

## 論文内容の要旨

**論文題目: Adsorption states and diffusion processes of NO molecules on the Pt(997) surface (Pt(997)表面における NO 分子の吸着状態と拡散過程)**

**氏名 塚原 規志**

### 1. 序論

遷移金属表面上での NO 分子の吸着状態・化学反応は、3 元触媒における、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の還元反応の基礎課程として盛んに研究がなされてきた。その中で近年注目される吸着系として、Pt(111)ステップ表面上での NO 分子の吸着状態が挙げられる。表面欠陥は、その表面での化学反応や表面拡散などに非常に大きな影響を与える。よって、本研究で注目した、Pt(997)ステップ表面上での NO 分子の吸着状態・拡散に関する研究・情報はその基礎的な観点からのみならず、工業面、環境面などから見ても重要であることは明らかである。

Pt(111)表面での NO の吸着状態の解明が、ここ数年でやっと解明されたという背景から、Pt(111)ステップ表面での研究は、注目されてはいたが、その研究報告例が極端に少ないのが現状である。特に、Pt 単原子ステップでの NO 分子の吸着サイトは、実験的には証明されていないのが現状である。

そこで、本研究ではまずこの Pt ステップ表面に吸着した NO 分子の吸着状態の解明を1番目の目的として実験を行った。赤外反射吸収分光(IRAS)、走査トンネル顕微鏡(STM)という、表面吸着分子の観察に非常に強力な手法を相補的に用いることにより詳細な解析を行うことができた。また本研究では、吸着状態の解明の後、NO の表面拡散に注目し、研究を行った。原子スケールにおいて、拡散は吸着サイト間の確率的なランダムウォークと考えることができる。NO 単分子の表面拡散、つまり吸着サイト間ホッピングに関する研究は、これまで例がほとんどない。そこで本研究では、この Pt(997)表面における NO 分子のサイト間ホッピングについて研究を行った。様々な基板温度での測定に加え、時間分解の IRAS 測定により、NO 分子の吸着サイト間ホッピングを観察し、簡単なモデルでそれを解析した。

## 2. 実験

本研究では、1つのサンプル表面に対し、同位置で IRAS、STM 測定を行える本研究室オリジナルの実験装置を用いた。三重の熱シールドにより、サンプルは液体 He で約 6 K まで冷却可能である。

実験はすべて  $1.0 \times 10^{-10}$  Torr 以下の超高真空中で行った。基板は Pt(997)を用いた。これは Pt(111)単結晶表面を、表面垂直方向から約  $6.5^\circ$  傾いた面であり、[112]方向に約 20.1 Å 周期の単原子ステップを持つ (Fig. 1)。表面は、超高真空中での Ne イオンスパッタとアニールを繰り返すことによって清浄化を行った。さらに、 $2 \times 10^{-7}$  Torr の酸素雰囲気下でのアニールをおこない、表面の不純物を除いた。清浄表面の確認は、低速電子線回折(LEED)と STM、そして IRAS での吸着 CO 分子の振動ピークの形状で行った。

## 3. 結果・考察

—Pt(997)ステップ表面における NO 分子の吸着状態—

図 1 に、90 K において、Pt(997)表面に NO 分子を吸着させたときの様々な被覆率での IRAS スペクトルを示した。低被覆率領域 (図 1(a)) では、 $1484 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1630 \text{ cm}^{-1}$  にそれぞれピークが観測された。被覆率を上げていくと (Fig. 1(b)), さらに  $1700 \text{ cm}^{-1}$  にも新たなピークが現れ、 $1484 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1630 \text{ cm}^{-1}$  のピーク位置は高振動数側へのシフトが見られた。さらに被覆率を上げると (図 1(c), (d)),  $1700 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の増加、 $1484 \text{ cm}^{-1}$  と  $1630 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の減少が見られた。また、 $1615 \text{ cm}^{-1}$  にもピークが現れた。最後に飽和被覆率では (図 1(e)),  $1504 \text{ cm}^{-1}$  に新たなピークが現れた。

過去の Pt(111)表面に吸着した NO 分子の実験に関する報告[1,2,3]から、 $1484 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1700 \text{ cm}^{-1}$  に現れたピークは、テラスの fcc-ホローサイト、オントップサイトに吸着した NO 分子の N-O 伸縮振動モードと帰属できる。一方、 $1630 \text{ cm}^{-1}$  のピークは、Pt(111)表面でのこれまでの報告にはない。また、過去の Pt(211)、Pt(533)表面での NO 吸着状態の研究[4,5]では、 $1620 \text{ cm}^{-1}$  にピークが観測され、これはステップのブリッジサイトに吸着した NO 分子の伸縮振動モードであると帰属されている。今回の  $1630 \text{ cm}^{-1}$ 、及び Fig. 1(d)などで見られる  $1615 \text{ cm}^{-1}$  のピークも近い振動数を持つので、ステップのブリッジサイトの NO 分子に由来するものと考えられる。しかし、この IRAS ピークからは、テラスの fcc-ホローサイト、オントップサイト以外の吸着サイトに NO 分子が吸着していることがわかって、その吸着サイトを特定することはできない。今回はこれを STM で直接観察することで吸着サイトを決定した。

図 2 は、基板温度 86 K で NO 分子が吸着した Pt(997)の STM 像である。この STM 像は、図 1 の IRAS スペクトルの (b) にそれぞれ対応する被覆率である。NO 分子はこの測定条件では輝点として見えていることがわかる。図 2(a)で、ステップに1種類、テラスに2種類の輝点が見られた。過去の Pt(111)上の NO 分子の

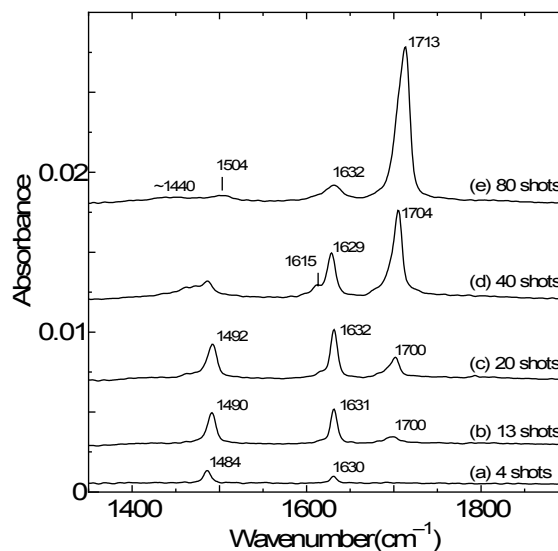


Fig. 1 : NO 分子を Pt(997)表面に吸着させたときの IRAS スペクトル。(基板温度 90 K、分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$ 、500 回積算)

STM 像[1]と、図 1(b)ではテラスにオントップ種が見え始めた状態であることから、テラスでより明るく見える輝点(少数)がオントップの NO 分子、それと比較して暗く見える輝点がホローの NO 分子である。これらは  $p(2 \times 2)$  構造を形成している。

テラスの輝点のサイトがわかれば、それを基準としてステップの吸着種の吸着サイトを直接特定することができる。図 2(b)は、図 2(a)の白の長方形部分を拡大した像である。ここに図のようにレジストリを重ねてみると、ステップにある輝点が、ブリッジサイトに位置していることがわかる。

また、ステップ吸着種の近傍のテラスには、ホロー吸着種や、オントップ吸着種が存在することがあり、これらの影響で、図 1(d)などで見られる  $1615 \text{ cm}^{-1}$  のピークが現れると考えられる。

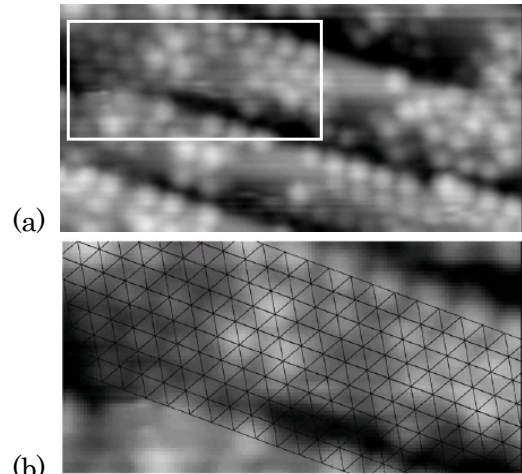


図 2: NO 分子が吸着した Pt(997)表面の STM 像。(86 K、 $V_s = -0.1 \text{ V}$ 、 $I_t = 0.2 \text{ nA}$   $100 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ 、(a)0.2 ML、(b) (a)の一部の拡大像。レジストリの交点は基盤の Pt 原子に対応する。

#### —Pt(997)表面における NO 分子の表面拡散過程—

図 3 は、基板温度を 76 K に固定させて測定した時間分解スペクトルである。これを見ると、オントップ吸着種が減少し、他のサイトの吸着種が増加している。この強度変化は、オントップ吸着種が、最近接ホロー、またはステップへホッピングしていることで説明される。強度変化から、被覆率変化に変換することで、図 4 が得られた。これを 1 次の反応速度論を基に解析し、速度定数を見積もった。ここから、そのホッピングのパラメータを決めることができる。同様の実験を 70 K から 77 K までで行い、それぞれを図 4 のようにアレニウスプロットに乗せる。これより、オントップからのホッピングの活性化エネルギーを  $200 \text{ meV}$ 、前指数因子を  $2 \times 10^{11}$  と見積もることができた。オントップからの行き先は、約 9 割がホローへ、残りがステップへ行く。これ

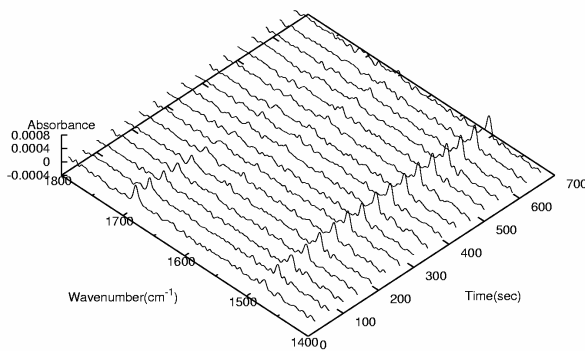


図 3 : 0.02 ML の NO 分子の吸着した Pt(997)表面の時間分解 IRAS スペクトル。(76K)

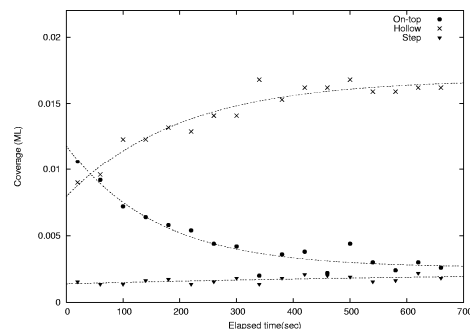


図 4: 図 3 の強度変化から見積もったそれぞれの吸着種の被覆率変化(点)と、反応速度論とのフィッティング曲線(線)。

は、Pt(997)のテラスが、Pt 原子列が 9 列並んでいるということに由来していると思われる。つまり、テラスの中央のオントップ吸着種は最近接のホローへ、テラスの端のオントップ吸着種はステップへそれぞれ移動するのではないかと考えられる。

さらに、100K から 110K では、テラスのホロー吸着種が、ステップへホッピングにより移動する様子も IRAS によって観測された。図 5 は、105K における IRAS スペクトルの時間変化である。これも、上述のサイト間ホッピングであると思われるが、テラス上で NO 分子がホロー-ホロー間のホッピングを繰り返し、ステップの隣に来た後、ステップへ移動する、というモデルで説明され、単純な 1 次の反応速度論では説明ができない。本研究ではこれを動的モンテカルロ法によるシミュレーションによって解析を行っている。吸着分子間相互作用を考慮し、詳細な解析がこのシミュレーションでは可能である。詳細は論文で議論していく。

#### 4. まとめ

本研究では、IRAS と STM という、相補的に表面の情報を得られる手法を組み合わせた装置を使うことで、Pt(997)ステップ表面上の NO 分子の吸着状態を詳細に調べることができた。また、複数の吸着サイトの存在から、それらのサイト間ホッピングの様子を、IRAS のピーク強度変化として観測することに成功した。そして、これらの解析により、単一 NO 分子のホッピングの活性化エネルギー・前指数因子を見積もることに成功した。

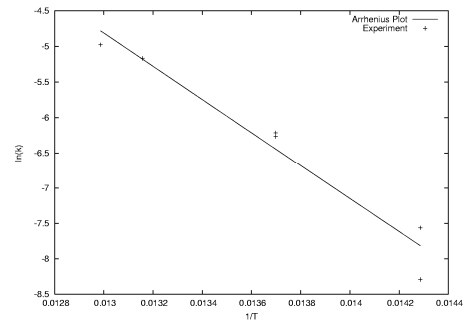


図 5: 70K から 77K までの時間分解測定からのアレニウスプロット。

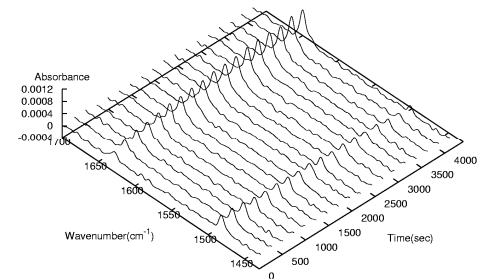


図 6: 0.02 ML の NO 分子の吸着した Pt(997) 表面の時間分解 IRAS スペクトル。(105K)

#### [参考文献]

- [1] M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano, K. Miyake, H. Shigekawa, H. Kato, H. Okuyama, M. Kawai, Surf. Sci. 454 (2000) 101.
- [2] M. Matsumoto, N. Tatsumi, K. Fukutani, T. Okano, Surf. Sci. 513 (2002) 485.
- [3] H. Aizawa, Y. Morikawa, S. Tsuneyuki, K. Fukutani, T. Ohno, Surf. Sci. 514 (2002) 394.
- [4] R.J. Mukerji, A.S. Bolina, W.A. Brown, J. Chem. Phys. 119 (2003) 10844, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 289.
- [5] E.H.G. Backus, A. Eichler, M.L. Grecea, A.W. Kleyn, M. Bonn, J. Chem. Phys. 121 (2004) 7946.