

電気化学的界面における吸着の
*in situ*測定と評価

(1) 吸着状態—STMによる評価

叶 深, 魚崎 浩平*

1 はじめに

金属や半導体などの固体と溶液と間の電子移動反応をキーステップとする電池やメッキ, 防食などの分野は現代社会になくてはならないものとなっている。また, 電子移動反応は化学反応の素過程としても非常に重要である。電子移動反応は電極表面のごく近傍で起こり, 電極表面の原子や吸着種の配列構造及び電極表面の電子状態が電子移動速度に重大な影響を及ぼすことが予想される。しかし, 現在広く用いられている表面分析測定技術のほとんど(例えば, 低速電子線回折(LEED)や反射高速電子線回折(RHEED), X線光電子分光(XPS))は電子線をプローブとしており, 超高真空(UHV)環境下でしか使用できず, 溶液中の固体表面を *in situ* (その場) 観察することは不可能である。

1982年にIBM Zurich研究所のBinnigとRohrerらによって開発された走査型トンネル顕微鏡(STM)¹⁾やその派生技術である原子間力顕微鏡(AFM)²⁾を用いると, 真空中のみならず, ガス中, 液体中さらに電解質溶液中でも比較的簡単に原子レベルの空間分解能で固体表面の微視的構造や電子状態を正確に決定できることが明らかとなり, これらの手法が固液界面の *in situ* 構造解析にもっとも重要な実験手法として定着してきた³⁻¹¹⁾。一方, 固体の清浄表面はUHV中でしか得られないと考えられていたが, 1980年にフランスCNRSのClavilierによって提案されたアニール/クエンチ法により¹²⁾, 電解質溶液中でも再現性よく得られるようになってきた。この様に well-defined な表面構造をもつ金属単結晶電極は表面原子配列が厳密に規定されていることから, 吸着種の構造を研究する上で不可欠であり, 電気化学STMや種々の分光技術と組み合わせる事によって, 電極表面科学の発展に大きく寄与した。これまでに, 金属と半導体単結晶電極の表面構造や表面再配列過程, アニオン吸着, 金属のアンダーポテンシャル析出(UPD)とバルク析出, 腐食過程, 有機分子の吸着などについて数

多くの研究成果が報告されている³⁻¹¹⁾。

電気化学STMの原理と実験法については既に多くの総説や解説が出版されているので¹³⁻¹⁷⁾, 本解説では, 主に白金や金などの貴金属単結晶電極表面におけるアニオンの吸着構造, 金属析出時の金属錯体の吸着構造および有機分子吸着構造の電位依存性に関する *in situ* STMによる最近の研究例を紹介し, 電気化学STMにより原子レベルで電極表面における吸着種の構造解析の可能性を示す。

2 アニオンの吸着構造

Fig. 1(a)に種々濃度の硫酸イオンを含む0.1 M HClO₄中で得られたPt(111)電極の電流電位曲線を示す^{12,18)}。0.05 Vから約0.35 Vまでの電位領域には硫酸イオン濃度と無関係の台形状のピークが, また0.5 V付近には鋭いスパイクが見られた。このスパイクは硫酸イオン濃度の減少とともに正電位側へシフトし, 純粋のHClO₄中では0.8 V付近に観測された。ClavilierらはCOによる置換反応を行い, このスパイクがアニオンの吸着によるものであると提案していた¹⁹⁾。最近FuntikovらによってPt(111)表面での原子レベルでの *in situ* STM観察が行われた^{20,21)}。Fig. 1(b)は0.05 M H₂SO₄中でスパイク電位(0.5 V)において得られたPt(111)のSTMである。広い(111)テラス上で約120度で交錯するドメインがあり, 各ドメイン上で整然とした原子配列が観測された。単位格子は $0.71 \pm 0.02 \text{ nm} \times 0.45 \pm 0.02 \text{ nm}$, その角度は $71 \pm 1^\circ$ である。Fig. 1(c)の高解像度での観察結果では, 長軸方向にあるスポットのダブルスポットへの分裂が見られる。下地のPt(111)構造との比較から, この超格子構造は $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ であることが分かった。Lipkowskiらはクロメトリー測定によりスパイクの電位における硫酸イオンの吸着率を0.23と見積っている¹⁸⁾。一方, Wieckowskiらはradio-tracer測定によりスパイク電位付近での硫酸イオンの吸着率を約0.16と報告している。硫酸イオンは SO_4^{2-} あるいは $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ というイオン対の形でPt(111)

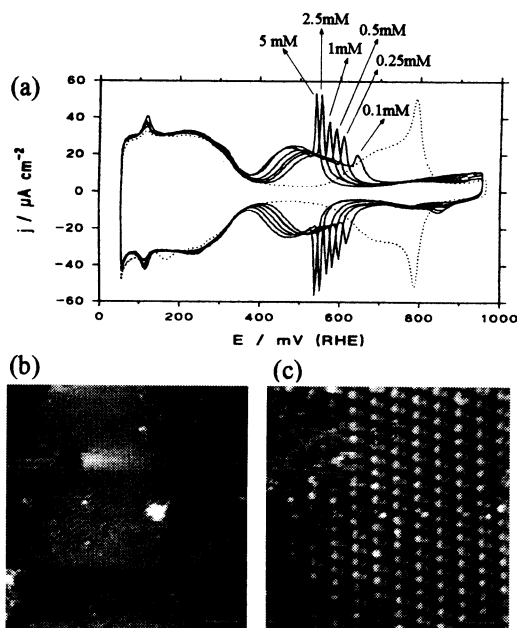


Fig. 1 (a) Cyclic voltammograms recorded at a Pt(111) electrode in (···) 0.1 M HClO₄ and (—) 0.1 M HClO₄ + x M H₂SO₄ with x equal to: 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5 and 5 mM as indicated in the figure. Sweep rate 50 mV/s. STM images of the Pt(111) surface in (b) 32 × 32 nm² and (c) 8 × 8 nm² region in 0.05 M H₂SO₄ at 0.5 V (vs. RHE). $I_T = 1$ nA, $E_{tip} = 1$ V.

表面に吸着しているという *in situ* FT-IRRAS 測定の結果^{23,24)}を参考にとすると、この超格子構造は SO₄²⁻アニオンの吸着によるものであり、格子内にある弱いスポットは共吸着した水分子である可能性が高い^{20,21)}。この場合、共吸着した硫酸イオンと水の吸着率は約0.2である。このような硫酸イオンと水の共吸着構造は、電極電位依存性は異なるものの、Au(111)²⁵⁾およびRh(111)²⁶⁾電極においても *in situ* STM によって見出されている。この超格子構造はスパイクより負の電位領域では全く観測されず、スパイク電位 ($\theta = 0.2$) になって始めて STM で観測できる。つまり、SO₄²⁻と水分子の安定な共吸着により面内に水素結合が形成され、吸着層の構造が非秩序から秩序への変化に伴い、鋭いスパイクが観測されたものと考えられる。この超格子構造は0.75 V付近に見られる redox ピークの出現とともに消え始め、0.8 Vより正電位側では、秩序的な構造は観測できなくなった。これはPt(111)表面に共吸着した水分子の脱プロトンにより、表面にPt-OHが形成され、新たな相転移が起こった結果であると提案されている。クロロメ

リー測定によると、0.8 Vまでに硫酸イオンの吸着率は0.4まで増加するのに対して¹⁸⁾、*in situ* STMでは $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 以外の新しい格子構造が観測されないこと、*ex situ* LEED測定では($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°しか観測できないこと²⁷⁾など、今後解決すべき矛盾点が存在している。

Pt(111)およびAu(111)電極における銅のUPD過程に対する硫酸イオンの特異吸着の効果についても *in situ* STM測定を中心として、表面X線回折(SXS)やクロメトリーや理論計算を含めて詳細に調べられ、多くの事が解明されてきているが²⁸⁻³²⁾、ここではスペースの関係で割愛する。興味がある方は文献を参照して頂きたい²⁸⁻³²⁾。

ハロゲンイオンの吸着は電気化学の重要な課題であるが、ヨウ素の吸着について特によく調べられている。ヨウ素修飾電極の表面電気化学的研究はHubbardらによって先駆的に行われて以来³³⁾、アニールした単結晶表面の保護³⁴⁾、有機分子吸着の基盤³⁵⁾、金属表面の選択的な表面エッチング³⁶⁾などに応用され、電極表面におけるその吸着構造もSTMにより詳しく調べられてきた。ヨウ素はPt(111)では(3 × 3)、Pt(100)では $c(\sqrt{2} \times 5\sqrt{2})$ R45°の吸着構造を形成することが *in situ* STMにより確認された^{37,38)}。特に興味あるのはPt(110)上での構造である^{39,40)}。アニールしたPt(110)の表面は(1 × 2)構造に再配列することが既に知られているが、ヨウ素の吸着により、この再配列はリフトされる。また、ヨウ素の吸着率の増加に伴い、ヨウ素の吸着構造が(n × 1)から(2 × 1)へ変化することが分かった。さらに、水素発生領域で分極すると、ヨウ素の脱離反応が起こり、Pt(110)-(1 × 1)構造が観測された。最近、山田らは *ex situ* LEEDと *in situ* STMによりAu(111)におけるヨウ素の吸着構造について詳しく調べている^{41,42)}。LEED測定によると、-0.2 V(Ag/AgCl)で浸漬した電極は $c(p \times \sqrt{3})$ R-30° ($p=3$)の構造となり、 p の値は浸漬電位を正にするにつれて徐々に減少し、+0.7 Vでは $p=2.49$ となり、より密な構造となる。また、*in situ* STMでは+0.4 Vより負の電位領域で同じ $c(p \times \sqrt{3})$ R-30°構造が観測された(Fig. 2(a))。しかし、+0.4 Vより正の電位領域では“rotated hexagonal”という新しい構造が観測された(Fig. 2(b))。この構造は *ex situ* LEEDで確認されないことから、UHV環境下では不安定な構造であることが分かった。いずれの場合でもヨウ素の吸着構造は電位が正になるにつれ圧縮され、SXSによって得られた結果⁴³⁾と一致した。

この他、Weaverらは *in situ* STMとFT-IRRAS測定により、Pt(111)上におけるCN⁻の吸着を調べた⁴⁴⁾。Fig. 3(a)は-0.4 V(SCE)で得られたSTM像であり、中心のスポットの周りに六つの弱いサテライトスポット

が観測された。これは $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ 構造を示しており、中心の CN^- が on atop サイトに吸着し、その周りに六つの CN^- が near atop サイトに吸着しているというモデル (Fig. 3(b)) が提案された。また、電位が -0.5 V より負になると、 (2×2) 構造が観測されるとともに、 CN^- が脱離する様子が STM によって観測された。最近、板谷らは Pt(111) における CN^- 吸着を *in situ* STM 観察によりさらに詳しく調べたが、より正電位側ではカチオン共吸着による新しい構造を報告した⁴⁵⁾。

3 金属錯体の吸着

これまで述べてきた吸着アニオンは電気化学反応に直接的には関与せず、間接的に影響を及ぼす。反応種そのものの吸着状態を観察することにより、電気化学反応過程についてより重要な情報が得られるものと期待される。特に金属析出の反応種である金属錯体の吸着は非常に興味深い。

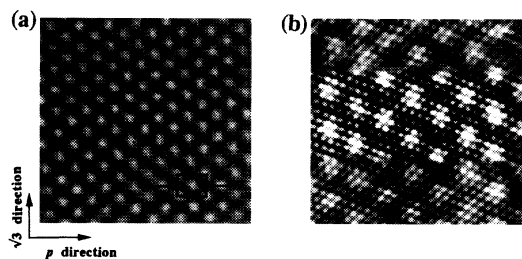


Fig. 2 *In situ* STM images of the iodine adlayer on an Au(111) electrode in 1 mM KI solution. (a) 5×5 nm² image obtained at +0.33 V (vs. Ag/AgI). $I_T = 2$ nA, $E_{tip} = -0.6$ V; (b) 10×10 nm² image at +0.54 V. $I_T = 28.5$ nA, $E_{tip} = +0.4$ V.

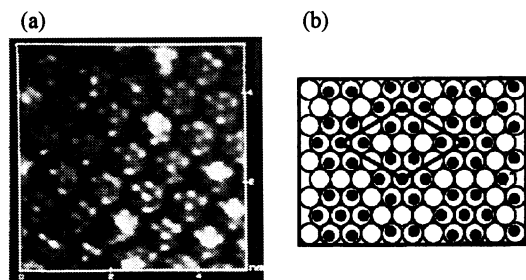


Fig. 3 (a) A filtered STM image of a 5×5 nm² region of the $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ -7CN adlayer on a Pt(111) electrode in 0.1 M NaClO₄ (pH 10.5) at -0.4 V (vs. SCE). Bias = -100 mV, $i_T = 10$ nA. (b) Ball model of the proposed $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ -7CN adlayer on Pt(111) surface.

最近われわれは白金塩化物錯体 $PtCl_6^{2-}$ を反応種とする Au(111) 電極表面における白金のエピタキシ成長過程の STM その場追跡に成功した^{46,47)}。Fig. 4(a) は酸化電流も還元電流も流れない 0.9 V で $PtCl_6^{2-}$ を含む溶液を導入した際に 5 nm 四方で観察した Au(111) 表面の STM 像である。単位格子の長さ約 0.76 nm のヘキサゴナル構造が観測された。この値は $PtCl_6^{2-}$ が導入される前に観測された下地 Au(111)- (1×1) の単位格子の長さ (0.29 nm) の約 $2.62(\sqrt{7})$ 倍である。同じ条件下での電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 測定によると、白金錯体の導入により、約 115.8 ng/cm² の表面質量増加が観測された。この値は $PtCl_6^{2-}$ が $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ で表面に吸着した場合に期待される質量変化と一致しており、観測された STM 像 (Fig. 4(a)) が $PtCl_6^{2-}$ 吸着により形成された $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ 超格子構造である事を示唆している。また、この電極を $+0.9$ V に保持したままで 50 mM HClO₄ 溶液で繰返し洗浄すると、Fig. 4(b) のような原子間隔 0.29 nm のヘキサゴナル構造即ち Au(111)- (1×1) 構造が

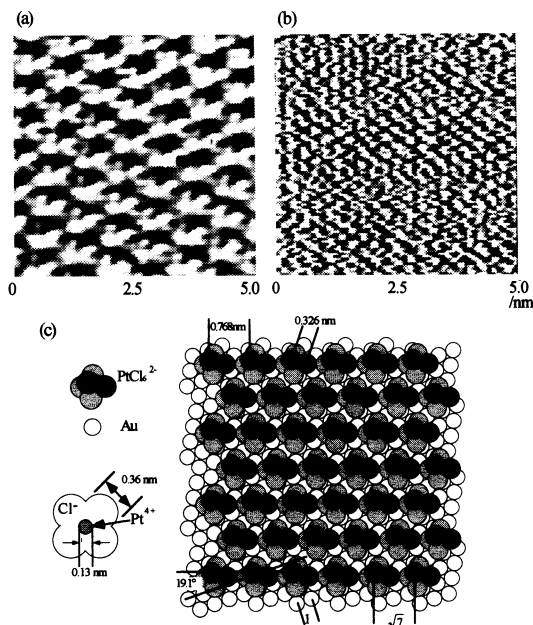


Fig. 4 (a) An STM image of 5×5 nm² of an Au(111) electrode obtained at $+0.9$ V (vs. RHE) in 50 mM HClO₄ + 0.6 mM H₂PtCl₆ solution. (b) An STM image of 5×5 nm² region after the electrode was rinsed by 50 mM HClO₄ at the same potential after (a) was obtained. (c) A proposed model for the surface structure of the $PtCl_6^{2-}$ adlayer on the Au(111) surface with an adlattice structure of $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$.

得られ、 PtCl_6^{2-} 錯体の Au (111) 電極への吸着が比較的に弱いことが明らかとなった。Fig. 4(c) に Au (111) 表面上への PtCl_6^{2-} 錯体の吸着モデル図を示す。

同じ溶液中で電極電位を +0.7 V まで走査すると、白金析出に伴う大きな還元電流と表面質量増加が観測された。この時、表面 STM 像は Fig. 4(a) と類似した超格子構造を示した (Fig. 5(a))。つまり、 PtCl_6^{2-} 錯体が析出した白金層の表面にも吸着していることを示している。この場合も 50 mM HClO_4 溶液で洗浄すると、表面 STM 像が原子間隔 0.28 nm のヘキサゴナル構造となった (Fig. 5(b))。表面層が白金であることは XPS によって確認されていることから、この STM 像は Au (111) の上に析出した白金の (111) 層によるものと考えられる。さらに、XRD 測定や銅と水素の UPD 反応により、析出白金層が Pt (111) 構造をとる事が確認できた。Fig. 5(c) に Au (111) 基板上に白金が析出する際のモデル図を示す。吸着した PtCl_6^{2-} 錯体が白金の三次元成長を抑制し、二次元エピタキシャル成長が促進されたものと考えられる。

同じ白金族金属のパラジウムについても、 PdCl_4^{2-} 錯体を反応種とする析出が調べられ⁴⁸⁾、白金の場合と類

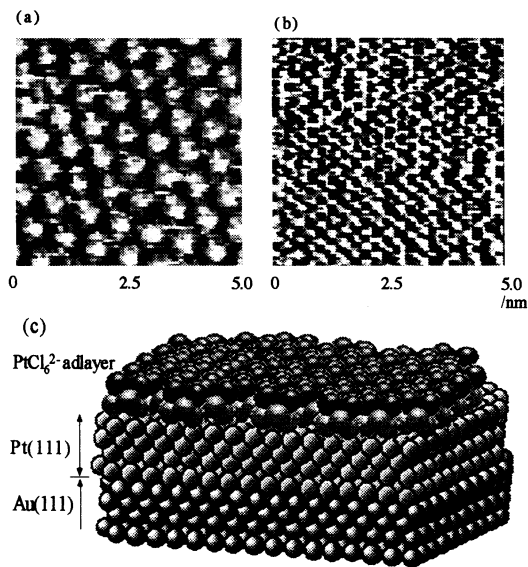


Fig. 5 (a) An STM image of $5 \times 5 \text{ nm}^2$ of an Au (111) electrode obtained at +0.7 V (vs. RHE) in 50 mM HClO_4 + 0.6 mM H_2PtCl_6 solution. (b) An STM image of $5 \times 5 \text{ nm}^2$ region after the electrode was rinsed by 50 mM HClO_4 at +0.9 V after (a) was obtained. (c) A schematic model for the adlayer of PtCl_6^{2-} species adsorbed on a Pt (111) phase which is electrochemically deposited on an Au (111) substrate.

似した構造が観測された。また、パラジウムの方が白金より二次元成長しやすいことが分かった。この違いは Pt と Pd 原子の表面拡散速度の違いによるものであろう。

澤口らは Au (111) 表面への金析出過程における $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 錯体の吸着構造を STM でその場観察した⁴⁹⁾。 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ の redox ピークの正電位側では $p(1.15 \times \sqrt{3} - R30^\circ)$ ($\theta = 0.435$)、負電位側では $p(1.41 \times 2\sqrt{3} - R30^\circ)$ ($\theta = 0.355$) の構造が得られ、電極電位に対応して可逆的に変化した。このように形成された吸着 AuCN 種は金バルク析出の中間体として働き、金の二次元成長と関係していることが示された。

4 電極表面の有機分子吸着状態の電位依存性

最近になって溶液中での固体表面における有機分子の吸着構造の原子或いは分子分解能での解明が可能となってきた^{10,11)}。

板谷らは Rh (111) と Pt (111) 電極におけるベンゼン分子の吸着状態の電位依存性について興味深い結果を報告している⁵⁰⁾。Fig. 6(a) は 0.45 V で Rh (111) で得られた STM 像である。垂鈴状のダブルスポットのように観測されている各スポットは $c(2\sqrt{3} \times 3) \text{ rect}$ ($\theta = 0.17$) という単位格子を構成しているが、単位格子の中心にあるベンゼン分子の配向は角にあるものと若干異なっている。この構造は Pt (111) 上でも二重層領域において観測されたが、Rh (111) の方でより秩序的な構造が観測された。Fig. 6(b) がその吸着モデルであり、ベンゼン分子は (111) 面の 2-fold サイトに吸着している。一方、水素が電極表面に吸着しはじめると、Rh (111) の場合と Pt (111) の場合では異なった吸着構造が観測された。Fig. 6(c) は 0.25 V で得られた Rh (111) 表面のベンゼン吸着の STM 像であるが、UHV で観測されたベンゼン-CO 共吸着構造と類似した (3×3) の単位格子 ($\theta = 0.11$) を形成している。ここでベンゼン分子は正三角形のように観測され、各分子内での微細な構造も観測された。ベンゼン分子が Rh (111) 表面の 3-fold サイトに吸着するとともに、水分子或いは H_3O^+ が未占有の 3-fold サイトに共吸着する事で吸着構造が安定化されるものと考えられる (Fig. 6(d))。一方、同じ電位領域で Pt (111) の場合は $(\sqrt{21} \times \sqrt{21}) R10.9^\circ$ ($\theta = 0.14$) が観測された。電位がさらに負へ走査されると、0.1 V 付近でこれらの構造が消失し、下地の Rh (111) 或いは Pt (111) の (1×1) 構造がいずれの場合も観測され、ベンゼン分子が表面から脱離した事を示している。

5 おわりに

電気化学 STM は、これまで観察が困難であった固液界面、特に電極表面における吸着種の構造を原子レベルで調べる上で非常に有効な手段である。しかし、STM

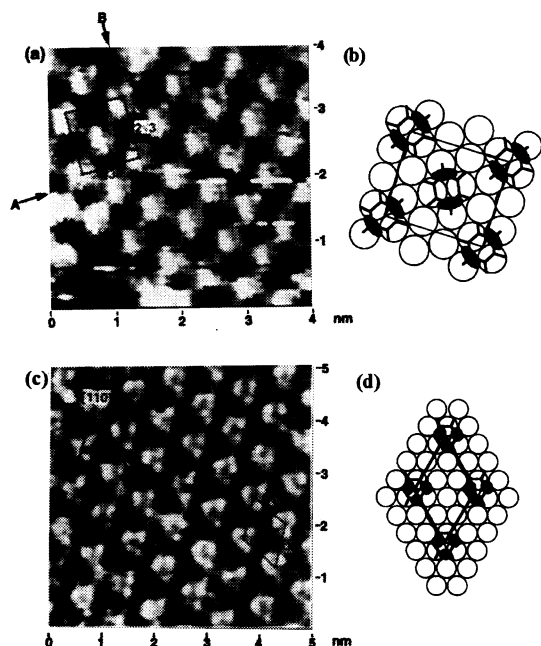


Fig. 6 (a) An unfiltered STM image of $4 \times 4 \text{ nm}^2$ region of a Rh(111) electrode acquired at 0.45 V in 0.01 M HF containing 1 mM benzene. (b) A proposed model for the Rh(111) - $c(2\sqrt{3} \times 3)$ rect benzene adlattice. (c) An unfiltered STM image of $5 \times 5 \text{ nm}^2$ region of a Rh(111) electrode acquired at 0.25 V in the same solution. (d) A proposed model for the Rh(111) - (3×3) benzene adlattice.

のみでは吸着種の同定は不可能であり、吸着種の構造解明は他の研究手法 (FTIR や XRD など) や理論計算と組み合わせる事が重要である。今後はこれらの結果に基づいて、固液界面における電子移動反応と電極表面の原子及び分子配列とを関連付けて厳密に議論を行うことが可能になるものと考えられる。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 178 (1982).
- 2) G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 930 (1986).
- 3) Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications, (Ed., D. A. Bonnell), VCH, New York (1993).
- 4) C. J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford University Press, New York (1993).
- 5) M. J. Weaver and X. Gao, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 459 (1993).
- 6) A. J. Bard, H. D. Abruna, C. E. D. Chidsey, L. R.

- Faulkner, S. W. Feldberg, K. Itaya, M. Majda, O. Melroy, R. Murray, M. D. Porter, M. P. Soriag and H. S. White, *J. Phys. Chem.*, **97**, 7147 (1993).
- 7) D. R. Londer and B. A. Parkinson, *Anal. Chem.*, **66**, 84R (1994).
- 8) Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface, (Ed., A. A. Gewirth and H. Siegenthaler) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).
- 9) A. A. Gewirth and B. K. Niece, *Chem. Rev.*, **97**, 1129 (1997).
- 10) G. E. Poirier, *Chem. Rev.*, **97**, 1117 (1997).
- 11) S. Chiang, *Chem. Rev.*, **97**, 1083 (1997).
- 12) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205 (1980).
- 13) 魚崎浩平, 電気化学, **59**, 302 (1991).
- 14) 板谷謹悟, 電気化学, **61**, 1164 (1993).
- 15) 鯉沼陸央, 魚崎浩平, 電気化学, **63**, 92 (1995).
- 16) 山田太郎, 板谷謹悟, ふんせき, **112**, (1997).
- 17) 指方研二, 電気化学, **65**, 110 (1997).
- 18) W. Savich, S. Sun, J. Lipkowski and A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 233 (1995).
- 19) J. M. Feliu, J. M. Orts, R. Gomez, A. Aldaz and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **372**, 265 (1994).
- 20) A. M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming and R. Vogel, *Surf. Sci.*, **324**, L 343 (1995).
- 21) A. M. Funtikov, U. Stimming and R. Vogel, *J. Electroanal. Chem.*, **428**, 147 (1997).
- 22) M. E. Gamboa-Aldeco, E. Herrero, P. S. Zelenay and A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 451 (1993).
- 23) F. C. Nart, T. Iwasita and M. Weber, *Electrochim. Acta*, **39**, 961 (1994).
- 24) P. W. Faguy, N. S. Marinkovic and R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, **407**, 209 (1996).
- 25) G. J. Edens, X. Gao and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 357 (1994).
- 26) L. Wan, S. Yau and K. Itaya, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9507 (1995).
- 27) S. Thomas, Y. Sung, H. S. Kim and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11726, (1996).
- 28) O. M. Magnussen, J. Hetlos, R. J. Nichols, D. M. Kolb and R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2929 (1990).
- 29) S. Manne, P. K. Hansma, J. Massie, V. B. Elings and A. A. Gewirth, *Science*, **251**, 183 (1991).
- 30) D. A. Huckaby and L. Blum, *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 255 (1991).
- 31) Z. Shi and J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **365**, 303 (1994).
- 32) M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. Yee and L. B. Sorensen, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4472 (1995).
- 33) A. T. Hubbard, *Chem. Rev.*, **88**, 633 (1988).
- 34) D. Zurawski, L. Rice, M. Hourani and A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, **230**, 221 (1987).
- 35) M. Kunitake, N. Batina and K. Itaya, *Langmuir*, **11**, 2337 (1995).
- 36) M. P. Soriaga, J. A. Schimpf, A. Carrasquillo, Jr., J. B. Abreu, W. Temesghen, R. J. Barriga, J. Jeng, K. Sashikata and K. Itaya, *Surf. Sci.*, **335**, 273 (1995).
- 37) R. Vogel, I. Kamphausen and H. Baltruschat, *Ber.*

- Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 525 (1992).
- 38) I. Villegas and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **373**, 245 (1994).
- 39) A. M. Bittner, J. Wintterlin and G. Ertl, *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 225 (1995).
- 40) W. L. DeSimone and J. J. Breen, *Langmuir*, **11**, 4428 (1995).
- 41) T. Yamada, N. Batina and K. Itaya, *Surf. Sci.*, **335**, 204 (1995).
- 42) N. Batina, T. Yamada and K. Itaya, *Langmuir*, **11**, 4568 (1995).
- 43) B. M. Ocko, G. M. Watson and J. Wang, *J. Phys. Chem.*, **98**, 897 (1994).
- 44) C. Stuhlmann, I. Villegas and M. J. Weaver, *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 319 (1994).
- 45) Y. Kim, S. Yau and K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 393 (1996).
- 46) K. Uosaki, S. Ye, Y. Oda, T. Haba and K. Hamada, *Langmuir*, **13**, 594 (1997).
- 47) K. Uosaki, S. Ye, H. Naohara, Y. Oda, T. Haba and T. Kondo, *J. Phys. Chem.*, **101**, 7566 (1997).
- 48) H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, manuscript in preparation.
- 49) T. Sawaguti, T. Yamada, Y. Okinaka and K. Itaya, *J. Phys. Chem.*, **99**, 14149 (1995).
- 50) S. Yau, Y. Kim and K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7795 (1996).