

論文審査の結果の要旨

氏名 紅谷篤史

本論文は英文で8章からなり、第1章は研究の背景と本研究の目的を簡潔に述べた序論、第2章は水分子と氷の基礎物性と表面キネティクスのレビュー、第3章は実験法、第4章は測定法の原理、第5章はRh(111)表面における水分子の過渡拡散とクラスター形成過程、第6章はRh(111)表面における水分子の吸着と脱離のキネティクス、第7章はRh(111)表面における水分子単層と氷薄膜の成長過程、そして第8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、金属単結晶表面と水分子の相互作用について現在問題となっている論点を整理し、Rh(111)表面における水分子の吸着・脱離・氷薄膜成長過程を調べた本研究の位置づけを示した。

第2章は、水分子の性質、水素結合、 I_h 氷についての基礎知識を簡潔にまとめた。また、吸着・脱離および表面拡散のキネティクスについてまとめた。

第3章は、本研究で用いた実験装置について詳述した。実験を行った超高真空チェンバー、極低温冷却サンプルホルダー、Rh(111)単結晶表面の調製、赤外反射吸収分光 (IRAS) 装置、スポットプロファイル分析型低速電子回折装置 (SPA-LEED)、昇温脱離分析 (TPD) について、具体的に記述されている。

第4章は、IRAS, SPA-LEED, TPD を解析する際に必要となる基礎的な原理について述べられている。

第5章では、水分子がRh(111)表面に吸着する際の過渡的拡散によるクラスター形成をIRASを用い調べ、過渡的拡散距離を求めた。20Kの基板では分子の熱的な表面拡散は抑えられている。よって、この温度における水分子のクラスター形成確率は、表面における被覆率と分子の過渡的拡散距離により決まると考えられる。そこでIRASにより吸着状態を、TPDにより被覆率を測定した。IRASにおけるモノマーのピーク強度は線形に増加

しないで、低被覆率からだんだん飽和することがわかった。この被覆率依存性は過渡的拡散によるクラスター形成によるものである。簡単な拡散モデルに基づくシミュレーションと比較することにより、過渡的な総拡散距離は 21.5 Å、衝突点から吸着点までの直線距離で 7.6 Å であることがわかった。

第 6 章では、Rh(111)における水分子の吸着と脱離のキネティクスを主に TPD を用いて詳細に研究した。一連の TPD スペクトルでは、被覆率が増加するにしたがって一層目の水分子脱離に相当する 180 K のピークが飽和し、その後多層膜に由来するピークが 160 K に観測された。次に TPD スペクトルから、被覆率に依存した脱離の活性化エネルギーを Threshold-TPD 法により求めた。前指数因子は反応次数を一次として見積もった。その結果、被覆率が約 0.6 以下のところでは 60 kJ/mol であるが、それ以上になると減少し飽和被覆率時では約 51 kJ/mol であり、多層吸着層からの脱離の活性化エネルギーは約 55 kJ/mol であることがわかった。つまり、被覆率が 0.6 以下のところでは、金属表面に濡れて二次元島を形成した方がややエネルギー的に安定であることが解明された。

第 7 章では、水分子単層の構造について主に IRAS と SPA-LEED の結果に基づき詳細に議論している。145K の Rh(111)表面で水分子層は水素結合による 2 次元ネットワークを形成するが、2 種のドメインが存在することが解明された。一つは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ の超構造をとり水分子の OH 結合を基板側に向けた相 (H-down ドメイン)、もう一つは水分子の OH 結合を真空側に向けた相 (H-up ドメイン) であり、それらの比は約 1.2:1 であることがわかった。さらに、2 層目以上では 3 次元的な氷微結晶 (3D 氷) が成長するが、この微結晶は H-down ドメイン上で形成することが解明された。

第 8 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 5 章は向井孝三、山下良之、吉信淳、第 6 章と第 7 章は山本達、向井孝三、山下良之、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。