

論文審査の結果の要旨

氏名 山本 達

水の凝集相である氷は温度と圧力に依存して様々な相をとる。300K 以下の低温・常圧以下では、氷はアモルファス氷、立方晶氷 (Ic)、六方晶氷 (Ih) として存在する。地球表層や宇宙空間ではこれら3つの構造のどれかをとり、その内部や表面で様々な物理過程や化学反応が生じている。例えば、地球大気圏のエアロゾル表面における不均一反応は、酸性雨やオゾンホールの出現と密接に関係している。また、宇宙空間における分子の化学進化には、宇宙塵を覆うアモルファス氷表面における不均一反応が重要な役割を演じていると考えられている。近年、真空装置内で低温の固体表面に水分子を凝集させることにより上記の氷を作り分け、様々な表面分析法を駆使することにより、実験室的に氷表面の構造と不均一反応過程を分子レベルで明らかにすることができるようになってきた。

本論文では、Rh(111)表面における水分子の凝集過程、生成した氷表面の構造、氷を反応場とした化学反応を、赤外反射吸収分光 (IRAS)、低速電子回折 (LEED)、昇温脱離質量分析 (TPD) などの表面科学の手法を用いて詳細に研究した。本論文は7章からなり、第 1 章は序論、第 2 章は実験装置、第 3 章は実験手段の原理、第 4 章は低温 (20K) の Rh(111) 表面における水分子の吸着状態と凝集化過程、第 5 章は Rh(111) に成長させた様々な氷薄膜の構造、第 6 章はアモルファス氷薄膜における CO の電子線誘起反応、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簡単に行い、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と試料作成について述べられている。用いられた表面解析手段は、赤外反射吸収分光 (IRAS)、スポットプロファイル分析型低速電子回折

(SPA-LEED), 昇温脱離質量分析 (TPD) などである. 本研究では, 試料を液体ヘリウムや液体窒素を用いて冷却し温度を精密に制御することが重要であり, この点についても詳述されている.

第3章では, IRAS の原理と選択則, LEED の原理と SPALEED の特徴, TPD の解析法についてやや詳しく記述されている.

第4章では, 20K の Rh(111) 表面に被覆率を変化させて水分子を吸着させた場合の IRAS スペクトルをもとに, 表面における水分子のクラスター化 (凝集化) 過程について詳細な議論が展開された. 低被覆率では水分子は Rh(111) 表面でモノマーとして存在するが, 被覆率が増加するにしたがって, ダイマーからヘキサマーまでのクラスターが形成され, さらに増加するとサイズの大きな2次元島が形成される. 20K でモノマーやダイマーしか観測されない低被覆率の吸着表面を徐々に加熱すると, スペクトルが変化し, 表面拡散によりより大きな2次元クラスターが形成されて行く様子が明らかになった. さらに, 低温で水分子が吸着した Ru(111), Pt(111), Ni(111) 表面の IRAS スペクトルとの比較により, 遷移金属表面における水クラスター形成過程について総括的に議論を行った.

第5章では, Rh(111) 表面に成長させたアモルファス氷, アモルファス氷を加熱することにより作製した立方晶氷 (Ic), エピタキシャル成長により作製した六方晶氷 (Ih), Ic 氷に電子線照射を行い結晶性を高めた氷薄膜について, IRAS と LEED の測定にもとづき, 詳細な評価を行った. これらの結果より, Rh(111) 表面で様々な氷薄膜を作製する方法が確立された.

第6章では, 低温 (20K) で CO を含んだアモルファス氷薄膜に電子線を照射し, 誘起された化学過程を IRAS で観測し, 詳細な解析を行った. 電子線照射により CO から CO₂ への酸化反応のみならず, ホルムアルデヒド, メタノール生成などの還元反応が誘起されることが解明された. さらに, CO₂ 生成の電子エネルギー依存性を測定することにより, 反応機構について考察し, 電子線照射による水の解離が引き金になっていることが, 明らかにされた. これらは, 氷という反応場で低エネルギー電子が CO からの化学進化を誘起することを示した重要な結果である.

第7章は結語であり、本論文により初めて明らかにされた低温の Rh(111)における水分子の凝集過程と作り分けられた氷薄膜の評価、アモルファス氷中での CO の電子線誘起反応についてまとめられている。

なお、本論文の第4章、第5章、第6章は、吉信淳、山下良之、向井孝三、紅谷篤史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。