

金属表面に吸着した水分子の STM 振動分光

(理研¹, 東大新領域², 学習院大理³) 金有洙¹, 本林健太², 松本周子³, 川合真紀^{1,2}

【序】水は、地球上で最もありふれた化合物のひとつであり、生命活動においても非常に重要な役割を担う物質である。特に、金属表面上に吸着した水分子については表面科学の分野でも盛んに研究が行われてきたが、未だ明らかにされていない部分は多い。さらに単一分子の研究から始めることで、金属原子と水分子の結合を水分子同士の相互作用と切り離して考察することができる。本研究では、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた原子レベルでの表面観察と単一分子の振動分光を通じて、Pd(111) および Pt(111) 表面上における水の単分子やクラスターの吸着構造及び振動状態についての考察を試みた。

【実験】すべての実験は市販の LT-STM (Omicron 社製) を用いて 4.7 K の低温で行った。金属基板は Ar⁺ スパッタリングとアニーリングを繰り返すことによって清浄表面を得た。水分子の吸着は、ガス導入チューブを用いて 20 K 以下の温度の基板を水蒸気に曝露することによって行った。

【結果】

Pd(111) 表面に吸着した水モノマーの分子振動

Pd(111) 表面上に吸着した水の孤立分子の STM 像を Figure 1 に示す。Pd(111) 上では、孤立した水分子は表面上に円形の輝点として観察される。高分解 STM 像から、それぞれの孤立水分子は on-top サイトに吸着していることが明らかになった。さらに、STM 探針からのトンネル電子の注入により、水分子の振動モードが励起され、分子のホッピング運動を誘起することを見出した (Figure 2)。注入電子のエネルギーに対する分子の運動確率を測定したところ、孤立分子の動的振動スペクトルを得ることに成功した。エネルギー閾値から、これらの応答反応にかかわる振動モードの特定を行った。

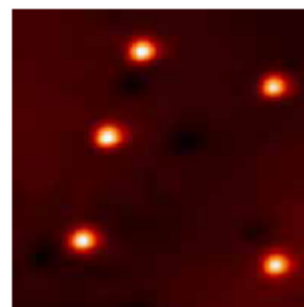


Figure 1. An STM image of water molecules on Pd(111). ($V_s = 20$ mV, $I_t = 0.2$ nA, 5×5 nm²)

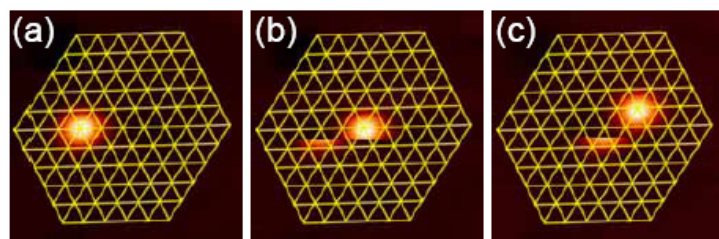


Figure 2. Vibrationally-induced lateral hopping motion: Topographic images (3×3 nm²) of a water monomer adsorbed on Pd(111) surface. The images are taken successively with a tunneling current (I_t) of 0.7 nA at a sample bias (V_s) of 30 mV at 4.7 K. Tunneling electrons ($V_s = 160$ mV, $I_t = 0.8$ nA) were injected into the target molecule for 10 sec in each image.

Pt(111)表面に吸着した水分子のダイマー形成

ダイマーは分子間の相互作用を考える上で最もシンプルなクラスターである。水がクラスターを形成する過程において最も初期の段階であるダイマーの情報を得ることはクラスターの研究をする上で非常に重要である。

Figure 3 に、Pt(111)表面上に吸着した水分子の STM 像を示す。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。また、Figure 4 の一連の STM 像から、2 つの水分子が結合することにより、ダイマーを形成することが分かる。Pt(111)上のダイマーは、on-top サイトで吸着した一つの水分子を中心として、そ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 on-top サイトで回転する構造をとると考えられた。Pd(111)上では水分子のダイマーは不安定に吸着することが報告されているが、本研究から Pt(111)上ではダイマーは安定に吸着することを明らかにした。

さらに、 H_2O 分子と D_2O 分子における非弾性トンネル分光法で得られた dI/dV 曲線から、15.5 (14.3) mV にネガティブなピークが観測された。従来の振動分光手法で得られた結果と比較したところ、 dI/dV 曲線で得られたネガティブピークのエネルギーは、束縛並進モードに対応することが明らかとなった。

本研究でダイマーの非弾性トンネル分光より得られた負性微分抵抗特性は電子注入による振動励起に誘起された分子内の構造変化を反映したものであると考えられる。

【まとめ】Pd(111)上の水分子についての研究では、標的とする分子に電子を与えることで分子の移動を引き起こし、振動モードを同定することに成功した。また Pt(111)上では水ダイマーに電子を与えることにより振動エネルギー値で伝導度の変化が現れることを示した。

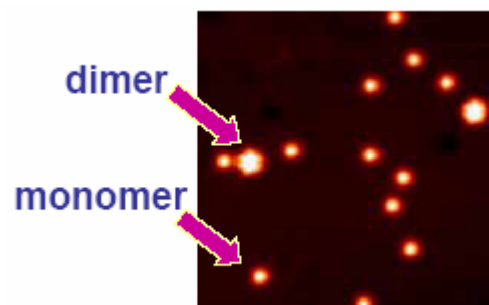


Figure 3. STM images of water monomers and dimers on Pt(111) ($V_s = 20$ mV, $I_t = 0.2$ nA, 10×10 nm²).

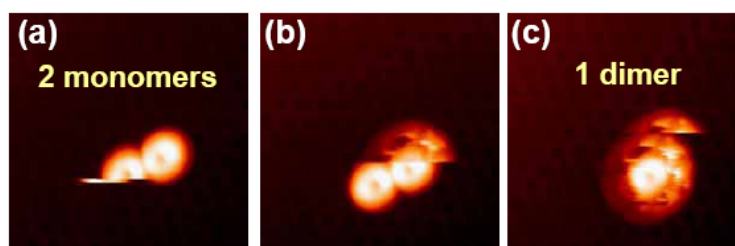


Figure 4. Formation a dimer by manipulating two monomers on Pd(111) surface.: Topographic images (3×3 nm²) of two adjacent water monomers (a) before (b) during and (c) after forming a dimer. The images are taken successively with a tunneling current (I_t) of 0.5 nA at a sample bias (V_s) of 20 mV at 4.7 K.