

学 位 論 文 題 名

Sum Frequency Generation Study on Molecular Structures at Solid/Liquid Interfaces

(和周波発生分光法による固液界面における分子構造の研究)

学位論文内容の要旨

固体/溶液界面においては溶液あるいは固体の分子構造がバルク中のそれとはさまざまな面で異なっており、その理解はそれ自身非常に興味深いものである。伝統的な表面化学の研究は主に真空中で、電子線等をプローブとする方法で行われてきた。1980年代以降に走査プローブ顕微鏡および種々の分光法が発展したことから、溶液中での表面化学すなわち固液界面が物理化学の中で非常にホットな分野となっている。固液界面のその場観察により触媒反応、電極反応あるいは生体酵素反応などの興味深い系をより詳細に議論することが可能となっている。本研究では界面敏感な振動分光法である和周波発生 (Sum Frequency Generation; SFG) 分光法を用いて、酸化物、半導体、金属電極など種々の固体と溶液界面における水および自己組織化単分子層 (Self-assembled Monolayer; SAM) の構造を解明することを目的とした。界面の水分子は化学、生物、物理の各分野で非常に重要な位置を占めているにもかかわらず、その分子構造は未解明の部分が多い。これは、圧倒的多数のバルク水分子が存在する中で界面の水分子の情報のみを取り出せるような手法が限られているためである。また、本研究では単なる固体基板表面に留まらず、異なる官能基を有する単分子層で修飾した表面における界面水分子の構造を研究対象としたことが特色である。また、SAMは固体表面に種々の機能を付与する手法として活発に研究されているが、その分子構造の詳細については不明な点が多い。SFG 分光法では特にSAMのアルキル鎖のトランス/ゴーシュあるいはラテラルなオーダー/ディスオーダーといった他の分析手法では得られ難い情報が得られる。

第1章では、SFG 分光法の原理の概略と SFG 分光法を分子構造研究に適用した重要な事例を固液界面のものを中心に紹介した。最後に本研究の目的を記した。

第2章では、SFG 振動分光法の原理と SFG スペクトルの解析方法について述べた。

第3章では、SFG 分光測定の詳細について述べた。

第4章では、Si(111)表面における終端水素の安定性とオクタデシル単分子層の構造について検討した。空気中での水素終端化 Si(111)の SFG 測定により終端水素の破壊が起きることを明らかにした。また、SFG 振動分光測定とその方位角依存性から、Si(111)表面に構築したオクタデシル単分子層がほぼオールトランス構造でかつ面内異方性を持っていることを明らかにした。

第5章では、酸化チタン薄膜表面の光親水化過程について水蒸気中で SFG 測定を行い、光親水化によって酸化チタン表面に存在する吸着水の配向性が高まることを見出した。

第6章では、有機単分子層で修飾した熔融石英と溶液の界面における水の分子構造を種々

の溶液 pH において検討した。実験結果はオクタデシルシリル(OTS)単分子層と溶液の界面において溶液 pH により反転する水分子と反転しない水分子が存在することを示唆した。この結果は OTS 修飾石英/と溶液の界面では石英/OTS 単分子層と OTS 単分子層/溶液の二重の界面が構築されているためと解釈した。アミノ基を有する単分子層(AAS)で修飾した場合、石英/AAS/溶液界面において水の構造はアルカリ性溶液中と酸性溶液中の両方で配向性が高まった。これは酸性溶液中における AAS 単分子層のアミノ基のプロトン付加およびアルカリ性溶液中における石英表面に存在するシラノール基の脱プロトン化による表面電荷によるものと考えられる。

第 7 章では、金薄膜電極/硫酸溶液界面の水の構造の電位依存性について検討した。上に述べたように SFG 分光は酸化物表面の水の構造解析において非常に有効な手法である。一方、金属電極表面の水の構造は電気化学で非常に重要なテーマであるが、これまで電極表面の水の SFG 測定に成功したという報告例は無い。これは、水および金属電極の両者が SFG 測定に用いる入射光(特に赤外光)を強く吸収するからに他ならない。そこで水による吸収を避ける方法として、石英上に真空蒸着した金薄膜電極を試料として内部反射配置での測定を試みた。金表面の SFG 測定に対して最適な可視光波長を用いることで金電極/硫酸水溶液界面の水の SFG スペクトルを得ることに初めて成功した。その結果、電位が負のときは水分子が水素をより電極側に向けた配向をし、等電点付近では水の水分子が水平方向を向く、電位が正のときには硫酸根が吸着するため水は負電位のときと同様に水素を電極側に向けて配向することが示された。この結果は電位を正から負へ変化させると水分子の反転が起こるという従来の考えに反するものであり、水の配向を考えるときに共存するイオンの影響が無視できないことを示唆している。

第 8 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 井 川 駿 一
副 査 教 授 喜 多 村 昇
副 査 助 教 授 叶 深

(触媒化学研究センター (大学院地球環境科学研究科))

学 位 論 文 題 名

Sum Frequency Generation Study on Molecular Structures at Solid/Liquid Interfaces

(和周波発生分光法による固液界面における分子構造の研究)

固体/溶液界面においては溶液あるいは固体の分子構造がバルク中のそれとはさまざまな面で異なっており、その理解はそれ自身非常に興味深いものである。伝統的な表面化学の研究は主に真空中で、電子線等をプローブとする方法で行われてきた。1980年代以降に走査プローブ顕微鏡および種々の分光法が発展したことから、溶液中での表面化学すなわち固液界面が物理化学の中で非常にホットな分野となっている。固液界面のその場観察により触媒反応、電極反応あるいは生体酵素反応などの興味深い系をより詳細に議論することが可能となっている。本研究では界面敏感な振動分光法である和周波発生(Sum Frequency Generation; SFG)分光法を用いて、酸化物、半導体、金属電極など種々の固体と溶液界面における水および自己組織化単分子層(Self-assembled Monolayer; SAM)の構造を解明することを目的として行っている。界面の水分子は化学、生物、物理の各分野で非常に重要な位置を占めているにもかかわらず、その分子構造は未解明の部分が多い。これは、圧倒的多数のバルク水分子が存在する中で界面の水分子の情報のみを取り出せるような手法が限られていたためである。また、SAMは固体表面に種々の機能を付与する手法として活発に研究されているが、その分子構造の詳細については不明な点が多い。本研究では、SFG分光法を用いてSAMのアルキル鎖のトランス/ゴーシュあるいはラテラルなオーダー/ディスオーダーといった他の分析手法では得られ難い情報を得ている。

本論文は8章で構成されている。

第1章では、SFG分光法の原理の概略とSFG分光法を分子構造研究に適用した重要な事例を固液界面のものを中心に紹介し、本研究の目的を記している。

第2章では、SFG振動分光法の原理とSFGスペクトルの解析方法について述べ、第3章で、SFG分光測定の詳細について述べている。

第4章では、Si(111)表面における終端水素の安定性とオクタデシル単分子層の構造につ

いて検討し、空気中での水素終端化 Si(111)の SFG 測定により終端水素の破壊が起きること、また、SFG 振動分光測定とその方位角依存性から、Si(111)表面に構築したオクタデシル単分子層がほぼオールトランス構造でかつ面内異方性を持っていることを明らかにしている。

第5章では、酸化チタン薄膜表面の光親水化過程について水蒸気中で SFG 測定を行い、光親水化によって酸化チタン表面に存在する吸着水の配向性が高まることを見出している。

第6章では、有機単分子層で修飾した熔融石英と溶液の界面における水の分子構造を種々の溶液 pH において検討している。オクタデシルシリル(OTS)単分子層と溶液の界面において pH により反転する水分子と反転しない水分子の存在を示し、OTS 修飾石英/溶液界面で石英/OTS 単分子層と OTS 単分子層/溶液の二重の界面が構築されているとのモデルを提案している。また、アミノ基を有する単分子層(AAS)で修飾した場合、石英/AAS/溶液界面において水の構造はアルカリ性溶液中と酸性溶液中の両方で配向性が高まることを見出し、酸性溶液中における AAS 単分子層のアミノ基のプロトン付加およびアルカリ性溶液中における石英表面に存在するシラノール基の脱プロトン化による表面電荷で説明している。

第7章では、金薄膜電極/硫酸溶液界面の水の構造の電位依存性について検討している。金属電極表面の水の構造は電気化学で非常に重要なテーマであるが、種々の実験的困難さのために、SFG 測定の例は無かった。申請者は多くの実験的工夫の結果、世界ではじめて電位に依存した水の構造測定に成功し、電位が負のときは水分子が水素をより電極側に向けた配向をし、等電点付近では水の水双極子が水平方向を向く、電位が正のときには硫酸根が吸着するため水は負電位のときと同様に水素を電極側に向けて配向することを示した。この結果は電位を正から負へ変化させると水分子の反転が起こるという従来の考えに反するものであり、水の配向を考えると共存イオンの影響が無視できないことを明らかにしたものである。

第8章では以上の結果を総括している。

本研究は、これまで困難であった固液界面における分子構造の決定を、種々の系について表面敏感な手法である和周波発生分光法を用いて明らかにしたものであり、大きな価値を有する。関連原著論文は5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。