

氏名	わきさか みつる
氏名	脇坂 暢
学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	超高真空-電気化学複合装置を用いた吸着有機分子並びに再配列表面構造に関する研究
指導教官	東北大学教授 板谷 謹悟
論文審査委員	主査 東北大学教授 板谷 謹悟 東北大学教授 山田 宗慶 東北大学教授 宮本 明

論文内容要旨

第1章では、本研究に至る背景と目的について述べた。金属表面上に吸着した有機分子の構造解析は、界面電気化学、触媒化学や次世代のナノスケールデバイス開発など幅広い分野で強く求められており、現在盛んに研究が行われている。しかしながら、吸着した有機分子の組織化過程について未だ不明な点が多い。電極表面上における有機分子の規則吸着構造の形成は基板-分子間、分子-分子間、分子-溶媒間の三つの相互作用のバランスから成り立つと考えられている。本研究では、電極表面上に形成された有機分子吸着層の構造をUHV-EC装置とin situ STMを相補的に用いて解析し、これらの相互作用に関する知見を得ることを目標とした。一方、Pt(100)表面は界面電気化学だけでなく触媒化学においても基本的で重要な金属単結晶指数面である。しかしながら、溶液中におけるPt(100)再配列表面構造に関して、多くの研究者によって解析が試みられてきたが、統一的な見解が得られていない。そこで本研究では、UHV-EC装置を用いてPt(100)再配列表面の電気化学測定を行い、その構造を系統的に検討した。

第2章では、実験方法について説明を行った。超高真空-電気化学複合装置(UHV-EC)は、超高真空表面分析法で電極表面の構造を解析するための実験装置であり、1980年代にHubbard, Kolb, Rossらによって考案された⁴⁻⁷⁾。図1-2は、UHV-EC装置の基本概念図である。UHV-EC装置では、最低2つのチャンパーから構成され、1つは常にUHVに保たれ、低速電子線回折(LEED)などの超高真空表面分析装置が取り付けられている。もう1つは、電気化学測定を行うチャンパーであり、電気化学測定時には超高純度のアルゴン不活性ガスで大気圧に戻すことが出来る。電気化学測定後の試料表面を溶液から取り出し、超高真空に戻し表面分析を行う。UHV-EC装置の特色の1つは、実験の一連のプロセスにおいて外気に曝されることがないため、試料表面は酸化や被毒を受けることが極めて少ないという点にある。もう1つのUHV-EC装置の特色は、豊富な超高真空分析法を活用できる点にある。UHV-EC装置は、その実験の清浄性と表面分析法の豊富さにより、原子レベルでの電極表面構造解析において重要な位置を占めている。

第3章では、Rh(111)表面及びPt(111)表面上のp-キシレン吸着構造の解析を詳細に行った。溶液中、真空中共に $c(2\sqrt{3} \times 4)\text{rect}$ 構造を取ることが、in situ STM並びにUHV-EC装置

によって明らかとなった。*p*-キシレン分子は隣接する分子とその官能基を向かい合わせて吸着しており、向かい合うメチル基にある種の相互作用が働いている可能性が示唆された。また、溶液中と真空中で形成される構造が一致したことから、*p*-キシレンのRh(111)表面上への規則吸着構造の形成において、基板-分子間並びに分子-分子間相互作用が支配的であることが示唆された。真空中において*p*-キシレンを曝露しながらRh(111)表面をSTM観察を行い、規則吸着構造の形成過程の追跡に成功した。このSTM観察により、曝露時間の経過につれ、 $c(2\sqrt{3} \times 4)\text{rect}$ 規則構造のドメインが徐々に成長していく様子が明らかとなった。Pt(111)表面についても蒸着実験を行い、Rh(111)表面と同様、 $c(2\sqrt{3} \times 4)\text{rect}$ 規則構造を取ることが明らかとなった。

第4章では、Rh(111)表面及びPt(111)表面上のハイドロキノン吸着構造の解析を詳細に行った。Rh(111)表面上のハイドロキノン吸着構造は、同じくパラ位に官能基を持つ*p*-キシレンの吸着構造とは大きく異なり、 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造を取ることがわかった。しかし、*p*-キシレンと同様、官能基を向かい合わせて吸着している様子が観察され、規則吸着構造の形成に水素結合による分子-分子間相互作用が大きく影響していることが示唆された。Pt(111)表面上のハイドロキノン吸着構造は、その吸着層だけに着目するとRh(111)表面上の吸着構造と一致したが、基板原子配列と整合しない $(2.56 \times 2.56)R16^\circ$ 構造を取ることが明らかとなった。このことから、ハイドロキノン単分子膜の形成において、基板-分子間の相互作用は副次的であり、分子-分子間相互作用が支配的であることが示唆された。また、Rh(111)表面上とPt(111)表面上に形成される規則吸着ドメインの形状は異なり、Rh(111)表面上では $\sqrt{7}$ 方向に細長く伸びた形を取り、一方、Pt(111)表面上ではドメイン形状に異方性は観測されなかった。ハイドロキノンの吸着構造の形成過程が、Rh(111)とPt(111)表面で異なるために、そのドメイン形状がことなることがSTM観察によって示唆された。

第5章では、溶液中並びに真空中におけるRh(111)とPt(111)表面上のカテコール吸着構造の解析を行った。溶液中において、Rh(111)表面上、Pt(111)表面上共に、カテコール分子は $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ 構造を形成することがわかった。しかしながら、吸着カテコール分子の配向性は両電極表面上で大きく異なることがSTM観察によって明らかとなった。Rh(111)電極表面上では、吸着カテコールはファスナー状に配列し、お互いの水酸基を直線状に整列させて規則構造を形成することがわかった。一方、Pt(111)電極表面上では、吸着カテコール分子がトリマーを形成し、そのトリマーが配列することにより規則構造を形成することがわかった。この吸着分子の配向性の違いは、カテコール規則吸着構造の形成に分子-分子間相互作用だけでなく、分子-基板間相互作用も大きな影響を与えることが示唆された。また、Rh(111)、Pt(111)表面上共に、溶液中で形成される構造は真空中において形成されなかった。このことから、カテコール吸着構造の形成において、分子-溶媒間の相互作用もまた大きく影響していることが示唆された。以上のことから、カテコールの吸着において、分子-基板間、分子-分子間、分子-溶媒間の微妙なバランスにより、 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ という極めて密な構造が形成されることが明らかとなった。

以上、第3～5章まで、Rh(111)表面とPt(111)表面上におけるベンゼン誘導体の吸着構造

の解析結果を報告した。表8-1にその吸着構造解析結果をまとめる。ベンゼン誘導体に導入される官能基の種類と位置により、その規則吸着構造が変化することが本研究により明らかとなった。また、規則吸着構造の成長過程の観察に成功し、有機分子の組織化過程についての知見を得ることが出来た。今後、様々な官能基を導入したベンゼン誘導体の吸着構造の解析が行われ、有機分子の組織化の解明が進むことが期待される。

第6章では、ナフタレン、トリフェニレン、コロネンといった多環式化合物のRh(111)並びにAu(111)表面上における吸着構造の解析を行った。Rh(111)表面上において、ナフタレンは規則性の高い(3 × 3)構造を取って吸着する一方で、トリフェニレンとコロネンは規則構造を取らないことが明らかとなった。Rh(111)表面上において多環式化合物が規則構造を取らずに吸着したことは、 π 電子が多いことにより基板-分子間相互作用が強くなったため表面上を拡散できなかったためと考察される。Rh(111)表面では無秩序な構造しか取らなかったコロネンは、Au(111)表面上において規則的な(4 × 4)構造を形成して吸着することが明らかとなった。このことから、Rh(111)表面に比べ、Au(111)表面の方が吸着力が弱く、コロネン分子が規則構造を形成するよう表面上を拡散できることが示唆された。第

第7章では、Pt(100)再配列表面の電気化学的挙動とその構造変化の解析を系統的に行った。清浄なPt(100)-hex-R0.7°表面は真空中においてArイオンボンバードメントと通電加熱を繰り返すことにより得た。また、原子レベル平滑なPt(100)-(1 × 1)表面はH₂ガス中において加熱とそれに続く冷却によって得た。両者の電極について電気化学測定を行い、Pt(100)-hex-R0.7°電極は最初のカソード掃引において水素吸着と共に次第に(1 × 1)に変化していき、0.1 Vのカソードピークを過ぎた時点で完全に(1 × 1)へと変化することが示唆された。原子レベルで平滑なPt(100)-(1 × 1)電極のCVは、欠陥の少ない(1 × 1)テラスの広いことを示す特徴が現れた一方で、再配列構造から変化したPt(111)-(1 × 1)電極のCVは、Pt(111)-(1 × 1)と似た多くの(100) × (111)ステップ欠陥を持つことを示す特徴が現れた。LEED並びにSTMによる構造解析結果は電気化学測定結果と良く一致した。LEED測定は水素吸着の起こらない電位領域ではPt(100)-hex-R0.7°構造が溶液中に安定に存在することを明らかとした。さらにLEED測定とSTM観察により、水素吸着が起きる電位領域では隆起した島状構造を持つ(1 × 1)にPt(100)-hex-R0.7°表面が変化することが明らかとなった。

第8章では、総括を行った。

論文審査結果の要旨

電極表面上に吸着した有機分子吸着構造の原子・分子レベルでの解析は、電気化学のみならず触媒化学などの幅広い分野において重要課題である。また、Pt(100)電極表面は真空中で再配列構造を取ることが知られているが、溶液中における電気化学的挙動や再配列構造の安定性については不明な点が多い。本論文は、超高真空表面分析法を電気化学に応用した超高真空-電気化学複合装置(UHV-EC)を用い、電極表面上の有機分子吸着構造並びにPt(100)再配列表面構造について研究したもので、全文8章より成る。

第1章は序論である。

第2章ではUHV-EC装置の原理および基本構成が示され、その特徴が述べられている。また、電気化学測定法だけでなく、有機分子の蒸着実験法についても述べられている。

第3章はRh(111)及びPt(111)表面上の*p*-キシレン吸着構造を解析したものであり、吸着*p*-キシレン単分子層は溶液中及び真空中において $c(2\sqrt{3} \times 4)_{rect}$ 構造を取ることが明らかにした。また、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて*p*-キシレンの吸着過程を観察することに成功し、規則構造形成に関する知見が得られた。

第4章はRh(111)及びPt(111)表面上のヒドロキノン吸着構造を解析したものであり、Rh(111)表面上では $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造を取るのに対し、Pt(111)表面上では $(2.56 \times 2.56)R13^\circ$ 構造を取ることが見出した。また、規則吸着構造の形成に、ヒドロキノン分子の水酸基が大きく影響することが示唆された。

第5章はRh(111)及びPt(111)表面上のカテコール吸着構造を解析したものであり、溶液中と真空中では形成される単分子層の構造は異なることを明らかにした。この結果はカテコールの吸着構造形成過程に溶媒水分子が大きく影響していることを示している。これは新知見である。

第6章はRh(111)及びAu(111)表面上のナフタレン、トリフェニレン、コロネンの吸着構造を解析したものであり、吸着物の環の数が多くなるにつれ、Rh(111)面では規則構造を取らない一方で、Au(111)面では規則構造を取り得ることが明らかとなった。

第7章はPt(100)再配列電極の硫酸溶液中における電気化学的挙動とその構造変化について検討したものであり、低速電子線回折(LEED)により、Pt(100)再配列表面構造が溶液中において保たれることを初めて明らかにした。また、水素吸着電位領域では (1×1) 構造に変化し、単原子高さの島で覆われた表面になることがLEEDとSTMによって初めて明らかとなった。これらの結果は再配列電極表面研究に重要な知見を与える。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、単結晶電極表面上における有機分子の吸着構造とPt(100)再配列表面の構造変化を、超高真空技術を用いて原子・分子レベルで詳細に解析したもので、固液界面及び固気界面に関わる学術分野の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。