

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 松本 益明

本論文は「Study of the adsorption structure of nitric oxide on Pt(111) (白金(111)表面上の一酸化窒素吸着構造の研究)」と題し、白金単結晶表面上の一酸化窒素の吸着構造に関する著者の研究成果をまとめたものである。本研究では、金属表面上での気体分子の吸着脱離過程の内、自動車排気ガス触媒として広く実用されている白金表面と一酸化窒素の表面分子反応に着目し、特にその基礎となる一酸化窒素の吸着構造の解明を目的として研究を行ったものである。白金(111)表面における一酸化窒素の吸着構造に関しては、著者以前にも多数の研究結果が報告されていたが、振動分光法と低速電子線回折法による結果を矛盾なく説明できる吸着構造モデルは見出されていなかった。著者は、従来の様々な実験手法に加えて、走査トンネル顕微鏡法による吸着構造の観察と低速電子線回折強度の動力学的解析を詳細に行うことにより、従来の構造モデルに替わる新しい構造モデルの確立に成功した。

本論文は7章から構成されている。

第1章は、序論であり、本研究の位置付けについて述べている。自動車排気ガス触媒としての白金と一酸化窒素の表面分子反応、従来の研究結果とその問題点などを要約している。

第2章は、本研究で利用した実験装置と実験技術について記述している。昇温脱離法(TDS)、低速電子線回折法(LEED)、走査トンネル顕微鏡法(STM)、高分解能低速電子分光法(HREELS)、及び反射型赤外吸収分光法(RAIRS)の本研究における適用方法、試料表面の調製方法などが詳述されている。

第3章は、低速電子線回折による構造解析について述べたものである。吸着構造パラメータの精密な決定に利用した LEED の I-V 特性の動力学的回折理論に基づく解析方法の基礎と具体的な計算手順を前半において詳述し、後半では、HREELS や RAIRS で適用可能な電子の非弾性散乱過程に関する基本的な理論について述べている。

第4章は、実験結果の記述に充てられている。昇温脱離法(TDS)では、一酸化窒素の吸着脱離過程に  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の3つのサイトが関与していることを示唆する結果を得た。また、低温面に飽和吸着させた後、アニール処理を行うことで、 $\alpha$ 、 $\beta$  相のみからなる安定構造を創り出せることを見出した。LEED による周期構造の観察、STM を用いた実空間像の観察、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)や反射赤外吸収分光法(RAIRS)による分子振動の観察を、一酸化窒素の

吸着量を変化させて測定し、回折像、実空間像、振動スペクトルと一酸化窒素の吸着サイトとの相関を論じた。最終的に決定された吸着構造モデルでは、0.25 単分子吸着密度までは3配位面心立方ホローサイト( $\alpha$ サイト)に吸着し、吸着分子密度が、0.5 単分子吸着密度、0.75 単分子吸着密度に達すると、1 配位オントップサイト( $\beta$ サイト)と 3 配位体心立方ホローサイト( $\gamma$ サイト)への吸着がそれぞれ始まると結論している。

第5章は実験結果に基づく吸着構造モデルを参照した LEED の I-V 特性の動力学的解析について述べている。解析の結果、第 4 章で述べた吸着構造モデルをベースとすることにより、LEED の I-V 特性の実験データと動力学的解析結果が極めて良く一致することを示し、吸着構造の詳細パラメータが決定された。また、 $\beta$  サイトの一酸化窒素分子は、表面法線に対して、 $50^\circ$  傾斜して吸着することも結論された。

第6章は、著者の提唱する吸着構造モデルの考察を行っている。著者のモデルは、第一原理計算による理論的予測とよい一致をみている。また、この系に関する様々な実験結果が、本モデルにより矛盾なく説明できることが論じられている。同位体を用いた TDS 及び RAIRS の実験結果が解析され、 $\gamma$  吸着サイトが占有されることにより一酸化窒素分子の移動や交換反応が阻害されてしまうことを示した。さらに、従来の赤外吸収分光データの解釈では、ピーク強度と吸着サイト占有量を直接結び付けていたが、吸着子間の相互作用による低周波数ピークの減衰効果により、解釈すべきであることを示した。

第7章は結論であり、各章で得られた結果をまとめ、本研究の成果を要約している。

以上を要するに、著者は白金(111)表面上の一酸化窒素の吸着構造を、低速電子回折法、走査トンネル顕微鏡法、および振動分光法などの表面研究手法を相補的に駆使して研究し、これまでいくつかの矛盾を含んでいたモデルに替わる新しい吸着構造モデルを確立した。新しいモデルは、第一原理計算による理論モデルとも極めて良い一致をみた。また、一酸化窒素の表面分子反応や光励起脱離効果などの研究において見出されていたいくつかの現象についても、著者のモデルにより合理的な理解が可能であることが示された。本研究の成果は、白金表面における一酸化窒素の吸着脱離過程のみならず他の系の理解にも応用可能であり、表面物理学および関連する工学分野への大きな貢献をなしたものと言える。

よって本論文は、博士(工学)の学位申請論文として合格と認められる。