

# 学位論文の要約

題目 金属表面における一酸化窒素の吸着状態と磁性

氏名 越田 裕之

## 序論

一酸化窒素 (NO) は光化学スモッグや酸性雨など、大気汚染の原因物質であるため、NO を無害化する固体触媒の開発が古くからおこなわれている。NO はその最外殻軌道である  $2\pi^*$  軌道に一つの不対電子を有している。化学的観点から見ると、NO はその不対電子に起因した高い反応性を示し、前述した不均一系触媒との関連から、表面における NO の構造や反応が盛んに研究されている。物理的観点から見ると、NO はその不対電子に起因する常磁性を示し、その物性自体にも興味を持たれる。

走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) は金属探針 (tip) と表面とのあいだに流れるトンネル電流を、探針を二次元的にスキャンしながら測定することで、表面を可視化する技法である。トンネル電流による可視化の空間分解能は pm 領域に達しており、STM を用いることで個々の原子や分子を可視化したり、一分子の局所状態密度 (LDOS) や局在スピン、振動スペクトルなどを計測したりすることができる。前述したように、NO は開核軌道に不対電子を有しているため、表面における振る舞いは複雑であるが、局所構造を観察できる STM はその研究に適している。

本研究では主に STM を用いて、Cu(111) 表面、Au(110)-(1×2) 再構成表面における NO の吸着状態と磁気的性質を調べた。

## 実験手法

実験はすべて超高真空環境 ( $10^{-8}$  Pa 以下) でおこなった。STM は定電流モードで測定し、トンネル分光 (STS) はロックイン検出法を用いた。測定温度はおもに 4.5–6 K であった。加えてマクロな振動分光法として、電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた。電子線のエネルギーは 3.5–4.0 eV、測定温度は 100 K であった。

## Cu(111) 表面における NO 三量体の形成

先行研究において、NO は Cu(111) 表面において三量体 (NO)<sub>3</sub> を自然発生的に形成することが示唆されていた。筆者は EELS を用いて、この (NO)<sub>3</sub> の形成を振動分光的に証明した。二種類の NO 同位体、<sup>16</sup>N と <sup>18</sup>N を同時に表面に吸着させ、高分解能で N-O 伸縮振動 ( $\nu(\text{N-O})$ ) を測定すると、 $\nu(\text{N-O})$  が 4 つの成分からなっていることが明らかになった。これは 2 種類の同位体から 4 種類の三量体が形成されたことに対応し、三量体の形成を振動分光的に証明したことになる。また、NO 分子間の動的な双極子-双極子相互作用を考慮したモデル計算を行い、 $\nu(\text{N-O})$  エネルギーがモデルとよく一致

することを示し、分子間のカップリング定数を定量した。

加えて (NO)<sub>3</sub> の低エネルギー振動の同位体依存性を測定し、その帰属とピーク強度から、NO が C<sub>3v</sub> 対称性を有していること、NO の分子軸が表面に対し傾いていることなどを提唱した。以上の結果によって、基板を介した NO-NO 共有結合による NO 三量体の形成が裏付けられた。

## Cu(111) 表面に NO と共吸着した水分子の影響

水分子は実際の触媒反応環境である大気中にありふれており、したがって、水吸着による NO の構造や反応性の変化を知ることは重要である。筆者は 80 K の Cu(111) 表面において、水分子は前述の (NO)<sub>3</sub> を壊し、NO と引力的に相互作用することで、水-NO 複合体を形成することを見出した。STM マニピュレーションと、補助的に行った AFM 観察によって、水-NO 複合体の最小要素は 4 つの NO と 3 つの水分子からなることを明らかにし、その内部構造を明らかにした。また EELS による振動スペクトルから、水分子は N-O 結合を弱める作用をしていることも明らかになった。これらの結果から、水-NO 複合体の形成機構として、静電相互作用、すなわち、負に帯電した NO が水分子の水素原子を受け取ることで安定化している (NO<sup>δ-</sup>...<sup>δ+</sup>H-OH) ことを提唱した。また、その静電相互作用を増大するために、NO の 2π\* 軌道 (反結合性軌道) に表面から電子が供与され、その結果 N-O 結合が弱められていることを提唱した。

以上の結果は、気相では極めて弱い水-NO 間の静電相互作用が、表面吸着系では NO-NO 共有結合を切断するほどに強大になることを表しており、触媒反応環境下における共吸着分子の重要性を明らかにした。

## Au(110)-(1×2) 表面における NO の吸着状態と磁性

NO は 2π\* 軌道に不対電子を有しているため、本来は常磁性を示す。しかし、吸着すると多くの場合、表面電子系との混成や鏡映力によって、そのスピン偏極は失われる。筆者は Au(110)-(1×2) 再構成表面における NO の磁気的性質を STM と STS で調べ、吸着状態によっては NO のスピン偏極が維持されていることを明らかにした。

STM 観察から、NO は表面に 3 種類の吸着状態で存在することが明らかになった。STS (dI/dV) 測定によって、オントップ種 (2 種類) において、0 mV を中心とした共鳴構造を観測した。スペクトルの温度依存性から、この構造を NO の局在スピンと伝導電子間との反強磁性的相互作用による近藤共鳴 (T<sub>K</sub> = 114 K) に帰属した。すなわち、オントップに吸着した NO には磁気モーメントが生きていることがわかった。一方、ブリッジ種 (1 種類) は表面との相互作用が強いため磁気モーメントを失っており、近藤共鳴は観測されない。以上の結果は、相補的に行った DFT 計算とも一致をみた。加えて、オントップ種は近藤共鳴と分子振動とが結合していることも明らかになった。その空間分布と非弾性散乱の傾向則から、振動モードを推定した。

また二種類のオントップ種で観測された近藤共鳴は形状が異なっていた (ピーク, ディップ)。DFT 計算の結果を考察し、その違いは NO の 2π\* 軌道の自由度、すなわち分子周囲の環境の摂動によって、近藤共鳴を担う軌道がスイッチすることに起因すると提案した。以上の結果は、同じ表面でも吸着状態によって NO のスピン状態が容易に変化するを初めて提示したものである。