

氏 名	西 城 浩 志
	さい じょう ひろ し
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 467 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 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	低速電子線回折ならびにオージェ電子分光法による有機化合物の配向吸着の研究

論文調査委員 (主査) 教授 植田 夏 教授 恩地 勝 教授 竹中 亨

論 文 内 容 の 要 旨

結晶表面への有機化合物分子の吸着に関する研究は触媒を始めとし、一般に表面科学の重要な分野を占め、多方面の関心を集めて来た。とりわけ単結晶表面における分子の吸着姿勢については、各種の手法によって解明の試みがなされて来たが、その実体や特に下地結晶格子上における吸着位置を直接的に知ることに、なお多くの困難が残されている。

本研究はこれらの観点に立って行なわれたもので、超高真空中に置かれたアルカリハライド単結晶表面のイオン格子上における、エチレン置換体の吸着を系統的に取扱い、分子姿勢やその下地格子との相互関係の解明を目的としている。研究の手段としては、低速電子線回折 (LEED) およびオージェ電子分光法 (AES) が主として活用され、四重極マスフィルターも併用された。

下地単結晶には KCl の (100) 劈開面を統一的に用い、吸着有機分子としては、四隅に電子吸引基を持つテトラシアノエチレン (TCNE)、3 種類のテトラハロゲン化エチレン (C_2X_4 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を用いた。これらの分子は四個の置換基と中央の $\text{C}=\text{C}$ 結合とでほぼ正方形の平面構造を保ち、KCl の表面イオン格子と幾何学的にも良好な適合性が期待される。吸着分子の配列状態は LEED 図形から推論し、分子と下地との相互位置の決定は AES の強度測定に基づいているが、ここでは前者については回折点のコントラストを高め、また後者については強度の相互比較の基準を確立する目的で情報源となる電子を制御する方法に独自の考慮がはらわれている。スペクトルは通常試料面から放出されるオージェ電子のエネルギー曲線の微分形で記録されるが、全てのオージェ遷移のプロファイルが同一でない場合への配慮として、測定された曲線の 2 回積分で得られる電子数を比較の尺度としている。

強い電子の照射では、KCl 表面が損傷し、格子の正しい組成や構造を失う恐れがあるため、予め照射電流値を変化させて表面の K^+ および Cl^- からのオージェ電子強度を測定する一方、LEED によって表面格子の規則性を監視し、損傷を与えない安全な照射電流の限界が求められた。また入射電流値と放出電子あるいは試料からの接地電流との比は、吸着によって清浄表面のときにより値が減少するが、

入射電流値が変化してもそれぞれ一定の値をとることが見出され、吸着が実際に起っていることの確認に用いられている。

上記4種のエチレン置換体の吸着によって、LEED図形の回折点の強度に多少の変化が認められ、また散漫散乱の増大が観察されたが、回折点の配置や対称性は変化しなかった。これは吸着分子が下地とは一定の距離を保ち、部分的には無秩序な状態を取りながらも、全体として下地格子の構造や対称性を保存した配列をしているものと解釈された。

清浄表面の場合、 K^+ と Cl^- からのオージェ電子の強度はほぼ等しいが、3種の分子(TCNE, TBrE, TIE)の吸着の進行とともに、著しい減少が見られた。この場合注目すべきことは、 K^+ の強度の減少率が Cl^- からのその数倍も大きいことである。TCIE分子の場合は、 K^+ 、 Cl^- ともに一度強度が減少するが、吸着の進行とともに Cl^- の強度は再び上昇する。これは吸着分子の持つClによるが、この場合でも K^+ からの強度が減少を続けることに変わりはない。これらスペクトル強度の減少は、主として分子による表面イオンの被覆に基づくものであるが、 K^+ からの電子の強度の減少がより著しいことから、最初等量存在した表面格子の両イオンの内、 K^+ が吸着分子中により多数存在する置換基XやCNによって被覆され、 Cl^- の方はより少数のC=C部が占拠していると結論された。格子および分子の大きさから見て、幾何学的適合性は充分である。この場合C=C部の配位方向は互に直交する2方向が可能であるが、分子によってその配向が無秩序となり、LEED図形に散漫散乱を与えたものと考えられる。置換基がいずれも電氣的に陰性であり、格子中の陽イオンである K^+ との直接的な相互作用が、吸着構造の形成に支配的であると見られる。

参考論文は銅フタロシアニンがグラファイトの劈開面上で配向成長する際に、新たな結晶形を持つことを見出し、下地結晶とフタロシアニン分子の相互作用が支配力となり、新しい多形構造の結晶核形成を惹起したものとして解釈しており、主論文に取り上げた有機分子の配向吸着に関する知見に、側面的な示唆を与えている。

論文審査の結果の要旨

固体表面における分子吸着の最近の研究においては、可能な限り清浄な単結晶表面を含む極めて単純な系について行われ、分子の吸着姿勢や配列状態に関する多くの知見が得られているが、吸着分子と結晶表面の個々の原子種との位置関係やこれに基づいた相互作用の解明は推論の域を出てない。申請者、西城浩志はアルカリハライド単結晶を下地とし、テトラハロゲノエチレンやテトラシアノエチレンなどエチレン置換体を吸着有機分子とする系を対象に、低速電子線回折(LEED)とオージェ電子分光法(AES)を併用して、下地表面のイオン格子上的における分子の適確な位置を指摘し、その基礎に立って吸着姿勢や分子の配列状態を記述することに成功している。下地結晶にはKCl(100)面を用い、測定はその構成イオンのオージェ電子スペクトルの強度が、吸着によっていかに変化するかに着目して行われた。各イオン種のオージェ遷移にプロフィルの相違のある場合に対処するため、通常微分形で記録されるスペクトルの2回積分で得られる放出電子数を強度として採用し、またKCl表面が強い電子線照射で損傷を受けることを避けるため、予め安全な照射電流界を定めるなど慎重な配慮がなされている。

分子の吸着によるKおよびClイオンからのオーグメント電子強度の変化に見られる著しい特長は次のようである。すなわち清浄な(100)面においては両イオンが同数存在し、しかも両者のオーグメント収率がほぼ近似しているため、両イオンからのスペクトルの強度はほぼ等しい。分子の吸着によって強度はいずれも減少するが、これは当然両イオンが被覆されるためと考えられる。しかし、より特徴的な効果はKイオンからのオーグメント電子の強度の減少率が、Clイオンからのそれに比して数倍も大きいことである。Kイオンからの強度がClイオンに比べ著しく減少するのは、前者の方が分子の構成要素の内、存在量の多いもの、すなわち4個の置換基によって被覆されるためであると考えるのは妥当である。この場合置換基はすべて電子吸引基で、電気的に陰性であり、下地の陽イオン K^+ とクーロン力的な相互作用が働くと見られる。このような吸着姿勢を考えると、下地との相互作用は総ての分子に均一であり、下地から一定の距離を保って配列することが期待される。また必然的にClイオン上に来る炭素二重結合部は、2つの方向を任意に取り得るが、その分布は無秩序であっても差支えない。四隅の置換基と下地Kイオンの幾何学的適合性は良好であり、格子の周期や対称性を忠実に伝達する。これらの帰結は、LEED図形が、吸着によって回折点の強度に多少の変化と散漫散乱の増加を来すが、全体として対称性や格子周期を変えないことなどの観測結果からも矛盾なく説明されている。要するに本論文は、吸着分子と下地格子との位置関係を明確に示した最初の実例であり、この成果は主として下地の原子種を分別しうる化合物単結晶の着眼したことにあると考えられ、方法的にも一つの方向を開拓したものとして高い評価を受けよう。

参考論文は、グラファイト面上における銅ファタロシアニンの気相中からの配向成長によって、新しい構造の結晶が形成することを発見し、その核生成の機構を分子の配向吸着と相互作用の点から論じたもので、主論文の主旨に側面的な支持を加えるものである。

以上、主論文、参考論文を通じ申請者は結晶化学、表面物理学、界面化学など関連分野へ大きい寄与をなし得ることは明らかであり、かつ十分な研究能力と幅広い学識を有するものと判断される。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。