、多結晶 Au 及び単結晶 Au 電極表面上へのパラジウム金属析出の過程について検討を行った。

本論文は七章で構成されている。

第一章では、Au 電極表面における Pd 析出過程で形成される Pd/Au 表面の今までの研究背景を述べた。さらに、今までの SHG 分光法による Au 電極表面の研究について総括した。

第二章では、SHG の理論を述べた。

第三章では、本研究で使用したレーザーシステム及び光学電気化学セルについて述べた。光学 SHG 測定においては、より規制した Au 電極表面を用いる必要があるため、新たな光学電気化学セルを設計した。このセルを用いる事で、従来不可能であった、高度に配向された単結晶 Au 電極表面からの SHG 信号を得ることに成功した。

第四章では、単結晶 Au(100)及び Au(111)電極表面での再配列過程及び酸化皮膜形成/還元過程について検討した。特に、単結晶 Au 電極表面上への酸化皮膜形成過程については Au(100)及び Au(111)では異なる SHG 信号応答が観測された。これらの結果に基づき、それぞれ(111)及び(100)面における酸化皮膜形成過程が違うことで異なる酸化皮膜が形成されることを示唆した。

第五章では、多結晶 Au 電極表面における Pd 析出過程について検討を行った。ここでは、1064 および 600 nm の 2 つの異なる波長を用いて測定を行った。1064 nm 励起の SHG 信号は、サブモノレイヤーPd 層形成で減衰が観測されて、その後一定な強度に落ち着くものに対して、600 nm 励起 SHG 信号は 1、2 層の Pd 析出に伴い SHG 信号の増強が観測された。1064 nm 励起の場合では、Au 電極表面における d-バンドからフェルミ準位へのバンド間遷移(2.25 eV)と SH 光子(2.33 eV)がカップリングして増強されており、Pd 析出に伴い d-バンドがフェルミ準位近傍へシフトされ、共鳴 SHG 信号が引き落とされたと考えた。実際に、Pd/Au 表面の d-バンド電子構造がフェルミ準位へ移動するのは、UHV 下及び理論形成から予想されている。一方、600 nm 励起の場合では、Pd 単原子層に特有の共鳴が存在することが考えられる。

第六章では、Pd/Au 表面に局在されている共鳴をさらに詳細に調べるため、単結晶電極表面を用いて実験を行った。Au(111)電極では多結晶 Au 電極表面と同様な SHG 信号応答が観測されたが、Au(100)電極表面の場合では殆ど変化が観測されなかった。これらの結果から、共鳴 SHG 信号は Pd/Au(111)面に局在されていると考えた。さらに、Pd/Au(111)電極表面において、波長依存性測定を行い共鳴に必要な SH エネルギーが約 4 eV であることが分かった。Pd/Au(111)表面では d-バンドがフェルミ準位近傍に存在するため、600 nm 励起の共鳴 SHG 信号の共鳴機構は d-バンドからフェルミ準位への遷移ではなく、フェルミ準位から、約 4 eV 上辺付近にある非占有準位の共鳴であると考えた。この非占有準位は、フェルミ準位よりも高い位置にある Au(111)面の鏡像準位 ($n=1$)が Pd 膜の量子井戸とカップリングしたため、低エネルギーにシフトしたと考えている。

第七章では、以上の結果と今後の展開を述べた。

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 講 師 八 木 一 三

学 位 論 文 題 名

Second Harmonic Generation Study of Electrochemical Processes at Gold Electrode Surface

(光第二高調波発生分光法による金電極表面上での
電気化学過程に関する研究)

電極/溶液界面で起こる電気化学過程には電極の表面構造及び表面電子構造が影響を及ぼす。表面構造については、走査型プローブ顕微鏡及び振動分光法を用いる事で、原子・分子レベルまでの情報が得られる。一方、電子構造は一般に光電子分光及び逆光電子分光法が用いられるが、これらは電子プローブを利用するため、電極表面で起こる電子移動を有する電気化学過程の検討には適してない。このため、電極表面の電子構造の研究には光プローブを利用した反射率分光法が用いられてきたが、反射率測定は表面選択性がないため表面とバルクからの情報が含まれており、解析に問題があった。

申請者は原理的に界面選択性を持つ非線形分光法の1つである光第二高調波発生 (SHG) 分光法に着目し、種々の波長で測定することによって表面の電子構造の情報を得ることを試みている。具体的には Au 電極表面での電気化学過程について検討を行っている。

まず、単結晶 Au(100)及び Au(111)電極表面での再配列過程及び酸化皮膜形成/還元過程について検討している。単結晶 Au 電極表面上への酸化皮膜形成に際して、Au(100)および Au(111)では異なる SHG 信号応答が観測されることから、各面での酸化皮膜形成機構が異なることを示唆した。

ついで、多結晶 Au 及び単結晶 Au 電極表面上へのパラジウム異種金属析出過程について検討を行っている。多結晶 Au 電極表面における Pd 析出過程については、1064 および 600 nm の2つの異なる波長を用いて測定を行い、1064 nm 励起の SHG 信号は、サブモノレイヤー Pd 層形成で減衰が観測されて、その後一定な強度となるのに対して、600 nm 励起 SHG 信号は 1、2 層の Pd 析出に伴い SHG 信号の増強が観測されることから、1064 nm 励起の場合では、Au 電極表面における d-バンドからフェルミ準位へのバンド間遷移(2.25 eV)と SH 光子(2.33 eV)がカップリングして増強されており、Pd 析出に伴い d-バンドがフェルミ準位近傍へシフトされ、共鳴 SHG 信号が低下し、一方、600 nm 励起の場合では、Pd 単原子層で特有の共鳴

が存在することを提案した。単結晶電極の測定では、Au(111)電極では多結晶 Au 電極表面と同様な SHG 信号応答が観測されたが、Au(100)電極表面の場合では殆ど変化が観測されなかったことから、共鳴SHG信号はPd/Au(111)面に局在されていると考えた。さらに、Pd/Au(111)電極表面における波長依存性測定から、共鳴に必要な SH エネルギーが約 4 eV であることを示し、フェルミ準位から約 4 eV 付近にある非占有準位への遷移との共鳴が起こっていること、また、この非占有準位は Au(111)面の鏡像準位(n=1)が Pd 膜の量子井戸とカップリングしたため、低エネルギーにシフトして生じたものと考えている。

以上、本研究は、溶液内での金属表面の電子構造を原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 3 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）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。