

研究課題別評価

1. 研究課題名：個々の原子・分子追跡と2次元組織化膜成長ダイナミクス
2. 研究者氏名：犬飼潤治
3. 研究の狙い：化学的手法を用いた2次元組織化膜形成手法の確立は、今後のナノテクノロジーを発展させるための根幹の一つである。本研究は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や低速電子回折法といった測定法を用いて固体表面上の原子や分子の動的挙動を追跡し、それによって表面上における超薄膜形成のメカニズムを明らかにしようとするものである。新規な超高真空-電気化学複合 (UHV-EC) 装置を開発し、真空中、固気界面および固液界面を複合的に結びつけながら実験を進めていくことを目指した。

4. 研究結果：初年度より、真空中-気相中-水溶液中を電極試料が自由自在に行き来できる装置の開発に着手した。2年間に及ぶ改良の結果、白金やロジウム等の貴金属単結晶表面を、炭素などの被毒を全く受けずに移動することのできる UHV-EC 装置の開発に成功した。この装置を用いることにより、表面における原子の再配列、表面化合物層のエピタキシャル成長、および表面分子の2次元組織化過程を原子・分子のスケールでとらえることに成功し、表面科学に新しい知見を与えた。

5. 自己評価：

1) 装置開発

本 UHV-EC 装置の基本的概念はシンプルであるため類似の装置は存在していたが、表面は酷い被毒を受け信頼性の非常に乏しい(あるいは、ほとんど意味のない)データが発表されていた。今回開発した装置において、触媒化学や電気化学で重要な清浄貴金属表面を初めて扱うことが可能となり、広義の表面科学の枠を多少なりとも拡大できたと自負している。

2) 原子・分子測定

題名にある「個々の原子・分子追跡」は当初の目的どおりに実現しなかった。個々の原子や分子の測定には成功しているが、個々の原子や分子の動きまで追跡したとは言い難い。特に、温度可変の状態では拡散を追うことが表面ポテンシャルを理解する上でも重要と考えていたが、高温においても低温においても熱ドリフトが激しく起こり、STM 測定を不可能とした。

3) それぞれの研究の評価

今回開発した装置を用いることにより、電気化学の分野においては20年来の問題であった Pt(100)再配列構造の電気化学特性と構造変化との関係を明確に示すことに成功した。本研究は論文として受理はされているが印刷されておらず国際学会でも未発表であるが、発表後は大きな反響を呼ぶことと期待している。「個々の原子追跡」までには至っていないが、3年間にわたる研究の内、最も重要なものであると考えている。装置開発に十分な時間と資金をつぎ込んだことにより得られた結果であり、さきかけ研究なしにはこの成果は得られなかった。

・固気反応では得られない AgBr 等の化合物半導体エピタキシャル層を溶液中において形成

し、本装置を用いてこれを超高真空中に持ち込み、真空中においても構造解析をすることに成功した。これは本装置を新しい材料作製手法に適應するためのデモンストレーションとなった。また、薄膜層形成過程を追うことにより、原子レベルでの反応メカニズムを提案することができた。

気相中及び液相中におけるキシレンやヒドロキノンの2次元組織化過程を電気化学 STM と UHV-EC 装置を用いることにより明らかにした。溶液中と真空中における有機分子の吸着が詳細に対比され、両環境の類似性が明瞭に示された。さらに、官能基による2次元組織化メカニズムの違いも明らかにされた。固気及び固液界面における有機分子の吸着構造および吸着過程の対比はほとんど行われていなかった分野であり、UHV-EC 装置の重要性を示した。

4) 構造と機能

本研究において、各種原子・分子の構造及びその構造の形成過程を明らかにすることができた。しかしながら、これを機能発現に直接結びつけるまでには至らなかった。今後は本装置を用いた機能発現が、目指すべき大きな目標として残っている。

6. 研究総括の見解：

本研究では、固体表面の原子や分子の動的挙動を追跡し、表面上における超薄膜形成のメカニズムを明らかにすることを目指し、新たに超高真空 電気化学複合装置を開発している。これにより、清浄貴金属表面を触媒化学や電気化学に直接関係する形で取り扱うことが可能となり、表面科学の枠を広げることに貢献している。ただし、当初の目標であった「個々の原子・分子追跡」は実現せず、機能発現には至っていない。今後、この装置がさらに新分野開拓に有効に利用されることを期待したい。

7. 主な論文等：

以下に、3年間で得られた原著論文を示す。

- 1) "Highly Ordered p-Xylene Adlayer Formed on Rh(111) in HF Solution: In Situ STM and Ex Situ LEED", K. Suto, M. Wakisaka, M. Yamagishi, L.-J. Wan, J. Inukai, K. Itaya, Langmuir, 16, 9368 (2000).
- 2) "Underpotential and bulk deposition of copper on Pd(111) in sulfuric acid solution studied by in situ scanning tunneling microscopy", J. Okada, J. Inukai, K. Itaya, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 3297 (2001).
- 3) "Highly Ordered Anthracene Adlayers on Ag Single Crystalline Surfaces in Perchloric Acid Solution: In Situ STM Study", T. Shimooka, S. Yoshimoto, M. Wakisaka, J. Inukai, K. Itaya, Langmuir, 17, 6380 (2001).
- 4) "In Situ STM Study of Cyanide Adlayer on Ir(111) in Alkaline Solution", M. Hara, S. Yoshimoto, J. Inukai, K. Itaya, Electrochemistry, 69, 934 (2001).
- 5) "Adlayer Structures of Cl and Br and Growth of Bulk AgBr Layers on Ag(100) Electrodes",

- T. Shimooka, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., 149, E19 (2002).
- 6) "Structure of p-Xylene Adlayer Formed on Rh(111) Surface in Vacuum Studied by STM and LEED", M. Wakisaka, K. Suto, J. Inukai, K. Itaya, Langmuir, 18, 729 (2002).
- 7) "Adlayer Structures of Benzotriazole on Cu(110), (100), and (111) in HClO₄ Solution: In situ Scanning Tunneling Microscopy", M. Sugimasa, L.-J. Wan, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., 149, E367 (2002).
- 8) "Adlayer Structure of Sulfur on Cu(111) Electrode in Alkaline Solution", M. Sugimasa, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., in print.
- 9) "Structural Change and Electrochemical behavior of Pt(100)-hex-R0.7 Electrode Surface in gases in Solution", M. Wakisaka, M. Sugimasa, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., in print.
- 10) "In situ STM Study of Adlayer Structures of 1,10-Phenanthroline on Cu(111) Surface in HClO₄ Solution: ", M. Sugimasa, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., in print.
- 11) "Adlayers of methyl-substituted benzene derivatives formed on Rh(111) in HF solution ", Koji Suto, Junji Inukai, and Kingo Itaya, J. Electroanal. Chem., accepted.