

## 論文審査の結果の要旨

氏名 飯泉 謙一

本論文は 8 章からなり、第 1 章では本研究の背景について、第 2 章では本研究に関する基礎的事項について、第 3 章では実験装置について、第 4 章では  $C_{60}$  をプローブとした表面の活性度について、第 5 章では  $C_{60}/Si(111)$ 系における  $C(1s)$ 内殻励起スペクトルについて、第 6 章では  $C_{60}/Si(111)$ 系における  $C(1s)$ 内殻励起スペクトル活性度について、第 7 章では  $La@C_{82}$  のエピタキシャル成長と電子状態について、そして第 8 章では本研究のまとめについて述べられている。

本研究ではまず、表面にダングリングボンドが存在する  $Si(111)-7\times 7$  表面、表面ダングリングボンドを異種原子で終端した  $Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$ ,  $Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ga$ ,  $Si(111)-1\times 1-As$  表面、及び表面にダングリングボンドが存在しない層状物質である  $MoS_2$  劈開面にそれぞれ基板温度  $100^\circ C$  で  $C_{60}$  単層膜を作製し、電子エネルギー損失分光を用いて  $C_{60}$  分子の電子状態を調べた。測定の結果、これらのスペクトルは 3 つに分類された。すなわち、 $C_{60}/Si(111)-7\times 7$ ,  $C_{60}/Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ga$  ではスペクトルがバルク  $C_{60}$  のものとは大きく異なっており、電子構造が強い変調を受けていることが見いだされた。従ってこれら 2 つの表面は活性な表面であることが確認された。これに対して  $C_{60}/MoS_2$ ,  $C_{60}/Si(111)-1\times 1-As$  ではスペクトルがバルク  $C_{60}$  のものとはほぼ一致し、 $C_{60}$  分子と基板表面との相互作用はファンデルワールス力的であり、これら 2 つの表面は極めて不活性であることが分かった。 $Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$  ではスペクトル形状はバルク  $C_{60}$  と似ているが、 $C_{60}$  分子の LUMO( $t_{1u}$  軌道)への遷移に対応する 2.2, 3.4 eV のピークが弱い。従って  $Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$  表面と  $C_{60}$  分子間の相互作用はファンデルワールス力よりは強く、基板から  $C_{60}$  分子へごくわずかな電荷移動があると考えられた。

上述のように、ある表面上に  $C_{60}$  単層膜を作製し、その電子状態から表面の活性度を見積もる「 $C_{60}$  分子をプローブとした表面の活性度評価」という手法が本研究で確立された。これによれば、基板表面の活性度は  $Si(111)-7\times 7$ ,  $Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ga \gg Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag > Si(111)-1\times 1-As$ ,  $MoS_2$  の順に高いことが分かった。

一方、EELS による  $C(1s)$ 内殻励起スペクトルを測定した結果、 $C_{60}/Si(111)-7\times 7$ ,  $C_{60}/Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ga$  においては  $C_{60}$  の LUMO 由来のピークがバルク  $C_{60}$  に比べて高エネルギー側にシフトしていること、LUMO+1( $t_{1g}$  軌道)由来のピークが消失していることが分かった。従って  $C_{60}$  分子-基板表面相互作用はどちらの系に

においても共有結合的であり、主として  $C_{60}$  分子の広がった LUMO+1 軌道が関与していることが分かった。

金属内包フラーレンの中でもその存在が最初に明らかになった  $La@C_{82}$  は合成量が比較的多く、その電子構造、磁氣的性質に関する実験が行われているが、これらは極めて小さなバルク単結晶や蒸着アモルファス膜に対して行われたものである。本研究では、MBE法を用いて  $La@C_{82}$  を  $MoS_2$  劈開面上にエピタキシャル成長させることに成功した。反射高速電子線回折観察より  $La@C_{82}$  分子は  $MoS_2$  基板上で六方最密格子を組み、その分子間距離は  $1.13 \pm 0.03$  nm となり、この値は溶媒である  $CS_2$  を含まない六方最密構造  $La@C_{82}$  バルク単結晶の分子間隔とよく一致することが分かった。さらに  $La@C_{82}$  エピタキシャル膜の電子状態の解明を目的として単層膜に対して電子エネルギー損失分光測定を行い、 $La@C_{82}$  分子軌道の理論計算を考慮に入れた  $La@C_{82}$  のエネルギーダイアグラムを提案した。

以上述べたように、本論文によって、各種基板上的  $C_{60}$  ならびに  $La@C_{82}$  エピタキシャル膜の電子状態が解明された。また、表面活性度を調べる新しい方法が明らかにされた。なお本論文の第4~7章は、小間篤氏ならびに齊木幸一朗氏、上野啓司氏、内野康訓氏、稲田康平氏、永井清恵氏、岩佐義弘氏、三谷忠興氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、博士（理学）の学位を受けるのに十分な資格を有すると認める。