

氏 名	秋 本 克 洋 あき もと かつ ひろ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 588 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 54 年 7 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	電 子 分 光 法 に よ る Ni (100) 清 浄 面 と 気 体 分 子 と の 相 互 作 用 の 研 究

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

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の論文は単結晶表面の電子的性質と吸着状態とを原子・分子レベルで解明することを目的とし、遷移金属触媒として代表的な Ni の (100) 清浄面を用い、 O_2 および CO の吸着状態・表面反応についての電子分光を中心とした多機能の in-situ 複合手段による実験的研究に関するものである。

また Ni 表面に生成する酸化物の電子状態の解析を確実なものとするために、予め超高真空へき開で作成した NiO, CoO, MnO 清浄面の電子スペクトルを研究し電子構造の相違がスペクトルにどのように反映されるかを検討している。

申請者は 1×10^{-10} Torr 下で電子エネルギーロス分光, オージェ電子分光, 低速電子回折, 電子衝撃イオン脱離, 仕事関数変化の測定を in-situ で組合せて多角的情報を収集し, これらを総合して実験結果の解釈を行っている。

まず第一部では NiO(100) 清浄面の低速電子エネルギーロススペクトルのバンド間遷移領域 (2~10 eV) における 4 個のロスピークを $O^2-2p \rightarrow Ni3d$, 4s 電荷移動遷移によるものと同定し, 従来の光反射スペクトル法における対立した解釈に対して明快な結論を与えている。さらに光吸収スペクトルでは得られていない 20~50 eV の領域において局在性の異なる 3d および 2p 電子によるバルクプラズモンの存在とそれらの多重プラズモンの存在を初めて明らかにしている。また 3p 内殻励起に関しても測定を行ない, 3p 励起の終状態は 3p ホールと 3d 電子との相互作用を考慮して決定する必要があることを示し, ロスピークの同定に関し新しい解釈を与えている。CoO, MnO 単結晶清浄面に関しても, これらの電子状態の相違がロススペクトルに反映されることを明らかにし, 結果を総合して NiO のロスピークの同定を, より確実なものとすることに成功している。

次に第二部では Ni (100) 表面の電子状態と O_2 の吸着状態および初期酸化過程に関する研究を行い, 表面構造と電子エネルギーロススペクトルとの関連を明らかにし, $p(2 \times 2)-O$ 構造において吸着酸素に起因する 3 個のロスピークの存在を確認し, これらを $O2p(e) \rightarrow Ni3d$, $O2p(a_1) \rightarrow Ni3d$, $O2p \rightarrow Ni4s$ 遷移

によるものと同定し、室温の Ni (100) 表面では O_2 は解離吸着状態であることを明らかにしている。さらに他の電子分光的手段との併用により、Ni (100) 面の室温における初期酸化は、1) 速い解離吸着過程、2) NiO ドメイン生成段階、3) NiO ドメインの 2 次元的成長過程、4) NiO 層の 3 次元的成長過程の 4 段階で進行するとの結論を得ている。

第三部では Ni (100) 表面における CO の吸着状態に関する研究を行ない、従来 2～3 個しか報告されていなかった吸着 CO に起因するロスピークが 5 個存在することを初めて確認し、2 次微分形 ($-d^2N(E)/dE^2$) による信号検出法が極めて有効であることを明らかにしている。これらのロスピークの同定を CO 露出量依存性の考察、および Ni(100)-CO 面、Ni(CO)₄ の紫外光電子スペクトルとの比較検討により行なった結果、それらは $Ni d\pi \rightarrow CO 2\pi^*$ 、 $Ni d\sigma \rightarrow CO 2\pi^*$ 電荷移動遷移、 $CO 5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ 、 $CO 1\pi \rightarrow 2\pi^*$ 、 $CO 4\sigma \rightarrow 2\pi^*$ 分子内遷移によるものであり、従って CO は非解離分子状吸着状態であるとの結論を得ている。さらにオージェ電子分光、電子衝撃イオン脱離、仕事関数変化による結果と総合して CO の分子状吸着状態を確認し、C 原子が Ni 表面と結合した upright linear か upright bridge モデルが妥当であると結論している。

参考論文 3 篇は、低速電子回折、オージェ電子分光および電子エネルギーロス分光により、Fe (100)、NiO(100)、Ni(100) の清浄面および吸着面の電子状態を研究したもので主論文の先駆をなすものである。

論文審査の結果の要旨

申請論文は Ni(100) 原子的清浄面の電子状態、および簡単な 2 原子分子 (O_2 , CO) の吸着状態を、電子エネルギーロス分光を中心とした各種の電子分光的手段によって解明したものである。従来、Ni (100) 表面の電子エネルギーロススペクトルに関しては数例の報告があるが、いずれも表面の清浄度、分解能および信号検出法などについて問題があり、ロスピークの解釈には不明確な点が多い。また気体分子の吸着状態は主として紫外光電子分光によって研究されており、電子エネルギーロス分光による、励起の終状態を含む情報に関しては殆んど研究報告がない現状である。

申請者は本論文において、電子エネルギーロス分光を中心とし、これに低速電子回折、オージェ電子分光、電子衝撃イオン脱離および仕事関数変化などの新しい手段を組合せ、 10^{-10} Torr 下で in-situ 測定を行なうことによって、Ni (100) 原子的清浄面および O_2 , CO 吸着面の電子状態、吸着状態を詳細かつ精力的に研究し、得られた多角的情報を総合して広汎な新知見を得たことは重要な成果である。

また、酸素吸着面の電子スペクトルの解釈を確実なものとするために、NiO, CoO, MnO 単結晶の超高真空へき開清浄面のロススペクトルについて詳細な研究を行ない、従来の光吸収スペクトルでは得られていない数多くの新知見を得て明確な結論を導き、Ni(100) 吸着面に関する主研究の基礎を与えた点も特色ある研究方法として高く評価できる。

申請者は室温の Ni (100) 清浄面への O_2 吸着において各種の吸着構造に対応する電子エネルギーロススペクトルを研究することにより、 O_2 は再配列を含む解離吸着状態で存在し、さらに引きつづく初期酸化過程は 4 段階で進行することを明らかにしている。また、Ni(100)-CO 吸着面において分子内遷移を含む 5 個のロスピークの存在を初めて明らかにし、これによって CO の分子状吸着状態の存在を立証した。

以上の成果は電子エネルギーロス分光を中心とした複合手段によって得られた最初のものといえる。参考論文は各種の電子分光法により単結晶清浄面、吸着面の電子状態を研究し新解釈を提起したもので、いずれも価値ある労作である。

以上要するに、申請論文の内容は代表的な遷移金属である Ni の清浄面、Ni 酸化物の清浄面の電子状態および Ni 表面上の気体分子の吸着状態に関して精細な電子分光学的研究を行ない、従来不明確であった多くの重要問題を解明したもので、申請者が固体表面科学の分野で独創的研究能力と豊かな学識とを持つことを示している。また以上の成果は固体表面の物理と化学の研究分野において重要な意義を持ち、その発展に寄与するところが少なくない。

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。