

論文審査の結果の要旨

氏名 梁 賢眞

本論文は、Pt(111)表面上に化学吸着した一酸化炭素(CO)分子について、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)を用いた局所構造観察および表面分光を行い、孤立吸着した単一 CO 分子から飽和吸着に至るまで、表面被覆率の増加に伴う CO 分子の分子間相互作用の変化を微視的な観点から論ずるものである。論文は英語で書かれ、全 6 章からなる。第 1 章は本研究の背景として、Pt(111)の上に吸着した CO に対する既報の研究成果及び、STM による微視的観察の必要性に関する説明、第 2 章は STM の基本原理や STM を用いた実験手法の実際、第 3 章は孤立 CO 分子の STM 観察結果およびその背後にある分子-基板間相互作用に関する記述、第 4 章は被覆率の増加に伴う表面超構造の変化とそれらから示唆される分子間相互作用の詳細な考察、第 5 章は局所 $c(\sqrt{3}\times 2)$ ユニット内に閉じ込められた CO 分子の、電子注入による動的挙動の定量的分析と分子間相互作用観点からの解釈、そして第 6 章は結語である。以下、章ごとの内容を詳しく述べる。

第 1 章では、本論文の研究背景および目的を記述している。Pt(111)表面上に化学吸着した CO 分子についての既存の研究成果を、分子間相互作用の観点から記述した。また、吸着 CO 分子の実空間観察の重要性および STM による報告例を紹介した。

第 2 章では、STM の基本原理および STM による単一分子分光法の理論と測定方法を記述し、装置の構成、実験条件の詳細、アクションスペクトロスコピーの測定方法およびデータの処理手順について記述した。

第 3 章では、Pt(111)表面上における孤立吸着 CO 分子の STM 観察および STS 測定を行い、その結果を記述した。分子間相互作用を排除した環境での吸着分子-基板間の相互作用の詳細な観察は、第 4 章と第 5 章に記述された研究の裏付けとなる。さらに、フェルミレベル近傍での CO 分子の STM 像、および原子分解能 STM 測定により同定したオントップサイトへの吸着を報告し、既存の結果との整合性を論じた。一方、CO 分子の低温 (< 50 K) 吸着によるブリッジサイトの占有様相を、占有サイト間存在確率の比較により議論した。また、孤立吸着分子の非占有軌道での電子構造について、空間分解トンネル分光を行い、状

態密度の空間分布を示すとともに、トンネル電子注入により引き起こされる CO 分子のホッピング現象から得られるアクションスペクトロスコピーを実施し、最低非占有軌道のエネルギー位置を決めた。

第 4 章では、CO 分子の表面被覆率の増加に伴う超構造の変化について STM 観察を行い、超構造の詳細な解析により分子間相互作用に関する議論を行った。表面被覆率が増加するにつれ、既に報告された $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ および $c(4\times 2)$ 構造が現れるのを確認すると同時に、それぞれに対応する STM 像から得られた超構造の詳細に基づき、超構造変化の分子モデルを提示した。 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造では、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造を持つ逆位相島の形成及び、分子間距離による分子間相互作用の相対的大きさについて議論した。また、ブリッジサイトの占有には局所 $c(\sqrt{3}\times 2)\text{rect}$ ユニットの形成が必須であり、これは隣り合った $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 島間の境界に現れることを見出した。これにより、 $c(\sqrt{3}\times 2)\text{rect}$ ユニットの中心ブリッジサイトの一部のみが占有された $c(4\times 2)$ ドメインが形成されること、およびオントップ CO とブリッジ CO との相互作用の結果により局所的な電子密度の再分布が起きることを明らかにした。

第 5 章では、第 4 章で議論した $c(\sqrt{3}\times 2)\text{rect}$ ユニットの注目し、ユニット中心のブリッジ CO の安定性およびその疑似励起状態である T^* サイトの存在を STM 観察により確認した。ユニット内のブリッジ CO と最隣接オントップ CO との相互作用の結果、孤立分子が持つ本来のポテンシャルエネルギー表面が大きく変化することを記述した。また、トンネル電子の注入によりブリッジ CO が T^* とブリッジサイトとの間を往復する現象を発見し、アクションスペクトロスコピーによる分析で、CO 伸縮振動の励起により引き起こされる現象であることを明らかにした。

第 6 章は本研究の結語であり、本博士論文で解明された成果を簡潔にまとめた。

なお、論文提出者は、本論文の第 3 章から第 5 章において、実験、データ解析および考察を主導的に担当した。第 3 章の一部と第 4 章は湊丈俊、川合眞紀、金有洙との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行った研究成果である。したがって論文提出者の寄与が十分であると判断し、博士(科学)の学位を授与できると認める。

以上 1,968 字