

1D18

金属表面に構築した水素結合系のダイナミクス

(京大院理¹, 東北大 WPI-AIMR²)

○奥山 弘¹, 熊谷 崇¹, 八田 振一郎¹, 有賀 哲也¹, 濱田 幾太郎²

金属表面に吸着した水分子, およびその水素結合系におけるプロトンのダイナミクスは不均一触媒や電極反応において重要な過程である. また, 表面というテンプレート上で研究を行うことにより, 吸着分子のダイナミクスを顕微鏡で直接可視化することが可能となる. 水素結合の組み換え反応や水分子間のプロトン移動は生体内の酸化還元反応や固体電解質におけるプロトン輸送などの基礎であり, 分子科学分野で主に分光学的に研究が行われてきた. これら基礎過程を可視化する学術的意義は大きく, さらに可視化を通じた新しい発見も期待される. 走査トンネル顕微鏡 (STM) は金属表面に吸着した個々の分子を観察し, さらに STM 操作により人工的に分子系を作成するのに用いられてきた. 本研究では Cu(110) 表面上に水分子を吸着し, 個々の分子から水酸基を含むいくつかの水素結合系を作成した. 原子 (分子) をひとつずつ組み上げることにより, 構造や組成が明確となる. これらの水素結合系を用いて, 水素結合の交換反応, 低障壁水素結合, リレー機構によるプロトン移動など, いくつかの普遍的なプロトンのダイナミクスを直接観測することに成功した. 本講演では主に水分子と水酸基の一次元鎖構造 ($\text{H}_2\text{O}-\text{OH}-\text{OH}-(\text{OH})$) におけるプロトン移動に関する研究を紹介する.

実験は超高真空下の STM (6 K で稼働) を用いて行い, 清浄化した Cu(110) 表面に水分子を 10 K で吸着した (被覆率 ~ 0.05). 20 K 以下では水分子はほとんど表面移動しないため, 主に単量体として吸着している. ここから STM 操作を用いて以下の手順により $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}-\text{OH}$ 複合体を作成した. まず, 水分子から水素原子を引き抜き, 酸素原子を用意した (図 1A, 右の青丸). 次に別の水分子 (図 1A, 左の赤丸) を矢印に沿って移動し, 酸素原子と反応させた. 反応は両者が十分近づけば自発的に進行し, 水分子の水素原子が引き抜かれ水酸基 2 量体が形成した (図 1B, 右の青い半円). さらに, 別の水分子を水酸基 2 量体と反応させ (図 1D), 一次元に並んだ $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}-\text{OH}$ 複合体を完成した (図 1E). 一次元に並べるためには反応の際の分子間の位置関係が重要であり, これにより図 1E の白丸で示す位置に水分子と水酸基が並んだ構造となる. 複合体の構造を第一原理計算により求めた (図 2C). 予想されるように 2 つの水素結合 ($\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$, $\text{OH}-\text{OH}$) で安定化している.

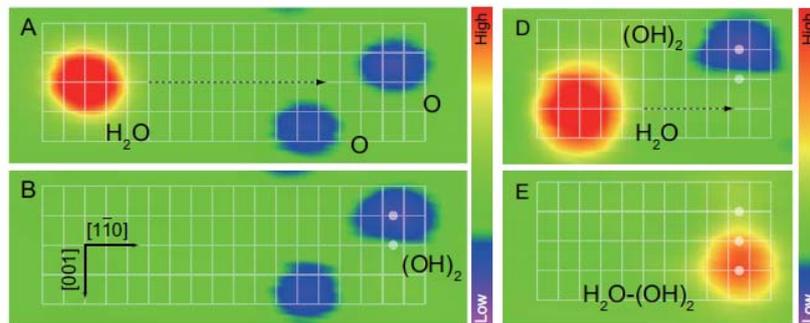


図1 H₂O-OH-OH 複合体の作成手順. まず酸素原子 (A) に水分子を反応させ, (OH)₂ を作成する (B). 次に (OH)₂ に別の水分子を分子間の位置に注意して反応させ (D), 一次元に並んだ H₂O-OH-OH 複合体を完成した (E).

この複合体に STM であるエネルギー以上のトンネル電子を注入すると, 可逆的な運動が観測された (図 2A⇔2B). このとき, 端の水分子があたかも逆の端に移動したかのように見え, また分子の吸着位置は変化していない (黒点). このことから, この運動は水素結合と共有結合が入れ替わることによりプロトンがリレー機構で移動したことに対応していることがわかった. 移動反応収率のトンネル電子エネルギー依存性, 電流依存性, 注入場所依存性, 同位体効果を調べ, 移動反応が振動励起によって引き起こされていることが明らかとなった. さらに長い複合体 H₂O-OH-OH-OH を用いて同様の実験を行い, 移動距離の増加によって反応収率が大きく減少することがわかった. これは多重プロトン移動におけるエネルギー散逸と関連している可能性がある.

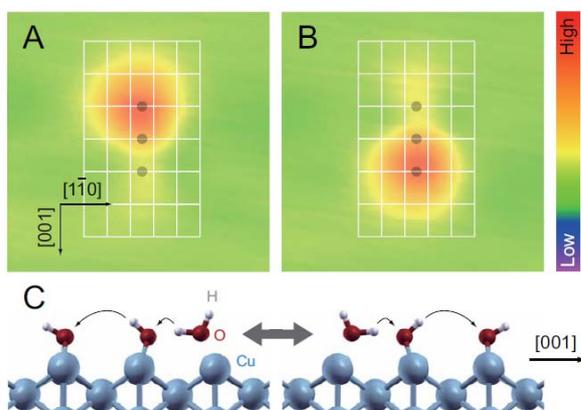


図2 H₂O-OH-OH 複合体で観測された運動. 水分子の上が明るく見えている. A の複合体に 200 meV 以上のトンネル電子を注入すると, 水分子が逆側に移動した. 酸素の位置 (黒点) は変化しておらず, この運動は C に示すようなプロトン移動に対応している.