

# 論文審査の結果の要旨

氏名 小口和博

本論文は英文で7章からなり、第1章は研究の背景と目的を簡潔に述べた序論、第2章は実験、第3章は走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy: STM) および走査トンネル分光 (scanning tunneling spectroscopy: STS) の基本原理、第4章はSi(100)c(4x2)表面における位置選択的環化付加反応、第5章はSi(100)表面における1,4-シクロヘキサジエンの吸着状態、第6章はSi(100)に吸着した単一1,4-シクロヘキサジエン分子のトンネル特性、第7章は結語である。以下、章ごとの内容をやや詳しく述べる。

第1章は、シリコン表面に吸着した有機分子の研究と、本論文の目的について述べられている。よく規定された吸着分子系を構築するために、Si(100)表面への環化付加反応が利用されている。本論文では、Si(100)表面への非対称アルケン (プロペン, 2-メチルプロペン) と環状ジエン (1,4-シクロヘキサジン) の環化付加反応を、単一分子レベルで低温STM/STSを用いて研究した。

第2章では、実験に用いた装置と試料について記述されている。STM装置本体は既製品であるが、本実験を遂行するために新たに作製された補助装置について詳しく記述されている。

第3章では、STMとSTSの測定原理について、簡潔にまとめられている。

第4章では、低温Si(100)c(4x2)表面に非対称アルケン (プロペンと2-メチルプロペン) が環化付加反応したときの吸着状態を研究した。この表面ではシリコン原子が非対称ダイマーを形成しており、ダイマー内のSi原子の一つは真空側に、もう一つはバルク内部方向に変位している。前者を上部ダイマー原子(Su)、後者を下部ダイマー原子(Sd)と呼ぶ。Si(100)c(4x2)表面の非対称ダイマーにプロペンを反応させると、メチル基をもつアルケンの炭素原子がSuに、2つの水素原子と結合しているアルケンの炭素原子はSdに、位置選択的に吸着することを見いだした。2-メチルプロペンを反応させたときも、同様に、2個のメチル基と結合したアルケンの炭素原子がSuに、2つの水素原子と結合したアルケンの炭素原子はSdに、位置選択的に吸着する。非対称ダイマーではSdからSuへ電荷移動が起こるので、Suは電子過剰、Sdは電子不足であることが知られている。上記の非対称アルケンの位置選択的吸着は、有機化学におけるマルコフニコフ則のアナロジーとして説明することができる。共同研究者の第一原理計算による反応中間体の解析を参考にして、カルボカチオンのような中間体を經由して環化付加反応が起こるといふ仮説を実証した。

第5章では、Si(100)表面における1,4-シクロヘキサジエンの吸着状態を、基板温度を変化させてSTMで研究した。80KのSi(100)c(4x2)表面に1,4-シクロヘキサジエンを吸着させると非対称ダイマーのSdサイト間に対称的な輝点が観察された。この表面を加熱すると、

シリコンダイマー上に2つの輝点からなる吸着種が観測された。一方、室温のSi(100) (2x1) 表面に1,4-シクロヘキサジエンを吸着させると、ダイマー列内の隣り合ったダイマーの間に輝点が観測された。過去に報告されたH. S. Katoらによる表面振動分光の結果、および、本研究における価電子帯光電子分光の結果を併せて考えると、80Kで観測された吸着種はSdサイトに1,4-シクロヘキサジエンの $\pi$ 電子を供与した弱い吸着状態、それを加熱したものはdi- $\sigma$ 吸着状態、室温での吸着状態はtetra- $\sigma$  (机型) 吸着状態と結論された。 $\pi$ 供与型吸着種は、二つのSdサイト間を行き来しているモデルと、Sdサイトの中間に位置するモデルが考えられるが、表面分光の結果から前者の可能性が高いと結論された。

第6章は、Si(100) (2x1) 表面に机型吸着した1,4-シクロヘキサジエンのトンネル物性について詳細に論じている。この単一吸着分子に対してSTS測定を行うと、探針 (tip) の条件に依存するが、負性微分抵抗 (NDR) 状の構造が電圧-電流特性 (STSスペクトル) に観測された。NDR状のピークは、価電子帯光電子スペクトルにおける吸着分子の軌道由来のピーク位置に一致した。縮退型p型基板と縮退型n型基板の比較を行ったところ、フェルミレベルの差だけ、NDRピークがシフトすることがわかった。化学吸着した分子の軌道レベルはSi基板のバンドに固定されるので、NDRピークは吸着分子由来であると考えられる。対照実験により、吸着分子のコンフォメーション変化や、分解・脱離などの電子誘起反応も考えにくい。よって、吸着分子由来の状態と探針に局在した状態間の共鳴トンネル現象である可能性が高いと結論された。

第7章は、結語であり、本博士論文で解明されたことを簡潔にまとめている。

なお、本論文の第4章は、長尾昌志、梅山裕史、片山哲夫、山下良之、向井孝三、吉信淳、赤木和人、常行真司、第5章と第6章は山下良之、向井孝三、吉信淳との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及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。

