

# 論文審査の結果の要旨

氏名 本林 健太

本論文は、走査トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscopy: STM) から注入したトンネル電子によって誘起される、固体表面上の単一分子の運動及び反応の速度を定量的に表現する理論の構築、及び構築した理論を用いて開発した反応速度の定量的解析手法と得られる成果について報告されている。論文は英文で7章からなり、第1章は研究の背景と本研究の目的を述べた序論、第2章は測定法の原理と実験方法、第3章は反応速度・頻度の理論、第4章は実験データの理論的な解析法とその成果、第5章は Pt(111)及び Pd(111)表面における孤立水分子・水分子ダイマーの吸着構造解析と振動分光、第6章は Cu(111)表面における(CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>の解離反応のメカニズム、そして第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、STMを用いた単一分子振動分光研究の歴史と、本論文の目的について述べられている。単一分子の振動分光法は、次世代ナノスケールデバイス作成技術の創成、及び表面化学反応のメカニズムの理解に必要不可欠である。Action spectroscopy (STM-AS) と呼ばれる、分子の反応速度の印加電圧依存性から振動エネルギーを求める手法が実験的に確立されつつあるが、得られるスペクトルの定量的理解が不十分で、正確な振動エネルギーが得られないのが現状であった。本論文ではスペクトルの理論的かつ定量的な理解を通じて、実験データから正確な振動エネルギーを求める方法、そしてスペクトル形状から種々の物理量を算出する方法について研究した。

第2章は、実験に用いた2種類の測定手法、STMとHREELS (High resolution electron energy loss spectroscopy) の原理と実験装置、及び試料調整について記述されている。STMを用いた分光法の原理については特に、最先端の情報も含めて詳しく述べられている。

第3章では、トンネル電子によって誘起される表面上の分子の運動及び反応速度の理論的な解析について述べられている。反応頻度の電圧依存性及び反応速度の電流依存性を表現する関数を、power law と呼ばれる関係式に従う単純なモデルを元に反応速度論的解析を進めることによって求めることに成功した。実験データの解析への応用のため、多数の振動モードの励起が関与する反応メカニズムを想定するなど、モデルの一般化を進めた結果、汎用的かつ実用的な関数が得られている。分子の反応速度が、STMの印加電圧及びトンネル電流に加えて、振動エネルギー、反応に必要な電子数である反応次数、振動寿命などによって決まる速度定数、振動のエネルギー幅によって決まることが分かった。

第4章は、過去の実験データの理論的な解析を通じて、第3章で求めた反応頻度の電圧依存性及び反応速度の電流依存性を表現する関数が実際の実験データをよく再現していること、またこの関数を用いた実験データの解析から反応メカニズムに関する様々な情報が得られることについて詳細に論じている。STM-ASのスペクトル形状の定量解析から、正確な振動エネルギー、反応次数、速度定数、振動のエネルギー幅を決定できることが分かった。以

上のパラメータをさらに解析することで、反応障壁高さ、及び振動モード間の非調和カップリングの速度定数の見積もりが可能であることも分かった。一方、反応速度の電流依存性の理論は、長年の疑問であった非整数の反応次数の起源の解明に用いられた。異なる反応次数を持った複数の反応プロセスが同時進行するのがその起源であることが提案された。また理論を用いた実験データの定量解析は、それぞれの反応プロセスによる反応速度を独立的に求めることができる。

第5章では、Pt(111)、Pd(111)表面上の単一水分子及び水分子ダイマーの吸着構造と動的挙動の解析について述べられている。水分子の配向性は金属電極表面上の電気二重層の形成に関わるなど重要なテーマであり、表面科学の分野で長く議論されてきたが、水素原子の位置を決定することが難しかった。本論文では STM-AS による単一分子振動分光とその理論的解析、及び量子科学計算を組み合わせることで、Pt(111)上の水分子ダイマーの構造解析に成功し、一つの水素原子が基板方向を向いた吸着構造を見出した。Pd(111)上の水ダイマーについては理論計算の結果の不足のため吸着構造の決定には至らなかったが、Pt(111)上の水ダイマーとは異なる吸着構造を持つことが示唆された。その他、孤立水分子の及びダイマーの吸着サイト、拡散挙動、極低温におけるダイマーの回転運動などが STM 観察によって明らかになった。

第6章は、Cu(111)上での(CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub> (dimethyl disulfide: DMDS)の解離反応のメカニズムについて詳細に議論している。この反応は自己組織化膜形成の素過程の一つとして過去にも STM を用いて研究されていたが、その反応メカニズムを完全に解明するには至らなかった。STM-AS の結果に本研究で開発した理論的解析を適用することで反応メカニズムの解明を試みた。この反応は2次の反応次数を示すことから C-H 伸縮振動の2段励起が反応を誘起すると考えられていたが、実際には1電子が C-H 伸縮振動を、もう1電子が S-S 伸縮振動を励起することで反応が進行することを、理論的解析によって証明した。振動モード間の非調和カップリングの効率の変化が、両振動モードの同時励起に誘起される反応の起源として提案した。さらに、基板温度を変えながら反応次数の測定を行ったところ、25 K で反応次数が1.4と求められたのを境に、反応次数が2から1に遷移することを発見した。これは基板温度の上昇により新しいメカニズムで反応が進行することを示している。25 K における非整数の反応次数の解析の結果、高温では16 mV の振動モードの熱励起と C-H 伸縮振動の電子による励起が同時に起きた時に反応が進行することが分かった。分子の感じるポテンシャル表面の二次元的な切り口を考えることで、基板に束縛された振動モードと思われる16 mV の振動モードの励起による反応の促進が説明できる。

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3章と第4章は金有洙、上羽弘、川合眞紀、第5章は石垣(旧姓松本)周子、金有洙、川合眞紀、第6章は荒船竜一、小原通明、金有洙、川合眞紀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理論的解析を行ったもので、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。