

Title	金属表面と相互作用している分子のダイナミックスに関する理論的研究
Author(s)	水野, 雅夫
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/38817">http://hdl.handle.net/11094/38817</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	水野雅夫
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11361 号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	金属表面と相互作用している分子のダイナミックスに関する理論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 興地 斐男 教授 樹下 行三 教授 増原 宏 教授 志水 隆一 教授 河田 聡 教授 一岡 芳樹 教授 中島 信一 教授 後藤 誠一 教授 岩崎 裕 教授 豊田 順一 教授 石井 博昭

### 論文内容の要旨

本論文は、金属表面近傍での分子の多彩な動的現象のうち、金属表面からの分子の脱離現象と金属表面での分子の散乱現象に注目し、これらの現象における分子の動的過程の研究を行い、それをまとめたものである。

第1章で本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、NO/Pt(111)系とCO/Pt(111)系の昇温脱離スペクトルの解析を行っている。Pt(111)上の分子の二次元的な吸着状態を格子気体モデルで記述し、絶対反応速度論に基づいて分子の脱離率を計算している。そして、吸着位置を変えた後脱離する分子が存在するために昇温脱離スペクトルに複雑な形状が現れることを示している。

第3章では、Ag(111)で散乱された分子軸を揃えたNO分子の回転状態分布の解析を行っている。金属表面での分子の散乱をモースタイプポテンシャル上での剛体回転子の運動として取り扱い、入射時に分子軸を揃えている分子の散乱後の回転状態分布を古典的に、また、量子論的に計算している。そして、入射分子の向きによって散乱分子の回転状態が異なる現象、すなわち分子配向効果の解析を通して、金属分子間相互作用ポテンシャル・エネルギー曲面の表面と分子軸とが成す角度依存性を詳細に調べている。

第4章では、光の照射によって金属表面吸着分子を脱離させる光刺激脱離現象を説明するため、光照射に伴う電子状態の変化が分子の運動状態の変化をもたらす過程をミクロな立場から記述した新しいモデルを提案している。電子系をタイトバインディングモデルで記述し、また、光照射に伴う電子遷移と電子遷移によって誘起される分子の運動状態の変化を摂動論的に計算している。光照射による電子系の空間的に局所的な励起過程を考慮して分子の光脱離確率を計算し、NO/Cu(111)系での実験で得られている値と同じ程度の値を得ている。

第5章で得られた結果の総括を行っている。

### 論文審査の結果の要旨

表面近傍での分子の多彩な動的現象をミクロな立場から解明することは基礎科学の観点から興味深いばかりでなく、工業的にも金属や半導体表面上での薄膜形成プロセスや金属表面での触媒反応の解明、制御、設計をめざす上で最も重要な課題の一つであると考えられる。しかし、分子の動的現象は、吸着、解離、拡散、結合の形成、脱離などの素過

程からなり、さらに分子の表面近傍での運動と電子状態の変化とが複雑に絡み合った複合過程であるため、その解明は極めて困難である。そこで先ず、それぞれの素過程における分子の動力学的理解を深める必要がある。本論文は金属表面からの分子の脱離現象と金属表面での分子の散乱現象に焦点を絞り、表面近傍での分子の動的性質を明らかにしたもので、その成果を要約すれば次の通りである。

- (1) 低速電子線回折、電子エネルギー損失分光や赤外反射吸収分光などの実験によって明らかにされている Pt(111) 表面上の NO 分子と CO 分子の 2 次元配列や被覆率の増加に伴う吸着位置の変化が格子気体モデルのモンテカルロ・シミュレーションによって再現できることを示し、その結果に基づき吸着分子間の相互作用の大きさを評価しその働きを明らかにしている。
- (2) 絶対反応速度論を援用することにより上記の格子気体モデルの枠内で熱脱離現象が記述できることを指摘し、NO/Pt(111) 系、CO/Pt(111) 系の熱脱離スペクトルの実験結果の再現に成功している。CO/Pt(111) 系とは違って NO/Pt(111) 系では表面温度の上昇に伴い、吸着位置を移動した後に脱離する分子が存在することを、そして、分子が吸着位置を移動する結果として脱離スペクトルに特徴的な構造が現れることを指摘している。
- (3) Pt(111) 表面上に CO 分子と NO 分子を共吸着させた系の NO 分子の熱脱離スペクトルには、前吸着させた CO 分子が次に吸着する NO 分子の吸着構造を著しく変化させるため、NO/Pt(111) 系での熱脱離スペクトルには見られない被覆率依存性が現れることを指摘している。
- (4) Ag(111) 表面で散乱された NO 分子の回転状態分布は入射分子の分子軸配向に強く依存している。この分子軸配向効果の解析を通してポテンシャル・エネルギー曲面の斥力部分の形状を詳細に検討し、これまでに提案されているポテンシャル・エネルギー曲面の一つが実験結果を再現することを指摘している。
- (5) 上記の回転状態分布に見られる 2 つのレインボー・ピークの中で回転エネルギーの小さい方のピークは N 原子を先頭に表面にやってくる分子の散乱によって形成され、エネルギーの大きい方のピークは主として O 原子を先頭に表面にやってくる分子の散乱によって形成されることを明確にしている。
- (6) 光照射に伴う電子状態の遷移が分子の運動状態の変化をもたらす過程をミクロな立場から記述することにより、光刺激脱離に対する新しいモデルを提案している。さらに、このモデルと従来から提案されている現象論的なモデルとの対応について考察している。すなわち、従来のモデルにおいて現象論的に導入されている分子に働くポテンシャルの起源を明確にしている。
- (7) このモデルに基づく脱離確率の計算結果は NO/Cu(111) 系に対する実験で得られている値と同じ程度の値となることを指摘している。さらに、脱離確率の吸着エネルギー依存性、吸着分子と表面間の振動エネルギー依存性に関する計算結果が実験結果の示す傾向を再現することを指摘している。

以上のように、本論文は、金属表面での分子の多彩な動的現象に含まれる素過程をミクロな立場から理論的に調べたもので、基礎的な面のみならず、応用の面でも非常に有益な知見を得ており、応用物理学、特に表面物性工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。