

論文審査の結果の要旨

氏名 木口 学

本論文は8章からなる。第1章は序論であり、表面、界面とバルクとの違い、そして、本論文の主題である表面、界面の化学結合が金属、イオン結晶、半導体など、さまざまな系でバルクとどう異なるのかについて概観している。また、化学結合を直接研究する手段として XAFS が有効である事を述べている。

第2章は手法としての XAFS の理論、特に、熱振動の解析からどのような情報が引き出せるかについて、また、本実験の為に新たに作成した XAFS 実験装置の概要を述べている。

第3章では KBr (001) 劈開面に KCl 薄膜をヘテロエピタキシャル成長させた系で、薄膜の厚さを変えて Cl-K EXAFS 実験・解析した結果について述べている。その結果、面内 K-Cl 結合は KBr 基板の影響によって伸びているが、むしろ、バルク KCl の結合距離に近く、従来考えられていたようなコヒーレントな界面結合ではないことを明らかにしている。

第4章では、さらに系を拡張して、KCl/NaBr, NaCl/NaBr のように結合距離の異なる基板の上の薄膜も含めて実験と解析を行った結果について述べている。やはり、界面第一層では基板の結合距離にひきずられるものの、蒸着物質のバルクに近い結合距離を取る事、これらの結果を裏付けるために Monte Carlo シミュレーション解析した結果についても述べている。

第5章では、HOPG 上に蒸着した Ni, Cu 薄膜について Ni-K, Cu-K XAFS 実験を行い、その膜厚依存性、偏光依存性から、金属薄膜の熱振動の振る舞いを調べている。その結果、これらの薄膜が面内方向は比較的強い結合をしているが、面垂直方向では Debye-Waller 温度因子が大きく、また、非調和性も大きくなることを明らかにした。

第6章では、 $c(2 \times 2)$ S/Ni (100) と $c(2 \times 2)$ Cl/Ni (100) という同じ表面吸着構造をした S と Cl の系について偏光依存表面 XAFS の実験結果について述べている。そして、S, Cl と第1層 Ni 原子、第2層 Ni 原子との結合における熱振動の異方性を解析し、それぞれの結合に対する原子間ポテンシャルを実験から求めている。一方、同じ系に対して分子動力学に基づく理論計算を行い、時間発展のフーリエ解析から振動スペクトルを求め、電子損失スペクトルと比較して、良い一致を得ると同時に、EXAFS から得られたポテンシャルの非調和性を定量的に説明し、これら吸着原子の熱振動の詳細な振る舞いを明らかにした。

第7章では、Cl/Cu (100) 系での表面構造熱振動の被覆率依存性を Cl/Ni (100) 系と比較して議論している。表面 XAFS の解析の結果、Ni (100) 表面上では Cl の

表面濃度が増すと Cl-Ni 結合距離が伸び、非調和性も大きくなるのに対して、Cu(100)面上では、逆の傾向を示すことを実験的に示した。この奇妙な現象を解析するために密度汎関数法を用いたクラスターモデル計算を行い、実験結果を満足に説明できることがわかった。これは、Ni と Cu とでは Cl との化学結合の様式が異なり、Ni では局在した 3d 電子の寄与が、Cu では非局在化した 4s, 4p の寄与が大きいことに起因するという描像から説明できた。

そして、第 8 章は結論と要約である。

以上のように本論文は、XAFS 法を実験的手法として駆使し、Monte Carlo 法、分子動力学、密度汎関数法等による理論シミュレーションを併用して、アルカリハライド系、金属薄膜系、金属表面原子吸着系における表面・界面の化学結合の様子を詳細に調べた研究として、表面科学への寄与は大きく、博士(理学)に値する。

なお、本論文は太田俊明、横山利彦、近藤 寛、黒田晴雄、岡本裕一、寺田 秀、坂野 充、都築健久、松村大樹、北島義典らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、および、理論シミュレーション、考察を行ったものであり、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)の学位を授与できると認める。