

氏 名	渡 辺 稔 わた なべ のる
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 468 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	低速電子回折 —Auger 電子分光— 質量分析計組み合わせ装置による Fe 清 浄面の初期酸化と還元過程の研究

論文調査委員 (主査) 教 授 恩 地 勝 教 授 植 田 夏 教 授 竹 中 亨

論 文 内 容 の 要 旨

固体表面と気体分子との相互作用のうち、特に化学吸着、表面反応および触媒作用に関する研究は固体表面科学の重要な分野であり、これまで膨大な研究成果が集積されている。しかし従来の研究においては、対象となる表面の構造や組成について殆んど規定し得なかったために得られた結果の一般的適用性が貧弱であり、従って表面における原子・分子過程の本質がまだ解明されていない。

表面研究におけるこのような難点を打破するには、まず対象として表面の原子組成・原子配列・電子状態がよく規定された単結晶清浄面を用い単一で純粋な極限条件下での研究を経た後、しだいに不純物や格子欠陥などを導入した複雑で不純な条件下での研究に発展させ、表面現象の種々な素過程を原子・分子のレベルで解明することが不可欠である。

本研究はこのような立場から、従来、触媒として重要であるにも拘らず、よく規定された表面の研究が最も困難とされてきた Fe の単結晶表面を対象とし、気体分子の化学吸着、表面反応の素過程と表面構造、表面不純物との関係を明らかにする目的で実施されたものである。研究手段としては低速電子回折 (LEED)、オージェ電子分光 (AES) および質量分析が組合わされ “in situ” 測定を可能とした。特にオージェ電子分光においては申請者らが開発した新しい独自の方式が活用された。

まず、 10^{-10} Torr の超高真空中で Fe (100) 単結晶の原子的清浄面を Ar^+ イオン衝撃・アニール法で作成し、LEED と AES によって表面状態を規定した後、表面数原子層における気体分子の化学吸着初期酸化・還元反応の素過程について詳細な研究を実施している。

初期酸化の研究の結果、Fe (100) 清浄面を室温で 10^{-6} Torr の酸素に露出すると不規則配列吸着構造が生成し、しだいに酸化物層が生長することを確認している。さらに 512eV, O— KL_2L_2 オージェ電子の減衰を考慮した計算により酸化物層の厚さを求めた結果、初期酸化速度は直線則に従うことを明らかにした。Fe 多結晶清浄面についても同様であるが酸化速度は (100) 面の 1/2 となることを認めその原因について考察した。室温において生成した Fe (100) 不規則配列酸素吸着面の加熱処理 (650°C 以上)

による表面酸素濃度の減少について詳細に検討し、その原因は熱脱離ではなく、結晶内部への拡散であるとの結論を得ている。また 550°C 以下の加熱により、規則的な原子配列を示す酸化物層の生成を見出し、LEED による表面格子定数の測定と、酸素オーグメントピーク強度の測定により、この酸化物層はほぼ 1 原子層の FeO (100) 面であることを確認した。

次に酸素が Fe (100) 表面から内部へ拡散するさいの拡散の活性化エネルギーを、オーグメント電子分光測定と、反応速度論的考察によって 23 Kcal/mol と決定した。同様な方法により Fe 多結晶清浄面では 17 Kcal/mol を得て、この差は多結晶面の粒界に沿った内部拡散に基づくことを明らかにした。さらに前述した FeO (100) / Fe (100) 面の水素による初期還元反応の素過程を LEED-AES-MS の併用により詳細に研究し、この表面は熱的、化学的に安定で水素、一酸化炭素中で加熱しても反応が進行しないが、微量のアセチレンの前吸着により水素還元反応が進行することを見出している。このような反応のトリガーの存在下で FeO (100) / Fe (100) 面を 10^{-6} Torr の水素中で加熱したときの還元反応速度は表面酸素濃度に対し 1 次となり、反応速度定数は水素分圧の 1/2 乗に比例するという結果を得ている。このような実験事実に基づいて反応素過程を考察し、1) 前吸着アセチレンによる還元で生成した表面の Fe 原子群から成る patch において水素分子が解離吸着する過程、2) 吸着水素原子と酸化物中の酸素原子との反応による OH の生成過程、3) OH と吸着水素原子との反応による水分子の生成過程、4) 吸着分子の脱離過程を設定して、反応速度論的解析を展開し 2) の過程を律速段階とする Langmuir-Hinshelwood 機構で初期還元反応が説明できることを明らかにした。

参考論文 4 編のうち 2 編は超高真空用高感度質量分析計の試作、作動特性の検討および超高真空中における気体試料の質量分析に関するもので、主論文に取上げた鉄表面の研究手段の一つである質量分析の基礎的研究である。他の 2 編は Fe (100) 清浄面上の気体の化学吸着状態に関する電子分光学的研究であり、低速電子エネルギー損失分光、オーグメント電子放出角度分布測定という最新の手段を用いて吸着素過程に関する新知見を集積し、主論文を側面的に支持する基礎を与えたものである。

論文審査の結果の要旨

固体表面における気体分子の化学吸着・表面反応・触媒反応に関する研究は固体表面科学の重要な分野であり極めて多数の知見が集積されてはいるが、従来の大数の研究においては、試料表面の構造や原子的組成の規定をなし得なかったために、表面数原子層における原子・分子的過程の本質がまだ殆んど解明されていない現状である。

申請者、渡辺稔は表面における化学反応研究の難点を打破するために、対象として表面の原子配列、原子的組成、電子状態がよく規定された単結晶清浄面を用い、極限条件下での単純な系における研究から出発して次第に複雑な条件下での研究に発展させるという清浄表面学派の立場に立って、これまで最も研究困難とされてきた Fe の単結晶清浄面に関する電子分光学的研究を行い、化学吸着、表面反応の素過程と、表面の構造、不純物との相関関係を明らかにすることに成功している。研究手段としては、 10^{-10} Torr の超高真空技術を経常に応用して原子的清浄面の作成と保持とを可能としたのみでなく、低速電子回折による表面原子配列の決定、オーグメント電子分光による表面原子組成分析、状態分析、およ

び質量分析による気体分子種の同定などを組合せて、“in situ”測定を実施することを可能とし、多角的な表面情報を総合して確実な知見を得ることに成功している。特にオージェ電子分光においては申請者が主力となって新しい独創的方式（ポテンシャル変調微分—光変換—光電子増倍検出方式）が開発され、以後の表面分析、電子状態規定の重要な基礎を与えた。このような最新の電子分光学的手段を用いた Fe (100) 原子的清浄面による酸素の化学吸着、初期酸化・還元反応の詳細な研究により、酸素の吸着構造、初期酸化速度の直線則、規則格子を持つ安定な酸化物層の生成条件、酸素の結晶内部への拡散、FeO (100) エピタクシャル生長面の水素による初期還元反応における不純物の役割を明らかにし、さらに水素還元反応は吸着粒子間の反応による Langmuir—Hinshelwood 機構により進行し、その律速段階は吸着水素原子と FeO 中の酸素原子との反応による OH の生成過程であるとの重要な結論を得ている。これら一連の成果は、電子分光法と反応速度論的解析とを組合せた、Fe 単結晶表面の研究における最初の実例であり、表面科学研究の分野における著しい貢献として内外から高く評価されている。

参考論文のうち 2 編は、超高真空用高感度非磁場型質量分析計に関するもので、主論文に用いた一つの研究手段の基礎となるものであり、他の 2 編は Fe (100) 清浄面における気体の化学吸着状態を低速電子エネルギー損失分光およびオージェ電子放出角度分布により研究したもので共に高い評価を受けた力作である。

以上、主論文、参考論文を通じ、申請者は固体表面科学のみならず無機物理化学、触媒反応論、表面物性などの関連分野に多大の寄与をなし得たことは明らかであり、また優れた研究能力と豊富な学識とをもつと判断できる。

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。