

氏名	やま だ たか し 山 田 剛 司
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 3036 号
学位授与の日付	平成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	固体表面における水分子の吸着・反応・凝集

論文調査委員 (主査) 助教授 奥山 弘 教授 有賀哲也 教授 吉村一良

論 文 内 容 の 要 旨

固体表面における吸着水分子は、単分子、クラスター、二次元氷薄膜、三次元氷など多様な吸着状態を有し、半導体や酸化物表面では解離吸着することもある。回折・振動分光・光電子分光などの手法を中心に吸着水分子の挙動が理解されてきたものの、微視的視点からみた水-固体界面の構造や吸着状態に関しては十分に理解されていない点が多い。そこで本研究では走査トンネル顕微鏡 (STM) や高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) を用い、固体表面における水分子の吸着状態や解離反応の進行、多層膜成長させた結晶性氷の表面振動状態に関して実験的研究を行った。

代表的な半導体表面の一つである Si(111)-(7×7) 表面に室温で水分子を吸着させた場合では、表面第一層アドアトムと第二層レストアトム間で解離吸着する過程が優勢である。ところが低温 (85K 以下) 吸着時には部分解離吸着と分子状吸着が同時に起こり、解離生成物として二水素化物 (Si-2H) の存在が確認された。STM 像からは反応が局所的に進行し、ハーフセル内のすべてのアドアトムが反応している様子が多く見られた。低温吸着時にはレストアトム上に二水素化物 (Si-2H) が形成されるモデルを新たに考えることにより STM と HREELS の結果をともに説明できることを示した。

Cu(110) 表面上の水分子吸着構造に関しては、回折・分光法に基づいた従来の研究によると二次元氷薄膜として基板上に凝集・結晶成長し、その吸着超構造は $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 周期性を持つと考えられてきた。本研究では STM を用いて局所構造の解析を行ったところ、テラス上の基板銅原子列と垂直方向に一次元成長した構造を新たに見出した。この一次元構造中では輝点がジグザグに並んだ構造を有することがわかり、基板原子列との関係から構造モデルの提案を行った。また加熱により二次元氷薄膜が形成される。この薄膜中では短い一次元鎖が短距離引力である水素結合により凝集して構成されており、対応する LEED 像は基板銅原子列方向 ([1-10]) に約 7 倍の周期性を持つことを示した。これは STM 像から得られた周期性と一致しているものである。さらに STM 像からは一次元鎖間同士には反発相互作用が働くことが示され、その反発相互作用は双極子-双極子相互作用に由来するものであると考えて大きさを定量的に見積もり、実験で観測された鎖間の反発を説明した。

また、遷移金属最密表面を脱離直下温度に保持し水分子を凝集・多層膜成長させることで結晶性氷多層膜を作成することができ、その最表面層は氷 1h(0001) 面で終端している。本研究では HREELS を用いることにより全振動エネルギー領域において氷の表面分光実験を行い、束縛並進振動領域、束縛回転振動領域、OH 伸縮振動領域において氷最表面層に存在する水分子による表面局在振動モードを同定した。さらに氷表面と電子との相互作用に関しては、入射電子のエネルギー値によって振動強度が変化する。氷表面局在振動モードは長距離双極子散乱過程によって励起されやすいが、バルク氷由来の振動モードは 7eV 付近で最大値をとる。これはバルク由来の振動モードは表面とは電子散乱過程が異なっており、負イオン共鳴散乱による振動励起が優勢であるためと理解される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、固体表面における水分子の吸着状態や反応過程を、原子・分子レベルの観点から実験的に明らかにしたものである。よく規定された固体表面への水分子の吸着は、表面科学研究の初期の頃から研究が積み重ねられてきたテーマの一つであるが、吸着基板の種類、吸着量、基板温度などの諸条件により固体表面上の吸着水分子は多様な吸着状態を有していることが知られており、未だ未解明な部分が多い。本申請者はこのような背景を踏まえて、半導体・金属表面上の水分子吸着系と水分子凝集層について高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) と走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて実験的研究を行った。

Si(111)-(7×7) 表面における水分子吸着系に関して、従来から解離吸着モデルは提案されているが、本研究は低温吸着時の HREELS および STM 実験に基づいてレストアトム上に二水素化物 (Si-2H) が吸着するという新たな解離吸着モデルを示した。さらに Si(001)-(2×1) 表面と比較することによって、二水素物形成が Si(111)-(7×7) 表面の特徴的な表面構造に起因すると考え、プロトンと反応する求核的なレストアトムの密度が反応を支配すると提唱している。

次に Cu(110) 金属表面における水分子の吸着層形成に関して、STM を用いて研究を行った。その結果、従来予想されてきた構造とは異なる、新奇な一次元鎖構造を見出した。このような特異な構造は水分子間の水素結合と水分子—銅原子の相互作用の競合によって形成されたと考え、一方向への選択的成長は本質的に歪に関連すると解釈している。さらに一次元鎖同士の反発性について考察し、これを双極子反発相互作用によるものであると結論付けている。

さらに、金属表面上に水分子を凝集させて作成した単結晶水薄膜に対して、HREELS による表面振動測定を行った。水表面振動モードを全振動領域で調べ、特に分子間振動領域において初めて振動測定に成功した。

以上の通り、本論文は固体表面における吸着水分子の構造・反応に関して新しい知見をもたらすものであり、よって本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。