

論文審査の結果の要旨

氏名 小坂谷 貴典

本論文は、Rh(111)清浄表面および水素修飾 Rh(111)表面におけるシクロヘキサンの吸着状態、二次元超構造、エネルギー準位アラインメント、脱離における速度論的同位体効果および吸着構造における幾何学的同位体効果について、赤外反射吸収分光 (IRAS)、昇温脱離分光 (TDS)、スポットプロファイル分析型低速電子回折 (SPA-LEED)、真空紫外光電子分光 (UPS)、放射光による高分解能軟 X 線光電子分光 (HR-XPS)、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた実験的研究について報告している。

第 1 章は本研究の背景と目的、第 2 章は試料および実験装置と実験方法、第 3 章は Rh(111)表面における吸着シクロヘキサンの二次元超構造、第 4 章は Rh(111)表面における吸着シクロヘキサンのエネルギー準位接続、第 5 章は Rh(111)表面に吸着したシクロヘキサンの観測される速度論的および幾何学的同位体効果、第 6 章は結論が記述されている。以下にやや詳しく述べる。

第 1 章では、金属単結晶表面とアルカン分子の相互作用について先行研究を概観し、本論文の研究目的について述べている。

第 2 章では、Rh(111)単結晶表面の清浄化とシクロヘキサンの吸着方法について述べた後、本研究に用いた IRAS、TPD、SPA-LEED、UPS、HR-XPS などの実験装置と実験方法について説明している。

第 3 章では、Rh(111)清浄表面と水素修飾 Rh(111)表面に吸着したシクロヘキサンの二次元超構造について、IRAS、SPA-LEED および STM を用いて詳細に研究した。水素で Rh(111)表面を修飾すると、水素吸着量によって金属表面とシクロヘキサンの相互作用を制御する、すなわち、系統的に弱めることができる。SPA-LEED および STM の結果から逆格子空間および実空間における定量的な情報を得ることができた。様々な二次元超構造を示すことが観測され、水素吸着量とシクロヘキサン吸着量を関数とする相図が得られた。吸着シクロヘキサンと基板との相互作用、吸着シクロヘキサン分子間の相互作用のバランスにより多様な超構造が形成されたと考えられ、各超構造に対するモデルを提案した。それらに基づき、吸着シクロヘキサンの CH 伸縮振動で観測されていたソフトニングと今まで謎であった多重ピークの原因について説明することができた。

第 4 章では、Rh(111)表面に吸着したシクロヘキサン分子の電子状態をHR-XPSとUPSを用いて調べた。高分解能C1s光電子スペクトルおよび価電子帯光電子スペクトルで

は、シクロヘキサンに複数の吸着状態があることが観測された。分子軌道と金属基板の間のエネルギー準位アラインメントを、吸着分子による界面双極子および近接した吸着分子と金属基板によるスクリーニング効果で定量的に説明することに成功した。

第5章では、Rh(111)清浄表面に吸着したシクロヘキサン (C_6H_{12}) と重水素化したシクロヘキサン (C_6D_{12}) の脱離キネティクスと吸着超構造について詳細に研究した。その結果、脱離の活性化エネルギー (吸着エネルギー) は、 C_6H_{12} のほうが C_6D_{12} より大きいことがわかった。さらに仕事関数を調べると、 C_6H_{12} のほうが C_6D_{12} より変化が大きいこと、すなわち界面双極子は C_6H_{12} のほうがより大きく、相互作用がより強いことがわかった。これらの結果は、 C_6H_{12} の吸着ポテンシャルエネルギー曲線が C_6D_{12} の場合より深いことを示唆している。2次元超構造を SPA-LEED で調べてみると、 C_6H_{12} 分子間距離が C_6D_{12} の場合よりも長いことが観測された。これは、 C_6H_{12} がより大きな界面ダイポールを持つので、分子間の双極子-双極子相互作用 (斥力) が原因であると結論づけた。これらは、速度論的および幾何学的同位体効果が吸着分子系において初めて観測された事例であり、たいへん意義深い。さらに CH と金属との水素結合的な相互作用に量子的な効果が含まれていることを議論した。

第6章は結語であり、Rh(111)表面とシクロヘキサン分子の相互作用についてまとめている。

以上のように、小板谷貴典氏は、Rh(111)表面とシクロヘキサンの相互作用について様々な実験手段を駆使して詳細な研究を行い、新たな知見を得ることに成功した。

なお、本論文の第3章は、向井孝三、吉本真也、吉信淳との共同研究、第4章は、清水皇、向井孝三、吉本真也、吉信淳との共同研究、第5章は、向井孝三、吉本真也、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、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 (理学) の学位を授与できると認める。