

論文審査の結果の要旨

氏名 中井 郁代

本論文は6章よりなる。第1章は序論であり、金属表面での化学反応の研究の重要性、中でも、キネティクスを調べることの意義が最初に述べられている。そして、それを調べる手法の歴史的な発展を述べ、実時間での元素選択的なモニタリングをする手法として、内殻分光法、すなわち、X線光電子分光法(XPS)、および、内殻吸収端X線微細構造(NEXAFS)分光法の有用性を強調している。

第2章は実験法の詳細が述べられている。特に表面反応を追跡する手法として、アンジュレーターを光源にした高速XPS、エネルギー分散したX線を試料に照射することによって同時にあるエネルギー幅の吸収測定を行なうエネルギー分散NEXAFS法について具体的な手法が説明されている。

第3章からは具体的な表面反応への応用研究として、Pt(111)表面でのCO酸化反応をNEXAFS法で調べた結果が述べられている。反応解析から、酸素のアイランドの縁で起こる0.5次の反応よりも先に、アイランド間を動き回る孤立酸素とCOの高速反応(一次反応)が起こっていることを明らかにした。また、低圧CO条件下の反応で、顕著な誘導期が存在することを見出し、これから吸着したCOはOと反応するだけでなく、Oのアイランドを成長させる働きをしていることが分かった。

第4章はPd(111)表面上でのCO酸化反応を高速XPSで調べたものである。Pd(111)表面上では、原子状酸素の $p(2 \times 2)$ 構造にCOを供給していくと、原子状酸素のドメインが、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造、さらには $p(2 \times 1)$ 構造へと圧縮される。いずれもドメインの内部にはCOは存在しない。これら3種のドメイン構造が異なる反応性を示すことはこれまで示唆されてきたが、詳細な反応機構は分かっていなかった。酸素ドメインの圧縮が進行する表面での反応キネティクスの変化を調べ、Pt(111)の場合と比較している。 $p(2 \times 2)$ 構造はCOと反応せず、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造でCOと原子状酸素の反応は1/2次、 $p(2 \times 1)$ 構造では1次の反応となった。活性化エネルギーは、それぞれ0.04 eV、および0.29 eVであった。 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造については、その次数から、酸素アイランドの縁で選択的に反応が起こっていることが示されるが、極端に小さな活性化エネルギーと、大きなCO圧に対する速度の依存性から、安定に化学吸着したCOではなく、基板に弱く吸着したCOが反応することが示唆された。一方、 $p(2 \times 1)$ 構造については、1次という反応次数から、アイランド全体で反応が進行するが、気相から来たCO分子が一時的にアイランド内部に捕捉されて反応するものと考えられる。 $p(2 \times 2)$ 、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 、 $p(2 \times 1)$ と圧縮が進行して原子状酸素の密度が増すに従い、反応始状態でのO-CO間の反発相互作用が大きくなり、原子状酸素の反応性が高まっていると解釈される。

第5章ではRh(111)表面上でのNO + N反応をNEXAFS法で調べた結果について述べられている。Rh(111)表面にNOの解離と水素ガスによる原子状酸素の除去によって原子状窒素吸着表面を作成した。ここにNOガスを供給しながら、N-K NEXAFSの測定が行なわれて

いる。370 K以下では、 $N+NO \rightarrow N_2O$ という反応が起こっていることが分かったが、100 Kから 370 Kの範囲では、低温ほど反応が速いという結果になった。これは、通常の反応素過程とは逆の傾向を示しており、 -0.04 eVという負の活性化エネルギーが得られた。また、反応はNOの吸着がほぼ飽和するまで開始せず、誘導期が見られた。これらのことより、化学吸着したNOがNと反応しているのではなく、表面に緩く束縛されたNOがプリカーサーとなって反応していることが示唆される。100 K以下では、低温になるほど反応が遅くなったが、反応中の表面にNOダイマーが見られるようになった。これより、100 Kから 360 Kで示唆されたプリカーサーのNOは、NO化学吸着層の上に生じたNOダイマーであると考えられる。このように、一見特異な温度依存性を与える反応は、反応中間体としてNOダイマーが関与する反応機構で説明されることが分かった。

以上のように、本論文では、XPS, NEXAFS の高速測定を表面反応の追跡に適用し、反応速度論的な解析を行うことで、動的な吸着種の配置の変化が、反応経路や反応サイトを規定するほど重要な役割を果たしていることを明らかにしており、表面化学反応の新しい見方を提案したのものとして、表面科学に大きな貢献をしており、博士(理学)に値する。

なお、本論文は太田俊明、近藤 寛、雨宮健太、島田 透、長坂将成、小杉信博(分子研)、スエーデン王国ルント大学の J.Andersen、A.Resta 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。