

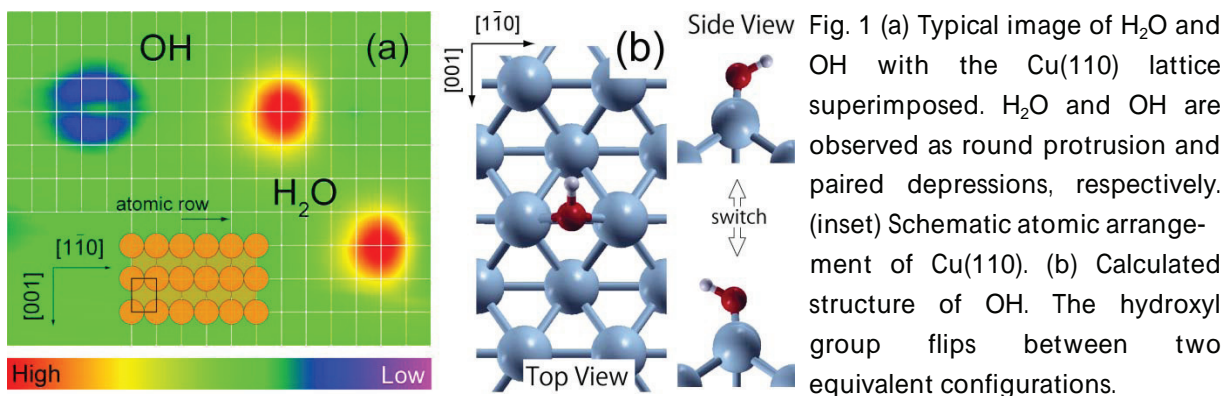
単分子水和反応の制御と可視化

京大院理^A、JST-CREST^B、東北大 WPI-AIMR^C、阪大産研^D熊谷 崇^A、海津 政久^A、八田 振一郎^{AB}、奥山 弘^A、有賀 哲也^{AB}浜田 幾太郎^C、森川 良忠^D

余剰プロトンの水和構造や輸送現象は溶液中の化学反応や生体反応の素過程の理解のために非常に重要である[1]。また、プロトンは質量が非常に小さいためにトンネリングやゼロ点エネルギーなどの量子効果の影響を強く受けており、基礎科学的な観点からも興味を持たれている。一方、金属表面における水和反応は電極反応や不均一触媒の素過程で重要な役割を果たしており、これは燃料電池など実用的なものに関連している。本研究では金属表面上に形成した水酸基と水モノマーの水和反応； $\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} - \text{OH}$ を走査トンネル顕微鏡(STM)によって単一分子レベルで制御し、その水和構造やダイナミクスを密度汎関数理論(DFT)に基づく計算と合わせ考察を行った。

実験は超高真空チャンバー(到達真空度 $< 5 \times 10^{-11}$ Torr)に備え付けた低温用 STM で行った。STM 探針には W を用い、特に言及しない限り実験は 6 K で行った。基盤には Cu(110)を用い、 Ar^+ スパッタと加熱を繰り返し行うことで清浄表面を得た。図 1(a)に模式的に示したように Cu(110)表面は原子配列に異方性があり、 $[\bar{1}10]$ 方向に原子列が存在する。この表面に 20 K 以下の温度で水をごく少量露出することで、表面上に孤立した水モノマーとして吸着させた。

図 1(a)は水モノマー H_2O と孤立水酸基 OH の STM 像で白い線は Cu(110)表面の格子点を示している。 H_2O は丸い輝点(赤)、OH は $[001]$ 方向に並んだ 2 つのくぼみ(青)として観測され、それぞれ on-top、short-bridge サイトに吸着している。水酸基は水モノマーに 2 V 程度のエネルギーのトンネル電子を注入することによって生成する。図 1(b)に示すように水酸基はその分子軸が表面垂直方向から傾いた構造をしており、また等価な状態間を水素のトンネリングによって行き来している。このスイッチ運動が STM 像で $[001]$ 方向に並んだ 2 つのくぼみとして反映されている。(文献 2, 3 を参照)。単一分子に対する振動分光(STM-IETS)では分子の bending mode に対応するエネルギーにピークが観測され、それに対応する同位体効果も確認した。水酸基はトンネル電子の注入によってさらなる水素の引き抜き反応が起こり、酸素原子が表面に生成する。



表面に生成した孤立水酸基と水モノマーの水和反応を誘起した。図 2(a)-(b)および(d)-(e)は H_2O と OH の反応を捉えた STM 像である。反応は STM のプローブによって H_2O を任意にマニピュレーションし、 OH と衝突させることで誘起した。(a)-(b)では同じ原子列上の H_2O と OH とを反応させており、(d)-(e)では 1 列離れたもの同士を反応させている。これらの生成物は異なっており、結果は衝突のジオメトリーに依存性を示すことがわかる。以下前者を Product-1、後者を Product-2 と呼ぶ。なお、2 列以上離れた場合には反応は起こらない。図 2(c)、(f)に示すように両者とも水分子が水素結合を介して水酸基と結びついている。Product-1 では水分子は安定な on-top サイトから少し外れている。一方、Product-2 では水分子は on-top から short-bridge サイトに移動しており、また、水素結合による安定化が Product-1 よりもかなり大きいことがわかった。Product-2 の構造は非対称であるにもかかわらず STM では対称な楕円形として観察されている。これは共有されている水素が非局在化して「対称な」水素結合を形成しているためと解釈できる。

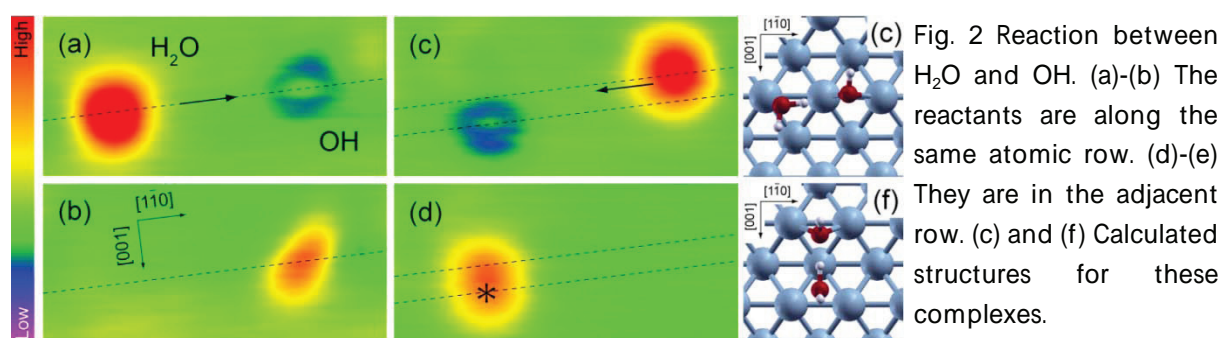


Fig. 2 Reaction between H_2O and OH . (a)-(b) The reactants are along the same atomic row. (d)-(e) They are in the adjacent row. (c) and (f) Calculated structures for these complexes.

Product-2 が等価な状態間を行き来するときの遷移状態とそのときのポテンシャルを計算によって求めた(図 3)。このときのポテンシャル障壁は 15 meV であった。この障壁は非常に小さく、共有されている水素の準位はこれよりも高いと考えられる。実際にこのポテンシャル中で水素の波動関数を計算すると基底状態のエネルギーは H で 54 meV、D で 31 meV となり、障壁よりも高いことが示された。つまり、古典的には非対称な構造(ポテンシャルの極小)が安定となるが、量子論的には対称な構造(ポテンシャルの極大)に高い確率振幅をもつことになり、実験結果と矛盾しない結果が得られる。

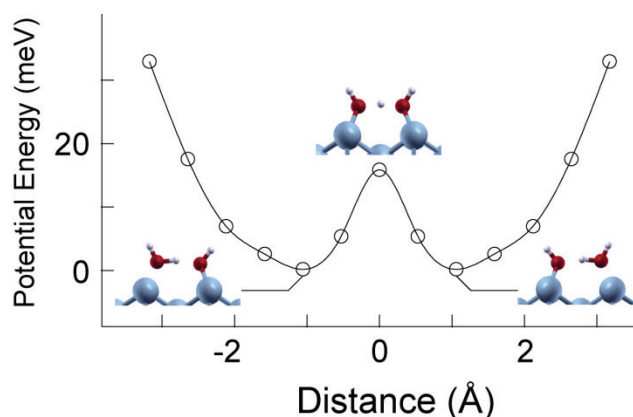


Fig. 3 Potential along the minimum-energy path.

参考文献

- [1] Jessica M. J. Swanson *et. al.* *J. Phys. Chem. B*, 111, 4300 (2007).
- [2] T. Kumagai *et. al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **6**, 296-300 (2008).
- [3] T. Kumagai *et. al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 035423 (2009).
- [4] W. W. Cleland and Maurice M. Kreevoy, *Science*, **264**, 1887 (1994).