学位論文題名

A Study for Revealing the Origins of the Properties of Advanced Functional Materials Using Quantum Beams

(量子ビームを用いた機能性材料の特性起源の解明に関する研究)

学位論文内容の要旨

X線等の光子や電子、中性子といった量子力学的挙動を有する粒子束である量子ビームは、物質の構造、電子状態、磁気状態、化学状態等を明らかにすることが可能なプローブであり、材料科学、生命科学、環境、エネルギー工学といった広範な研究領域で使用されている。特に、放射光は高輝度で指向性を持ち、連続エネルギーを有するなどの特徴から、回折、分光、散乱などの手法によって物質の高度分析が実現でき、その分析対象は物質の表面、界面からバルク全体にまで多岐にわたっている。他方、放射光以外にもナノテクに代表される微細加工技術やそれに付随する分析機器の技術的な進歩により、量子ビームをプローブとしたナノレベルの表面分析が可能となっている。このような背景のもとで私は、放射光 X 線や電子線等の多彩な量子ビームを用いて、新規材料の機能発現メカニズムの解明を行ってきた。本論文では、機能性材料の $\text{Ag}(\text{DM})_2$ が示す、紫外線によって電気伝導が変化する性質の起源について放射光 XAFS(X 線吸収微細構造)を用いて明らかにした。また、試料から放出される光電子により表面組成分布を観察できる顕微鏡である EXPEEM(エネルギー選別型光電子放出顕微鏡)の最適化を行い、性能評価を行ったうえ、それを用いて新規水素化脱硫触媒である Ni_2P 単結晶表面の水素吸着特性を調べ、その活性発現のメカニズムを明らかにした。

第 1 章序論において、バルクと表面のそれぞれについて量子ビームを用いた分析手法について述べた。バルク分析の手法として、ここでは放射光用いた種々の分析手法を俯瞰し、特に XAFS に関して詳述した。また、電子線や紫外線といった量子ビームをプローブとした表面分析方法について言及した。

第 2 章においては、種々の Ag 化合物の XAFS スペクトルを取得し、 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ 分析の前段階として、吸収端近傍のエッジピークの起源について明らかにした。Ag の L_3 吸収端の XAFS スペクトルは、Ag の価数が I 価の多くの化合物において、吸収端付近に Ag の内殻である $2p_{3/2}$ 軌道から $4d$ 軌道への双極子遷移に起因するエッジピークが観察される。しかし、Ag 原子単独での電子配置は $(\text{Kr})364d^{10}5s^1$ であり、形式的に考えると Ag が I 価の化合物では、 $4d$ 軌道はすべて電子で占有されていることになり、パウリの排他律から双極子遷移が生じないと考えられる。この矛盾を説明するべく、エッジピークが生じる起源について分子軌道法を用いて明らかにし、エッジピーク強度と物理的、化学的な指標を用いて説明することを試みた。その結果、エッジピークの起源は、Ag 周りの局所構造が T_d や O_h といった高い対称性のものを除いて、 $4d$ 軌道と $5s$ 軌道との混成によって $4d$ 軌道に非占有の電子状態が形成されることが原因である事が判明した。この $4d$ - $5s$ 混成軌道の空の成分は、本来 $5s$ 軌道から生じるものであるため、形式的には、 $2p_{3/2}$ 軌道から $5s$ 軌道

への遷移と帰属すべきである。また、この考察から Ag のエッジピーク強度は、配位子の共有結合性が強いものほど強くなることが導かれる。配位子がもつ共有結合性の指標である酸化二量電位とエッジピーク強度には強い相関がある事がこれを裏付けた。

第 3 章においては、第 2 章で用いた手法である Ag の L_3 吸収端 XAFS スペクトルや K 吸収端 EXAFS(広域 X 線吸収微細構造)を用いて、電荷移動錯体 $Ag(DM)_2$ の伝導変化の性質の起源を明らかにした。 $Ag(DM)_2$ は Ag と DM 分子からなる導電性を有する分子性固体で、UV 照射によって一次元の金属伝導性から半導体や絶縁体へ不可逆変化する材料である。この電気伝導性の変化については、 $Ag(DM)_2$ 中の Ag イオンの酸化還元で説明されていた。Ag イオンが光によって還元されることでキャリアが消失し、半導体や絶縁体へ変化するというものである。しかし、 L_3 吸収端 XAFS スペクトル測定の結果、半導体および絶縁体の光生成物は両者ともに、バルクはもとより表面においても Ag イオンは還元されていないことが判明した。一方、K 吸収端 EXAFS の結果から、半導体では DM 分子と Ag イオンの結合距離が一部短くなっていることが明らかになった。この結果から、新しい伝導変化のメカニズムを提案した。すなわち、UV 照射によって構造が一部変化し、新しい相が形成される。そして、その新しい相と元々の構造との境界で DM 分子の π 軌道の重なりが小さくなる。その結果、その境界が 1 次元電気伝導の活性化障壁となることで伝導性が半導体的な挙動が発現する、というメカニズムである。また、絶縁体についても、新しい伝導変化のメカニズムを提案した。すなわち、DM 分子の構造がアモルファス化することで、1 次元の伝導経路が消失したために絶縁化する、というメカニズムである。

第 4 章においては、表面顕微手法の一つである EXPEEM の最適化を行い、現状での空間分解能およびエネルギー分解能について議論した。EXPEEM は、実験室において高輝度の Alk α 線を試料へ照射し、そこから放出される光電子を使って結像を行う顕微鏡である。元素固有のエネルギーをもつ内殻の光電子を使って結像することで、表面の組成分布を拡大像として得る事ができる。光電子のエネルギーを選別するために独自に開発した多極子の Wien Filter(WF) と呼ばれるエネルギー分析器が備わっているが、WF 型のアナライザーと実験室系の X 線を使って内殻光電子選別像を報告した例は無かった。そこで、私は Si 基板上に Au と Cu の $50 \mu m$ 四方のアイランドパターンが描かれた試料を用いて、Au の 4f および $Cu2p_{3/2}$ 光電子で結像を行った。その結果、空間分解能はおおよそ $10 \mu m$ であることが分かった。また、エネルギー分解能では、パスエネルギーが 100eV において約 2eV であり、一般的なエネルギー分析器の半球型アナライザーの 4eV よりも高い性能が得られることが分かり、WF の有用性を証明することができた。

第 5 章においては、新規水素化脱硫触媒の Ni_2P 単結晶を用い、その (0001) 表面をモデル触媒として水素と表面の相互作用を、4 章で開発した EXPEEM および昇温脱離法 (TPD) で明らかにした。TPD は試料に予め吸着させておいた気体を一定速度で昇温させて脱離させ、その脱離による圧力変化カーブから気体の吸着様式や脱離エネルギーなどが求まる手法である。実験の結果、467K 付近に水素由来の脱離ピークが観測され、更に曝露量を約 400L 以上にすると、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下で PD_3 の脱離が観測されることが分かった。脱離の活性化エネルギーは低被覆量で $192 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ 、高被覆量で $148 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ であり、Ni(111) 表面での水素における吸着エネルギー ($66\text{-}96 \text{ kJ/mol}$) よりも安定して吸着することが判明した。 Ni_2P の表面 Ni 原子が水素吸着サイトであるが、表面に存在する P の効果により水素吸着が安定化されることで高い触媒機能が発現するものと考えられる。

第 6 章では、本論文を総括した。

以上要するに、私は博士課程において、量子ビームをプローブとして $Ag(DM)_2$ の伝導変化メカニズムの解明並びに、水素化脱硫触媒 $Ni_2P(0001)$ 表面の水素吸着特性の解明を通して、バルクから表面まで分析範囲を横断した研究を行い、それぞれの機能発現のメカニズムを解明してきた。この研究の成果は、今後の応用研究に有用な情報を与えることが期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 朝 倉 清 高
副 査 教 授 鬼 柳 善 明
副 査 教 授 古 坂 道 弘
副 査 准教授 内 藤 俊 雄 (理学研究院)

学位論文題名

A Study for Revealing the Origins of the Properties of Advanced Functional Materials Using Quantum Beams

(量子ビームを用いた機能性材料の特性起源の解明に関する研究)

X線等の光子や電子、中性子といった量子力学的挙動を有する粒子束である量子ビームは、物質の構造、電子状態、磁気状態、化学状態等を明らかにすることが可能なプローブであり、材料科学、生命科学、環境、エネルギー工学といった広範な研究領域で使用されている。現在では量子ビームをプローブとした物質のナノレベル構造や機能の解明が可能となっている。一方で、ナノ領域の構造解明には、電子顕微鏡が有力な手法となっているが、サンプルダメージを与え、有機機能材料や表面の吸着種研究には、あまり向いていない。そこで、著者は放射光 X 線や光放出電子線等の新しい、サンプルダメージの少ない量子ビーム解析手法を開発し、新規材料の機能発現メカニズムや触媒反応機構の解明を行った。本論文では、機能性材料の $\text{Ag}(\text{DM})_2$ が示す、紫外線によって電気伝導が変化する性質の起源について放射光 XAFS(X 線吸収微細構造)を用いて明らかにした。また、試料から放出される光電子により表面組成分布を観察できる顕微鏡である EXPEEM(エネルギー選別型光電子放出顕微鏡)の最適化を行い、性能評価を行ったうえ、それを用いて新規水素化脱硫触媒である Ni_2P 単結晶表面の水素吸着特性を調べ、その活性発現のメカニズムを明らかにした。

第 1 章序論において、バルクと表面のそれぞれについて量子ビームを用いた分析手法について述べている。バルク分析の手法として、ここでは放射光用いた種々の分析手法を俯瞰し、特に XAFS に関して詳述した。また、電子線や紫外線といった量子ビームをプローブとした表面分析方法について言及し、こうした手法がサンプルダメージを受けやすい物質に最適であることを述べている。

第 2 章においては、種々の Ag 化合物の XAFS スペクトルを取得し、 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ 分析の前段階として、吸収端近傍のエッジピークの起源について明らかにして、Ag の XAFS スペクトルの新解析法を提案した。Ag の L_3 吸収端の XAFS スペクトルは、Ag の価数が I 価の多くの化合物において、吸収端付近に Ag の内殻である $2p_{3/2}$ 軌道から 4d 軌道への双極子遷移に起因するエッジピークが観察される。しかし、Ag 原子単独での電子配置は $(\text{Kr})^{36}4d^{10}5s^1$ であり、形式的に考えると Ag が I 価の化合物では、4d 軌道はすべて電子で占有されていることになり、パウリの排他律から双極子遷移が生じないと考えられる。この矛盾を説明するべく、エッジピークが生じる起源について分子軌道法を用いて明らかにし、エッジピーク強度と物理的、化学的な指標を用いて説明すること

を試みた。その結果、エッジピークの起源は、Ag 周りの局所構造が T_d や O_h といった高い対称性のものを除いて、4d 軌道と 5s 軌道との混成によって 4d 軌道に非占有の電子状態が形成されることが原因である事が判明した。この 4d-5s 混成軌道の空の成分は、本来 5s 軌道から生じるものであるので、形式的には、 $2p_{3/2}$ 軌道から 5s 軌道への遷移と帰属すべきである。また、この考察から Ag のエッジピーク強度は、配位子の共有結合性が強いものほど強くなる事が導かれる。配位子がもつ共有結合性の指標である酸化二量電位とエッジピーク強度には強い相関がある事がこれを裏付けた。

第 3 章においては、第 2 章で用いた手法である Ag の L_3 吸収端 XAFS スペクトルや K 吸収端 EXAFS(広域 X 線吸収微細構造)を用いて、電荷移動錯体 $Ag(DM)_2$ の伝導変化の性質の起源を明らかにした。 $Ag(DM)_2$ は Ag と DM 分子からなる導電性を有する分子性固体で、UV 照射によって一次元の金属伝導性から半導体や絶縁体へ不可逆変化する材料である。この電気伝導性の変化については、 $Ag(DM)_2$ 中の Ag イオンの酸化還元で説明されていた。Ag イオンが光によって還元されることでキャリアが消失し、半導体や絶縁体へ変化するというものである。しかし、 L_3 吸収端 XAFS スペクトル測定の結果、半導体および絶縁体の光生成物は両者ともに、バルクはもとより表面においても Ag イオンは還元されていないことが判明した。一方、K 吸収端 EXAFS の結果から、半導体では DM 分子と Ag イオンの結合距離が一部短くなっていることが明らかになった。この結果から、新しい伝導変化のメカニズムを提案した。すなわち、UV 照射によって構造が一部変化し、新しい相が形成される。そして、その新しい相と元々の構造との境界で DM 分子の π 軌道の重なりが小さくなる。その結果、その境界が 1 次元電気伝導の活性化障壁となることで伝導性が半導体的な挙動が発現する、というメカニズムである。また、絶縁体についても、新しい伝導変化のメカニズムを提案した。すなわち、DM 分子の構造がアモルファス化することで、1 次元の伝導経路が消失したために絶縁化する、というメカニズムである。

第 4 章においては、表面顕微手法の一つである EXPEEM の最適化を行い、現状での空間分解能およびエネルギー分解能について議論した。EXPEEM は、実験室において高輝度の Alk α 線を試料へ照射し、そこから放出される光電子を使って結像を行う顕微鏡である。元素固有のエネルギーをもつ内殻の光電子を使って結像することで、表面の組成分布を拡大像として得る事ができる。光電子のエネルギーを選別するために独自に開発した多極子の Wien Filter(WF) と呼ばれるエネルギー分析器が備わっているが、WF 型のアナライザーと実験室系の X 線を使って内殻光電子選別像を報告した例は無かった。そこで、著者は Si 基板上に Au と Cu の $50 \mu m$ 四方のアイランドパターンが描かれた試料を用いて、Au の 4f および $Cu2p_{3/2}$ 光電子で結像を行った。その結果、空間分解能はおおよそ $10 \mu m$ であることが分かった。また、エネルギー分解能では、パスエネルギーが 100eV において約 2eV であり、一般的なエネルギー分析器の半球型アナライザーの 4eV よりも高い性能が得られることが分かり、WF の有用性を証明することができた。

第 5 章においては、新規水素化脱硫触媒の Ni_2P 単結晶を用い、その (0001) 表面をモデル触媒として水素と表面の相互作用を、4 章で開発した EXPEEM および昇温脱離法 (TPD) で明らかにした。TPD は試料に予め吸着させておいた気体を一定速度で昇温させて脱離させ、その脱離による圧力変化カーブから気体の吸着様式や脱離エネルギーなどが求まる手法である。実験の結果、467K 付近に水素由来の脱離ピークが観測され、更に曝露量を約 400L 以上にすると、120 °C 以下で PD_3 の脱離が観測されることが分かった。脱離の活性化エネルギーは低被覆量で $192 \pm 7 kJ/mol$ であり、Ni(111) 表面での水素の脱離エネルギー ($66-96 kJ/mol$) よりも大きいことが判明した。 Ni_2P の表面 Ni 原子が水素吸着サイトであるが、表面に存在する P の水素吸着に対する効果が高い触媒機能を発現する原因であると結論した。

第 6 章では、本論文を総括した。

以上要するに、著者は博士課程において、自ら開発した量子ビーム解析手法を用いて、ダメージを受けやすいバルク有機伝導体や表面吸着系への量子ビームの適用可能性を広げ、量子ビーム科学の

進歩に大いに貢献した。よって、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。