

# 論文審査の結果の要旨

氏名 塚原 規志

本論文は、Pt(997)表面における NO の吸着状態と表面拡散について赤外反射吸収分光 (IRAS) と走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて実験を行い、精緻で定量的な解析を行うことにより、表面拡散のキネティクスと吸着ポテンシャルエネルギーについて議論を行っている。論文は6章からなり、第1章は本研究の背景と目的、第2章は実験装置と実験方法、第3章は実験の基本原則、第4章は Pt(997)表面における NO の様々な吸着状態、第5章は Pt(997)表面における NO の表面拡散、そして第6章は結論について記述されている。さらに、付録として解析に用いた動的モンテカルロ法のプログラムリストなどを含んでいる。

遷移金属表面における NO 分子の吸着状態と表面反応は、三元触媒における窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の還元反応の素過程を解明する立場から、研究がなされてきた。Pt は三元触媒を構成する金属であるが、NO の解離反応にステップが重要な役割を果たしていることが分かっている。ステップをはじめとした表面欠陥は、その表面での化学反応や表面拡散などに大きな影響を与える。本研究では、よく規定されたステップ表面である Pt(997)における NO 分子の吸着状態と表面拡散に関する研究を行った。得られた結果は、学問的にも重要あるばかりでなく、応用面からみても表面反応キネティクスをシミュレートする際の基礎データを提供すると考えられる。

本研究の第4章では、Pt ステップ表面に吸着した NO 分子の吸着状態を明らかにした。赤外反射吸収分光 (IRAS)、走査トンネル顕微鏡 (STM) を相補的に用いることにより、吸着状態とその安定性について解析を行った。また、共同研究者による第一原理計算も参考にして帰属を行った。その結果、Pt(997)表面では、テラスのオントップサイト、テラスのホローサイト、ステップのブリッジサイト、ステップ直下のホローサイトに吸着することが明らかになった。低温から徐々に吸着系を加熱していくことにより、吸着状態の

エネルギー的な安定性を決定した。吸着エネルギーの小から大へ並べると次のような結果が得られた：ステップ直下のホローサイト→テラスのオントップサイト→テラスのホローサイト→ステップのブリッジサイト。

本論文の第5章では、NO分子の表面拡散素過程について、温度を精密にコントロールして実験とモデルに基づく速度論的解析を行った。時間分解 IRAS 測定により、NO分子の吸着サイト間のホッピングを観察し、実験結果に即した微視的なモデルで解析し、それぞれの吸着サイト間ホッピングの活性化エネルギーと前指数因子を決定することに成功した。これらの結果から、Pt(997)表面における吸着ポテンシャルエネルギー面を定量的に記述することができた。さらに、これらの熱的拡散だけではなく、極低温における初期吸着状態の解析から、非熱的な吸着エネルギー散逸に由来する過渡的な拡散についても議論を行い、表面衝突から吸着サイトへのトラップまでの過渡的拡散距離を見積ることに初めて成功した。

以上のように、Pt(997)ステップ表面におけるNO分子の吸着と拡散の微視的過程が本論文によって初めて明らかとなった。

なお、本論文の第4章は、吉信淳、山下良之、向井孝三、相澤秀明、第5章は吉信淳、山下良之、向井孝三との共同研究であるが、論文提出者が主体となって、実験の遂行、分析および検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。