

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	越田 裕之
論文題目	金属表面における一酸化窒素の吸着状態と磁性		
(論文内容の要旨)			
<p>一酸化窒素 (NO) はその最外殻軌道である<math>2\pi^*</math>軌道に一つの不対電子を有している分子である。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、NOを無害化する不均一触媒との関連から、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。</p> <p>走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM)は金属探針と表面とのあいだに流れるトンネル電流を、探針を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。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、振動スペクトルを計測したりできる (トンネル分光, STS)。本研究ではおもに、STMと表面振動分光法の電子エネルギー損失分光 (EELS)を用いて、(1) Cu(111)表面、(2) Au(110)-(1x2)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。</p> <p>(1) 筆者は80 KのCu(111)表面において、水分子は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いだした。STMによる分子操作と、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、負に帯電したNOが水分子の水素原子を受け取ることによる静電相互作用 (<math>\text{NO}^- \cdots \text{H}-\text{OH}</math>)を提唱した。この静電相互作用を増大するために、NOの<math>2\pi^*</math>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。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、表面吸着系では複合体を形成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示唆している。</p> <p>(2) 筆者はAu(110)-(1x2)再構成表面におけるNOの磁気的性質をSTMとSTSを用いて調査した。まず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 (<math>dI/dV</math>)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の局在スピンの伝導電子間との反強磁性相互作用による近藤共鳴 (<math>T_K = 114</math> 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残存し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に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、オントップ種において近藤共鳴と分子振動との結合を観測し、その空間分布と非弾性散乱の傾向則を用いて、振動モードを推定した。</p> <p>また、二種類のオントップ種で観測された近藤共鳴は、その形状が異なっていた (ピーク, ディップ)。理論計算の結果を考察し、その違いはNOの<math>2\pi^*</math>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切り替わ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実験と理論の両面から初めて提示したものである。</p>			

( 論文審査の結果の要旨 )

一酸化窒素は単純な2原子分子であり、表面科学の分野において古くから研究されてきた分子の一つである。しかし、不対電子の存在に起因して金属表面における反応は複雑であり、様々な吸着状態が観測されている。このような不均一な吸着状態やその反応を理解するためには局所的な実験手法が必要である。そこで申請者は走査トンネル顕微鏡(STM)を主に用いて、単分子レベルでNOの吸着状態を調べた。

金属表面におけるNOの反応は、排気ガスに含まれる窒素酸化物の還元と関連しており、その反応機構を理解するために吸着状態を原子レベルで調べた。Cu(111)表面においてNO単独では3量体を形成することが知られており、NO分子間に共有結合が形成され安定化する。一方、NOに加えて水分子が共吸着すると、NO間の共有結合が切断し、新たにNOが4分子と水が3分子から構成される水素結合の複合体が形成されることを明らかにした。気相ではNOと水分子の間には強い相互作用は生じないが、金属表面では静電的な相互作用が働くことで、表面上に特有の引力が発生すると提案した。さらに振動分光からNOと水分子の相互作用によってN-O結合が弱められていることを明らかにし、触媒反応における水分子の役割について提案した。このような複合体構造はCu(111)表面に特有であり、NOの反応性や吸着構造が表面の構造にも強く依存することを明確に示した。

NOの不対電子が金属表面の電子状態と混成することで、一般にNOの磁性は金属表面上で消失するものと考えられている。一方、金属表面上でNOの磁性が保持されると、NOのスピンに関連した特異な伝導現象が観測される可能性がある。申請者はAu(110)基板においてNOを介した単分子伝導を調べることで、スピンに由来する近藤効果を観測し、ブリッジサイトに吸着したNOの磁性は消失するが、オントップサイトに吸着したNOの磁性は保持されることを見出した。さらに同じオントップサイトのNOでも分子間相互作用によって磁性に関与する $2\pi^*$ 軌道が入れ替わることを示し、分子磁性が局所的な表面構造や環境に依存することを明らかにした。磁性分子と金属表面の相互作用に関するこのような知見は、磁性分子と電極の界面を扱うスピントロニクスに関連して非常に重要である。

以上のように、申請者は金属表面における一酸化窒素の吸着状態を、化学と物理の両側面から単分子レベルで精密に調べ、それぞれ重要な知見を得た。一酸化窒素は環境問題、生体内における神経伝達物質、常磁性、など幅広い分野において研究対象とされている。その反応や物性の精密評価は重要であり、本論文はその基礎を築いたものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年1月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降