

# 論文審査の結果の要旨

氏名 濱口香苗

シリコン表面と有機分子を反応させ新しい機能を持ったハイブリッド薄膜を構築することは、分子デバイスやセンサーなどへの応用を探索する上で重要であり興味を持たれている。本論文は、吸着分子として1,4シクロヘキサジエンを選び、Si(100)(2x1)表面における吸着状態、分子間相互作用などについて、様々な表面分析法を駆使して調べ、それらを初めて解明したものである。

本論文は7章からなり、第1章は序論、第2章は実験法、第3章は実験手段の基本原則、第4章はSi(100)(2x1)表面における1,4シクロヘキサジエンの吸着状態、第5章は吸着状態の被覆率依存性、第6章は1,4シクロヘキサジエン吸着面に対する反応の探索、第7章は結論が述べられている。

第1章では、研究の背景を述べ、これまでに知られている実験的および理論的研究のレビューを行い、本研究の位置づけを行なった。

第2章は、本論文で用いられた実験装置および実験条件について述べられている。用いられた表面解析手段は、低速電子回折 (LEED) , 光電子分光 (PES) , 高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) , 走査トンネル顕微鏡 (STM) である。

第3章では、HREELS, PES, STMの原理や選択則についてやや詳しく述べられている。特に、HREELSにおける表面垂直双極子選択則と、入射光に偏光を用いたときのPESスペクトルの軌道対称性選択則についてまとめられている。

第4章では、Si(100)(2x1)表面における1,4シクロヘキサジエンの化学吸着状態について、LEED, 価電子領域のPES, Si2p領域のPES, HREELS, STMを用いて詳細に調べ、解析を行なった。LEEDの結果からSi(100)(2x1)表面のダイマー構造が吸着によっても保存されていることが分かった。次に価電子領域PESからSi(100)(2x1)表面のダンダリングバンドと、1,4シクロヘキサジエンの2つの $\pi$ 結合のうち1つだけが反応していることが見いだされた。残存している $\pi$ 結合状態を放射光を用いた光電子分光により観測した結果、残った2重結合の向きはダイマー方向に平行に配向していること、C-C $\pi$ 軌道はSi表面に垂直な成分をもっていることがわかった。よって、1,4シクロヘキサジエンの分子面がSi表面に垂直な方向から傾いていることが結論された。HREELS

の結果から、1,4シクロヘキサジエンは分子のまま吸着し、1つの $\pi$ 結合が残存していること、SiC結合を形成していることが解明された。さらに、高分解能Si2pPESより、分子とSi表面との間にSiC結合が生じていることが実証された。以上の結果から、1,4シクロヘキサジエンはSi(100)(2x1)表面のダイマー上にdi- $\sigma$ 結合していることが結論された。更に、真空側につきだした $\pi$ 結合状態は、STMの占有状態像、非占有状態像により直接観測された。

第5章では吸着状態の被覆率依存性が詳細に調べられた。PESの結果から吸着状態の基本構造には変化が無いことが分かった。HREELSの結果からは、基本構造に変化はないものの、被覆率が大きくなるに従い、分子面の傾きがより垂直に近くなる分子が増えてくる事が示唆された。STMを詳細に解析することにより、同列内のダイマー間の2倍以上の間隔を空けて吸着する場合は分子間相互作用が無いが、それ以下の場合は立体反発により分子の傾きに変化が現れることが直接見いだされた。

第6章では、この吸着系に対して超高真空中で塩素分子、1,3ブタジエン、1,3シクロヘキサジエン分子をそれぞれ導入して、その反応性を探索した。塩素分子を導入すると、Si表面が主に反応し1,4シクロヘキサジエンの残存 $\pi$ 結合に塩素が付加したことを示す積極的な証拠は見出されなかった。また、1,3ブタジエン、1,3シクロヘキサジエンの導入により、ディールス・アルダー反応の可能性を探索したが、超高真空中での気体導入という条件下では付加反応したことを示す証拠はつかめなかった。このことから、1,4シクロヘキサジエン/Si(100)(2x1)系への反応は、反応条件のパラメータを更に探索することが必要だと結論された。

第7章は結語であり、本論文によって初めて解明されたSi(100)(2x1)表面における1,4シクロヘキサジエンの吸着状態と、吸着分子間相互作用についてまとめ、この吸着系を基礎にした反応や物性への展望が述べられている。

なお、本論文の第2章、第4章、第5章、第6章は、吉信淳、山下良之、向井孝三、長尾昌志、安井芙美子、川合真紀、加藤浩之、奥山弘、岩槻正志、佐藤智重との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験とその解析を行なったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって審査員全員により、博士(理学)の学位を授与できると認めた。