

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 武安光太郎

本論文は「Electronic structure and dynamics of molecules on oxide surfaces (酸化物表面における分子の電子構造とダイナミクス)」と題し、論文提出者が行った研究の成果をまとめたものである。

論文は5章から成っている。

第1章は序論である。固体表面の電子状態と分子との相互作用について概要を述べた後、本研究の主題である金属酸化物表面の特徴をまとめ、分子吸着の観点から研究の背景を述べている。表面局在準位の電子的・磁気的特徴に言及し、さらに表面の不均一さがもたらす現象をとりあげ、これらの研究背景を踏まえて研究の具体的な課題設定を行っている。

第2章では、本研究で用いた実験手法の原理と実験装置について述べている。表面の構造と電子状態を調べるための低速電子線回折と光電子分光、水素を定量するための共鳴核反応法、分子の量子状態を調べるための共鳴イオン化法について述べた後、提出者が本研究で開発した分子線散乱の原理と装置について詳述している。断熱膨張を利用して超音速分子線を発生させ、作製した分子線についてビームサイズとフラックス、さらに回転温度を実験的に評価している。

第3章は、単結晶 $\text{SrTiO}_3(001)$ 表面に関する研究結果である。酸化物表面の電子状態に影響を与える酸素欠陥と吸着水素について行った研究結果を、3節にわけて詳述している。3.1節は、酸素欠陥に関する結果である。光電子分光を用いて酸素欠陥に起因するギャップ内準位をプローブすることで、 $\text{SrTiO}_3$ 表面に電子線を照射すると表面に酸素欠陥が生じることを明らかにしている。さらに価電子帯上端のエネルギー位置を測定し、酸素欠陥濃度が上昇すると、フェルミ面が伝導体中に移動し、表面に金属状態が生成すると述べている。3.2節では、酸素欠陥濃度を制御した $\text{SrTiO}_3$ 表面と水素との相互作用に関する結果を述べている。酸素欠陥のない表面に水素原子を曝露するとギャップ内準位が生じることを示し、これは水素から表面に電子供与が生じたためと結論している。吸着水素量を定量することで電荷移動量を0.3と見積もり、仕事関数変化の結果と一致することを示している。また水素濃度の増加とともに、フェルミ面が伝導体中に移動し、表面に金属的な状態が現れると議論している。これに対して、酸素欠陥のある表面に水素分子を曝露すると、欠陥に起因するギャップ内準位強度が1/2に減少することを明らかにした。水素が酸素欠陥サイトを占有して負に帯電していると議論し、静電エネルギーを検討することで負に帯電した水素が酸素欠陥サイトで安定に存在することを示した。3.3節では、水素分子線の散乱を用いて酸素欠陥準位のスピン状態を調べている。酸素欠陥濃度を制御した $\text{SrTiO}_3$ 表面で水素分子を散乱させ、オルト水素(核スピン3重項)とパラ水素(核スピン1重項)の存在比が散乱前後で変化することを示した。磁気双極子モデルに基づいて実験結果を解析し、酸素欠陥準位が常磁性

状態にあると考察した。

第4章は、不均一表面に関する研究結果である。4.1節は、分子の吸着エネルギーに不均一さがある場合の排気曲線に関する理論的考察である。真空容器の圧力の時間変化が一般に冪乗則を示すことに言及し、これが分子の吸着状態密度に起因することを述べた後、圧力変化を示す基礎方程式を示している。はじめに、級数展開により被覆率に対する近似解を求めこれがフェルミ分布関数で表されることを示している。続いて、吸着分子数を表す項を漸近展開することで吸着状態密度に関する微分方程式を求め、その解を導いている。近似が成り立つ条件を吟味した後、圧力変化の冪乗則は指数関数様の吸着状態密度に対応することを示している。4.2節では、4.1節で導いた表式を用いてステンレス真空容器における水の排気曲線を解析している。吸着エネルギーが $0.9\text{eV}$ 程度となることを導き、真空容器表面を構成するクロム酸化物表面で報告されている水分子の吸着エネルギーとよい一致を示すと議論している。4.3節では、共鳴核反応法を用いてステンレス表面での水素濃度の温度変化を実験的に求めることで吸着エネルギー分布を解析し、4.1および4.2節で導いた指数関数様の吸着状態密度と整合することを明らかにしている。

第5章は、本研究の結論であり、本論文の研究結果をまとめている。

以上を要約すると、本研究は、金属酸化物表面における分子の吸着とダイナミクスに関する研究を、実験手法の開発や理論的考察を踏まえて進めたものであり、表面物理学の進展に大きな寄与があったと評価できる。これらの研究成果は、金属酸化物表面の電子状態を制御する指針を与えた点で、電子デバイスや光触媒技術、さらに真空工学へも寄与するものであり、物理工学としての貢献が大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位申請論文として合格と認められる。