

氏名(本籍)	こ だま ち とせ 小 玉 千 歳 (熊 本 県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 甲 第 2338 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	金属単結晶表面上の吸着分子についての考察; Au (111) 上のアルカンチオールおよび Ni (755) 上の N_2O
主 査	筑波大学併任教授 理学博士 野 副 尚 一 (物質工学工業技術研究所)
副 査	筑波大学教授 理学博士 国 森 公 夫
副 査	筑波大学教授 工学博士 木 瀬 秀 夫
副 査	筑波大学教授 工学博士 赤 木 和 夫
副 査	筑波大学助教授 工学博士 重 川 秀 実

論 文 の 内 容 の 要 旨

金属単結晶表面上での吸着分子の挙動について、「Au (111) 上のアルカンチオール」および「Ni (755) 上の N_2O 」という二つの系について「分子の吸着・分解」という観点から研究を行った。

配向の揃った有機分子薄膜はエレクトロニクス、センサー等様々な方面での応用が検討されている。チオール等のS(硫黄)を含む有機分子は金単結晶基板上に自発的に配列して単分子膜を形成することが知られている。形成される単分子膜は自己組織化膜(Self-Assembled Monolayers: SAMs)と呼ばれ、簡便な方法で高品質の有機薄膜を形成できることから、基礎、応用の両面から近年注目を集めている。しかし、応用以前にSAMsの吸着過程、構造等の基礎的な問題は意外なほど解明されていない。本研究では、「チオールがSAMsを形成する際に、SH基は開裂しているか」という永年の問題を解決するために、TPD(昇温脱離法)、AES(オージェ電子分光法)、LEED(低速電子線回折)等の手法を用いて超高真空条件下で、C3~C10の炭素鎖のn-アルカンチオール(ブタンチオール(C4)、ペンタンチオール(C5)、ヘキサチオール(C6)、ペンタンチオール(C7)、オクタンチオール(C8)、ノナンチオール(C9)、デカンチオール(C10))を用い、吸着、脱離、分解過程の炭素鎖長依存性を調べた。吸着温度は100Kとし、低覆率から多層吸着が観察されるのに十分な高被覆率まで吸着量を変化させてTPD測定を行った(測定温度範囲100~900K)。その結果、C3~C5 SAMsからは親分子と水素($m/e=2$)の脱離のみが観測され、C6~C10 SAMsからは親分子、チオレートラジカルおよび水素の脱離が観測された。C3~C5 SAMsとC6~C10 SAMsにおける脱離種の違いはチオレートラジカルの有無である。同一のSAMから水素とチオレートラジカルの双方の脱離が観測されることはSH基開裂の有効な証拠であり、C6~C10 SAMsはSH基が開裂していると結論された。なお、短鎖(C3~C5)のアルカンチオールでも水素の脱離が少量ながら観察された。これはステップ等の欠陥サイトで分解が進行することによると推定された。本研究により、SH基が開裂する温度は室温近辺に分布していることが初めて明らかになった。親分子の脱離とSH基の分解は競合的反応である。親分子の脱離温度はチオールの炭素鎖が長くなるにつれて高温側にシフトしていく。つまり、炭素鎖長の短いチオールほど分解率が低く、多くが分子として脱離する。長鎖長になるにつれて分解率は100%に近づいてゆき、親分子の分子脱離よりもSH基開裂

の方が優勢となる。

Ni (755) 上の N_2O の吸着分解過程を TPD, X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。 N_2O の分解はステップサイトでのみ生じ、テラスでは分解しないことが分かった。また分解には下記の 2 種類の分解チャンネルが存在した。吸着量が少ない状態においては、 N_2O は 96K で吸着子で覆われていない裸のステップサイトで N_2 分子と酸素原子に分解し、これらの生成物はステップサイトに共吸着した状態を作る。表面温度を上げていくと N_2 分子は 170K で脱離し、酸素原子は脱離せずステップサイトに残る。吸着量を増やしていくと、170K 以下の温度で、ステップサイトは N_2 分子と酸素原子により覆われる。このような“修飾されたステップサイト”を活性点として、 N_2O 分子の分解が起きる。この分解のチャンネルでは、 N_2O 分子は 96K では分解せず、120K まで昇温させると N_2 分子と酸素原子に分解し、分解と同時にこの N_2 は脱離して、酸素原子がステップに取り残される。この第 2 分解チャンネルはあくまでも、第 1 分解チャンネルにより吸着子に覆われたステップサイトで誘発されるものであって単独では起こり得ない。この二つの分解チャンネルによりステップサイトが酸素原子により埋め尽くされると、その後はテラスへの N_2O 分子の吸着が始まる。テラスに吸着した分子は分解せずに昇温過程でそのまま脱離する。 N_2O 分子の分解により、表面には丁度ステップサイトのみ酸素原子で修飾された状態が作られた。

審 査 の 結 果 の 要 旨

金単結晶表面上の自己組織化膜として典型的な、アルキルチオール分子の吸着・分解過程、および触媒反応のモデルとして、ステップのあるニッケル単結晶表面の N_2O の吸着・分解過程を昇温脱離法等を巧みに用いて研究し、従来不明確であった分子と表面の相互作用を解明したことは高く評価される。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。