

博士論文審査報告書

論文題目：交差分子線法によるIVA族原子酸化反応ダイナミクスの解明

申請者：山城 亮

1. 論文内容の要旨

半導体として重要なIVA族原子の酸化反応については、これまで反応速度論的な研究が行われてきた。申請者は、IVA族の中でケイ素およびゲルマニウム原子について、酸素分子との気相酸化反応のダイナミクスを明らかにするために、交差分子線レーザー誘起ケイ光法を用いた詳細な測定を行った。

両原子ともに基底状態は三重項状態で、三重項状態の酸素分子との反応では、一重項、三重項、五重項のポテンシャルエネルギー面が関与することが期待される。特に、 SiO_2 、 GeO_2 ともに一重項状態は安定な化学種なので、一重項ポテンシャル面には中間体領域に深い井戸があることが予測される。一方、生成物は三重項状態が最もエネルギーが低く、特にゲルマニウム原子では、反応物の基底状態にとって、一重項生成物は吸熱反応となっている。申請者は、このような反応系について、単一衝突条件が保証される交差分子線法を用いて、生成物の内部状態分布を決定し、反応機構について考察を行った。

ケイ素の反応では、一方の生成物 SiO をレーザー誘起ケイ光法によって観測し、その振動回転状態分布を決定した。決定された振動状態分布は、 $v=4$ 付近にピークを持つもので、既に理論研究者によって予測されている、一重項ポテンシャル面上を進行した場合の分布とよく一致をしていた。これから、申請者は、ケイ素の反応では主要な反応経路は一重項ポテンシャル面を進む、引き抜き反応であると結論している。同時に、 $v=8$ 以上の生成物も生成していることが明らかになった。これはエネルギーの高い一重項の生成物ではなく、電子基底状態である三重項の生成物も生成していること、つまり、三重項ポテンシャル面も反応に関与していることを示している。

申請者は、直接三重項生成物である基底状態酸素原子を、真空紫外光によるレーザー誘起ケイ光法によって観測を試み、確かに三重項生成物が生じていること、そのスピン軌道状態分布には統計的な重みとのずれがあることを見いだした。これらの結果から、三重項のポテンシャルエネルギー面を進む反応系の一部が、一重項生成物を生成している可能性を提案している。

ゲルマニウム原子の反応では、二つの衝突エネルギーにおける観測を行っている。これは、低い衝突エネルギーでは三重項生成物のみが可能であるが、衝突エネルギーを上げることによって、一重項生成物も可能になるためである。申請者の得た結果は、低い衝突エネルギーでは、生成物 GeO の振動回転状態分布は、エネルギー分配が完全に統計的な重みだけで決まると考えたモデルと一致しているものであった。つまり、この反応は寿命の長い中間体を経るものであると結論している。一方、衝突エネルギー

一を上げると、低い衝突エネルギーの時に見られた分布の他に、低い回転状態に多くの分布を持つものが観測され、その成分を取り出すと振動分布としても統計的な重みから想定したモデルとは異なっていた。これから、申請者は一重項生成物がエネルギー的に可能となると、より寿命の短い中間体を経る反応が起こるようになると推測している。

更に、申請者はケイ素、ゲルマニウムの結果を、炭素、スズなどこれまで報告されている他のIVA族原子の反応に関する結果と比較・総合し、反応の発熱量と主要な反応機構の間に相関があることを見いだしている。

2. 論文審査結果

本論文の意義は、これまで、反応速度しか報告されていないIVA族原子の酸化反応を、交差分子線レーザー誘起ケイ光法という汎用性の高い手法で観測を行い、その反応ダイナミクスを解明したことにある。

ケイ素の酸化反応では、SiO および電子基底状態の O 原子という 2 つの反応生成物をそれぞれ観測し、一重項および三重項の両方の生成物が生成していることを直接明らかにした。また、反応が寿命の短い中間体を経て進むこと、両生成物へ至る一重項・三重項のポテンシャルエネルギー面が反応の出口付近で相互作用していることなども初めて示した。

また、ゲルマニウムの酸化反応では、衝突エネルギーを選択して、基底状態である三重項生成物のみが生成できる条件で観測を行い、反応が寿命の長い中間体を生成していることを明らかにした。更に、衝突エネルギーが一重項生成物を生成するのに十分なエネルギーに達すると、より寿命の短い中間体を経る直接機構に近い反応経路が現れることも示した。

これらの成果は、他のIVA族原子の反応に関する知見と総合して、その酸化反応を解明する端緒になるものと期待される。また、スピン多重度の異なる複数のポテンシャルエネルギー面が関与する反応系の例として、ポテンシャルエネルギー面の相互作用の実態を明らかにする基本的な情報を与えるものである。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成 22 年 1 月 28 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。

主査： 本 間 健 二
副査： 馬 越 健 次
： 高 木 芳 弘
： 鳥 海 幸 四 郎
： 下 條 竜 夫
： 笠 井 俊 夫

(大阪大学大学院理学研究科、教授)