

遷移金属表面上における水分子の単分子観察

(東大新領域*、理研**、学習院大理***)

本林健太^{*,**}、松本周子^{**,***}、金有洙^{**}、川合真紀^{*,**}

【背景】

遷移金属の最密表面は、格子定数が氷の結晶相の格子定数とほぼ一致するため、吸着させた水分子の第一層目が特徴的な構造をとるとして歴史的にも大きな注目を集めてきた。しかし、表面科学の初期の頃から研究が続けられているにもかかわらず、その構造については未だ明らかにされていない部分が多い。また一方、より低い吸着量において出現する構造も重要で、特に我々が興味を持っているのは孤立吸着した単一水分子である。これまで不足してきた、分子間の水素結合と金属 - 水分子結合、それぞれの寄与を互いに切り離しての考察ができるからである。また一方で、電極反応や触媒反応を考える際に重要となってくる水分子の拡散現象についても、これまでわずかしが得られていない分子レベルでの知見を探ることができる。

従来の低吸着量における研究は、赤外吸収分光法や電子エネルギー損失分光法などを用いて行われてきたが、実際に表面上で水分子がどのような大きさのクラスターを形成しているかなどについての情報は不足していた。そのため、振動スペクトルに表れる情報が本当に水モノマー及びダイマーに由来するものなのか、はっきりしなかった^{1,2)}。そこで本研究では、極低温走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、実際に表面上に吸着した水分子を観察し、モノマーやダイマーの存在を確認するところから出発した。さらに、電子注入による単一分子の拡散誘起や振動分光と、原子分解能での表面観察とを組み合わせることにより、Pt(111)表面上におけるモノマーやダイマーの吸着構造及び拡散挙動についての考察を試みた。

【実験】

実験には Omicron 社製極低温対応型 STM を用い、超高真空装置内において 4.7 K の極低温条件下で測定を行った。Pt(111)単結晶表面は、Ar⁺スパッタリングと 1100 K 程度のアニーリングを繰り返すことにより清浄化を行った。水分子の吸着はドーピングチューブを通じて行ったが、吸着時の基板温度を 30 K 以下、吸着量を 0.005 ML 以下とすることで、水モノマーとダイマーがおおよそ 1:10 の比率で孤立して存在する表面を実現した。

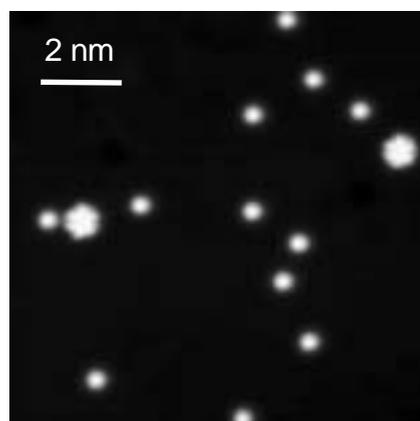


Fig.1. An STM image of H₂O monomers and dimers on Pt(111)

(V_s = 20 mV, I_t = 0.5 nA)

【結果と考察】

STM 像において、水分子のモノマーは丸い輝点として、ダイマーは六回対称の星型をした輝点として観察された(Fig.1)。モノマーは on-top 吸着すること、一方ダイマーは on-top に吸着した一つの水分子の周りを、もう一つの水分子が基板と弱く相互作用しながら回転するような構造をとることが、基板と分子を同時に捉えた STM 像から確認された。星型の輝点がダイマーであることは、2つのモノマーを会合させてダイマーを形成する実験や、ダイマーをパルス電圧によって解離させる実験によって示された。

水分子の上でサンプル電圧を増加させながら走査を行うと、分子の拡散運動、すなわちホッピングが誘起された。ホッピングはあるしきい値以上のサンプル電圧によって誘起されるが、このしきい値は特定の分子振動のエネルギーに対応している。つまり、トンネル電子が誘起する分子振動が、この場合のホッピングの駆動力となっている。モノマーよりダイマーのほうが観測されたしきい値電圧は大きかった(Fig. 2)。またそれらは異なる振動モードに対応するエネルギーであった。このことから、ダイマーのほうが拡散障壁が大きく、安定して表面に吸着していることがわかった。

これら Pt(111)上でのダイマーの挙動は、報告されている Pd(111)上におけるダイマーの挙動と大きく異なる¹⁾。本発表では、これらの表面上における水分子のダイナミクスのメカニズムについても議論を行う予定である。

- 1) H. Ogasawara, J. Yoshinobu and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **111**, 7003 (1999).
- 2) M. Nakamura and M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 123 (1999).
- 3) T. Mitsui, M. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree and M. Salmeron, *Science* **297**, 1850 (2002).

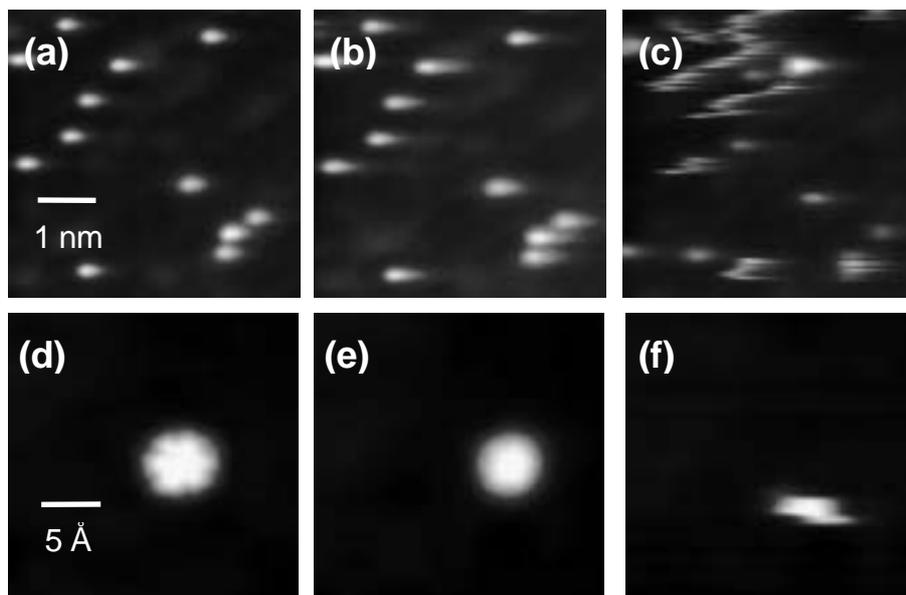


Fig. 2. Sample Bias dependence of topographic STM images of (a)-(c) H₂O monomers and (b)-(d) a dimer.

- (a) $V_s = 30$ mV, $I_t = 0.6$ nA (b) $V_s = 100$ mV, $I_t = 1.0$ nA (c) $V_s = 120$ mV, $I_t = 1.0$ nA
(d) $V_s = 40$ mV, $I_t = 1.0$ nA (e) $V_s = 200$ mV, $I_t = 1.0$ nA (f) $V_s = 205$ mV, $I_t = 1.0$ nA