

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 鈴木 良知

序

本論文は5章からなる。第1章で研究背景および研究目的が説明された後、第2、3章では固体表面の解析法および実験装置の説明に充てられている。第4章ではNi(100)、Ni(111)表面上CO分子の電子状態、第5章ではNi(111)表面上N₂分子の電子状態について詳しい実験結果ならびに考察が述べられている。

内容

固体表面が関与する現象は触媒反応や半導体電子物性など多岐の分野に及ぶ。固体表面の特徴は、表面では固体内部で成り立っていた並進対称性が破れるために多彩な原子構造や電子状態が出現すること、わずかな添加物や欠陥によって触媒活性等の反応性が著しく影響されることである。また固体表面は分子ビームエピタキシー法に代表されるように、人工物質開拓の場としても重要な役割を果たす。このような固体表面を舞台とする様々な物理的・化学的現象をミクロな立場から明らかにするためには、実験・理論両面からの表面電子状態に関する知見が不可欠である。

表面電子状態は結合エネルギー(周期系の場合にはバンド分散)、波動関数の対称性と空間分布、スピン状態に大別することができる。本論文の提出者は従来、実験的解析例がほとんどない波動関数の空間分布に着目し、メタステーブル原子電子分光(MAES)による系統的な実験と密度汎関数法による第1原理計算をおこなった。測定系として、強い化学吸着の典型であるNi(100)、Ni(111)表面上CO分子、弱い化学吸着として知られるNi(111)表面上N₂分子が取り上げられている。

(A) Ni(100)、Ni(111) 表面上 CO 分子の電子状態

Ni(111)c(4×2)-CO、Ni(100)c(2×2)-COなどの化学吸着相における価電子状態を明らかにすることを目的として、これらの系のMAESを測定するとともに、同一条件下で測定した気相・凝縮相CO、Cr(CO)₆分子のMAESと比較した。また各吸着相の電子状態を密度汎関数法によって計算した。その結果、以下のことを見出した。(1) CO分子の5σ、4σ状態はC側、O側に大きな電子分布をもつが、Ni(111)上hollow siteへ化学吸着することで、この電荷分布は逆転する(antipolarization)。この現象は化学吸着による軌道混合の効果として説明でき、COOP(Crystal Orbital Overlap Population)の結果とよく対応する。

(2) CO/Ni(100)系では、化学吸着による 5σ 、 4σ 状態間の軌道混合が割合が小さく、電荷分布の逆転現象は生じない。すなわち、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ などのカルボニル錯体と同様、電荷の再配置は depolarization の域に留まる。CO 分子は Ni(100) 上で terminal site を占有し、CO σ 軌道と Ni 3d 波動関数との重なりが小さいことによると解釈できる。

(B) Ni(111) 表面上 N_2 分子の電子状態

Ni(111) 表面における化学相、物理吸着相、凝縮相ならびに気相の MAES を測定し、その系統的な解析から、以下のことが明かとなった。

(1) 吸着した N_2 分子であるため、 $3\sigma_g$ 、 $2\sigma_u$ 状態は対称的な電荷分布をもつ。Ni(111) 上に垂直な配向で化学吸着によって、 $3\sigma_g$ 、 $2\sigma_u$ 由来の状態は各々真空側の N 原子、基板側の N 原子に電荷が偏在する。このような polarization も、CO/Ni 系の場合と同様に、軌道混合効果として解釈した。

(2) 基板温度が十分に低い場合 (~ 20 K)、吸着量の増加に伴って、 N_2 分子はまず化学吸着し、化学吸着と物理吸着の共存相 (単分子層の形成) を経て、凝縮相 (多分子層の形成) が出現することを MAES の立場から明らかにした。

(3) N_2 分子の凝縮過程で N_2 由来のバンドは、単分子層で結合エネルギーが最小となり、吸着層が厚くなると低結合エネルギー側にシフトすることを見い出した。この現象はペニングイオン化ではホールが表面最外層で生成するためであり、ホール周辺分子の分極ならびに金属基板の遮蔽の複合効果として説明することができる。また、このモデルによってバンド幅の膜厚依存性についても説明がつくことを示した。

なお、第 4、5 章の成果は J. Chem. Phys に既に公表されており、さらに 2 報英文雑誌に投稿中である。

結び

本論文中第 4、5 章の一部は、増田 茂と青木 優氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって実験・解析したもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士 (学術) の学位請求論文として合格と認められる。