

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22685002

研究課題名（和文）機能性酸化物表面における光触媒機能の 1 分子分析とメカニズム解明

研究課題名（英文）Single-molecule study of photo-catalytic reactions on oxide surfaces

研究代表者

奥山 弘（OKUYAMA HIROSHI）

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60312253

研究成果の概要（和文）：Cu(110)における水分子の反応とダイナミクスを 1 分子レベルで追跡し、水酸基のダイナミクスや水素原子のリレー反応を観測し、そのメカニズムを解明した。走査トンネル顕微鏡 (STM) のトンネル電子により主に水分子の振動が励起され、その緩和過程で水素の運動が誘起されることが分かった。さらに理論グループと共同研究を行い、振動モードの特定と振動エネルギーの決定を行った。また、酸素アダムに対して、水分子は障壁なく反応し、水酸基ダイマーを形成することが分かった。すなわち、銅表面において不純物としての酸素原子が水分解反応の活性サイトであることが明らかとなった。一方、硫黄原子に対して水分子は反応を示さず、同じカルコゲン原子でも触媒活性に対して大きな性質の違いがあることを見出した。

研究成果の概要（英文）：We studied the mechanism of reaction and dynamics of hydroxyl species and hydrogen atom on Cu(110) at a single-molecule level. By tunnel electrons from the STM tip, the vibration mode of a water molecule is excited, which decays into the motion of hydrogen atom. By collaboration with theory groups, we determined the identity of the vibration modes and their frequencies. It was also found that the oxygen adatom on the surface plays a crucial role in dissociating water molecules into hydroxyl dimer. This indicates that the impurity oxygen atom is the active site for the reaction of water molecules on the copper surface. On the other hand, sulfur atom is not reactive to water molecules; we reveal essential difference between two chalcogen atoms in the catalytic activity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	14,800,000	4,440,000	19,240,000
2011 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2012 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	19,000,000	5,700,000	24,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：単一分子、酸化物表面、STM

1. 研究開始当初の背景

次世代のエネルギーとして水素を利用することは、持続可能な社会を形成する上で重

要な鍵を握っており、いわゆるエネルギー問題の解決へ繋がるものである。例えば光触媒反応では太陽光を吸収した凝縮相が、その表面において水の分解反応を誘起し水素を発生する。これを実用へと繋げるためには、そのメカニズムの解明とそれに基づく触媒設計が有効である。現状では触媒メカニズムは十分解明されておらず、凝縮相表面における不均一さと、それによる反応分析の困難さがその理由と考えられる。本研究ではプロトンの1分子レベル分析によりこの問題を克服し、触媒メカニズムの解明を行う。

表面には様々なサイトがあり、様々な環境におかれた吸着種が混在している。吸着種は分子であり、その化学組成や構造なども様々である。その中で触媒活性種を見つけ出すことがブレークスルーに繋がる近道であり、それには1分子レベルでの触媒表面の局所分析が非常に有効であると考えられる。しかし、触媒反応に大きく関わる水素原子（プロトン）は物質の最小構成元素であり、その観測は一般的に難しい。しかも触媒表面は不均一であり、そのような中でプロトンの運動を1分子レベルで捉えるには、非常に高度な実験技術が必要である。走査トンネル顕微鏡(STM)は金属探針で固体表面を走査し、探針と表面間に流れるトンネル電流を検出することにより、表面吸着種を原子分解能で観察することが可能な手法である。これまでSTMによる触媒表面研究が行われてきたが、従来の研究では表面全体の周期的な吸着形態を主な観測対象としており、1分子レベルで反応を調べようとした研究は皆無である。これはSTMを用いても1分子レベルの研究は難しいことを表している。

このような中、最近申請者らは独自のSTM装置改良とその制御プログラム開発により1分子計測を実現し、銅表面に吸着した1個の水分子ダイマーにおける水素結合交換過程を可視化することに成功した。そこではプロトンダイナミクスの素過程が1分子レベルで可視化されている。本研究の基盤技術を応用することが今回の申請課題の内容であり、1分子反応追跡STM装置により、不均一な固体表面における触媒機能や光反応を1分子レベルで解明し、エネルギー問題解決に貢献する。

2. 研究の目的

モデル化された不均一触媒表面、Cu(110)と酸化されたCu(110)、において水分子、水酸基、およびプロトンの反応を1分子レベルで分析、時間追跡することにより触媒活性種、反応サイトを見出す。本研究では独自の1分子分析技術を基盤とし、光照射STM観測を可能とする装置を立ち上げるにより水

素発生触媒メカニズムの解明という、挑戦的課題に応用する。

同じ分子に対して光照射前後の反応の様子を観測することを目的として、これにより個々の分子に対してその光反応を追跡し、活性サイト・活性種を明らかにする。さらに理論計算と連携することにより、活性となる原因について電子論的解釈を行い、触媒メカニズムの全容解明を行う。

3. 研究の方法

光照射が可能な低温STM装置の設計を行う。STM探針下の領域のみに光を照射して反応追跡を可能にする。熱シールドに設けた細孔からレーザー光を探針の真横から照射することで、微小領域の照射を可能とする。それにより熱ドリフトの影響を十分抑える。1分子分析を可能とするために、(1)低温における温度安定性(2)制御プログラムの開発という2つの改良を行う。重要な要素は装置全体の温度(50-100 K)の安定性である。この温度範囲では外部(室温)から装置への熱伝導を抑える必要があり、電極やの配線をできるだけ細くする。

モデル表面として、Cu(110)および酸化したCu(110)表面に吸着した水分子の水素ダイナミクスと反応を調べる。1分子分析を達成する上で、もう1つ重要な要素である制御プログラムの開発を進める。柔軟な探針制御が本質的であり、汎用的なソフトウェアでは対応できない。申請者がこれまで用いてきたSTM計測プログラムは、1分子測定という特殊なものであり、レーザー光照射を行いその領域をSTM計測するよう改良する。これにより個々の分子について、それぞれの光分解反応(例えば $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, $\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}$)を追跡することができる。この実験を光の強度、波長、照射時間などを変化させ、また部分酸化した表面に対してその効果を調べる。これら一連の実験により、400 nm以上の可視光で反応が起こる活性サイトを明らかにする。得られた結果(活性サイト、活性構造など)について、研究協力者の濱田幾太郎助教(東北大学)と共同で理論計算による電子論的解釈を行い、反応メカニズムの全容解明を行う。

4. 研究成果

Cu(110)表面に作成した吸着した酸素原子アダトムの反応性について1分子レベルで調べた。水分子を酸素原子に近づけると、自発的に反応し、水酸基ダイマー(OH)₂を形成することがわかった。低温(6 K)において進行することから、この反応に伴う障壁はほとんどないことが明らかとなった。すなわち、銅表面において酸素原子アダトムが水分解反

応における活性点であることを示した。一方、硫黄原子の反応性も調べ、水分子と自発的な反応のみならず、トンネル電子による誘起反応も起さないことを明らかにした。これは、同じカルコゲン原子であるにも関わらず、酸素原子だけが反応活性であることを意味しており、酸素の特異な反応性を示している。

Cu(110)表面に水酸基と水分子からなる複合体を人工的に作成し、水分子の水素原子が水酸基列に沿ってリレー移動する様子を捉えることに成功した(図1)。水素リレー反応は、生体化学、溶液化学、材料科学など、広い分野において重要な反応素過程と位置付けられており、それを実空間で初めて可視化したことは大きなインパクトを与えた。さらに定量的な測定を進め、リレー反応がトンネル電子による振動励起を介して進行していることを明らかにした。理論グループとの共同研究により、媒介する振動モードの特定とその振動エネルギーの決定を行った。

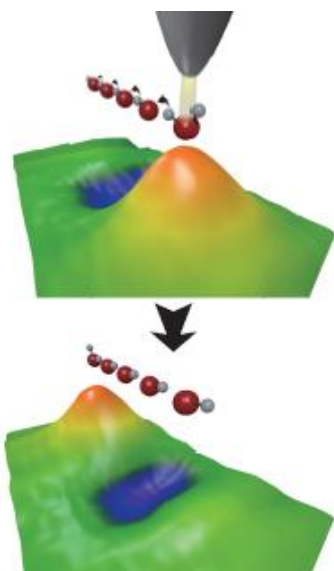


図1: $\text{H}_2\text{O}-(\text{OH})_4$ 鎖における水素リレー反応の STM 像と模式絵

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. I. Hamada, T. Kumagai, A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, and T. Aruga, “Nature of hydrogen bonding in hydroxyl groups on a metal surface”, Phys. Rev. B 86, 075432/1-4 (2012) 査読有. DOI: 1103/PhysRevB. 86. 075432
2. H. Okuyama, A. Shiotari, T. Kumagai, S. Hatta, T. Aruga, Y. Ootsuka, M.

Paulsson and H. Ueba, “Modifying current-voltage characteristics of a single molecule junction by isotope substitution: OHOD dimer on Cu(110)” Phys. Rev. B 85, 205424/1-7 (2012) 査読有. DOI:

10.1103/PhysRevB. 85. 205424

3. T. Kumagai, A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, I. Hamada, T. Frederiksen, and H. Ueba, “H-atom relay reactions in real space” Nature Materials 11, 167-172 (2012) 査読有. DOI:10.1038/nmat3176
4. T. Kumagai, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, and I. Hamada, “Water clusters on Cu(110): chain versus cyclic structures”, J. Chem. Phys. 134, 024703/1-6 (2011) 査読有. DOI: 10.1063/1.3525645
5. Shiotari, Y. Kitaguchi, H. Okuyama, S. Hatta, and T. Aruga, “Imaging covalent bonding between two NO molecules on Cu(110)”, Phys. Rev. Lett. 106, 156104/1-4 (2011) 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevLett. 106. 156104.
6. Y. Kitaguchi, A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, and T. Aruga, “Imaging sequential dehydrogenation of methanol on Cu(110) with a scanning tunneling microscope”, J. Chem. Phys. 134, 174703/1-4 (2011) 査読有. DOI: 10.1063/1.3589256
7. H. Okuyama and I. Hamada, “Hydrogen-bond imaging and engineering with a scanning tunneling microscope”, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 464004/1-14 (2011) 査読有. DOI:10.1088/0022-3727/44/46/464004
8. S. Hatta, Y. Ohtsubo, T. Aruga, S. Miyamoto, H. Okuyama, H. Tajiri, and O. Sakata, “Dynamical fluctuations in In nanowires on Si(111)”, Phys. Rev. B 84, 245321/1-8 (2011) 査読有. DOI: 10.1103/PhysRevB. 84. 245321
9. T. Kumagai, M. Kaizu, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, I. Hamada, and Y. Morikawa, “Symmetric hydrogen bond in a water-hydroxyl complex on Cu(110)”,

- Phys. Rev. B81, 045402/1-5 (2010) 査読有. DOI:10.1103/PhysRevB.81.045402
10. K. Yaji, Y. Ohtsubo, S. Hatta, H. Okuyama, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Aruga, "Large Rashba spin splitting of a metallic surface-state band on a semiconductor surface", Nature Communications 1, 17 (2010) 査読有. DOI:10.1038/ncomms1016
 11. Y. Ohtsubo, S. Hatta, K. Yaji, H. Okuyama, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Aruga, "Spin-polarized semiconductor surface states localized in subsurface layers", Phys. Rev. B 82, 201307(R)/1-4 (2010) 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.82.201307

[学会発表] (計 22 件)
(国際)

1. H. Okuyama, "H-bond imaging and engineering with an STM", 14th International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS14), P-36, Kobe (Japan), 2012・9
 2. A. Shiotari, Y. Kitaguchi, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Visualization of $2\pi^*$ Orbital of NO Molecule and Dimer on Cu(110)", 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 1P23, Fukuoka (Japan), 2012・6
 3. A. Shiotari, Y. Kitaguchi, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Direct Observation of Valence States of NO on Cu(110)", International Conference on Nanoscience+Technology 2012 (ICNT2012), P02.15, Paris (France), 2012・7
 4. Y. Kitaguchi, S. Norimoto, S. Habuka, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, "Comparative study of phenol and thiophenol adsorption on Cu(110)", 14th International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS14), P-23, Kobe (Japan), 2012・9
 5. A. Shiotari, Y. Kitaguchi, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Direct Observation of Valence States of NO on Cu(110)", 14th International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS14), P-36, Kobe (Japan), 2012・9
 6. A. Shiotari, Y. Kitaguchi, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Visualization of Covalent Bonding between NO on Cu(110)", 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), 13PN-2, Tokyo (Japan), 2011・12
 7. Y. Kitaguchi, A. Shiotari, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, "STM observation of methanol and its dehydrogenation products on Cu(110)", 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), 14pB2-6, Tokyo (Japan), 2011・12
 8. A. Shiotari, Y. Kitaguchi, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Visualization of covalent bonding between NO on Cu(110)", 28th European conference on surface science (ecoss28), SIN-4, Wrocław (Poland), 2011・8
 9. Y. Kitaguchi, A. Shiotari, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, "STM observation of methanol and its dehydrogenation products on Cu(110)", 28th European conference on surface science (ecoss28), SIN-5, Wrocław (Poland), 2011・8
- (国内)
10. 塩足亮隼、北口雄也、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「Cu(110)表面におけるNO分子間共有結合の直接観察」、第10回京都大学低温物質科学研究センター講演会・研究交流会、P42、京都、2012/3/9.
 11. 北口雄也、羽深智、三井拓也、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110)表面におけるフェノールとチオフェノールの吸着状態の比較」、日本化学会第93回春季年会、滋賀、2013/3.
 12. 塩足亮隼、三井拓也、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110)におけるNOの不对電子の観察と制御」、第32回表面科学学術講演会、21Da07、仙台、2012/11/21.
 13. 北口雄也、羽深智、乗本信吾、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110)に吸着したフェノール分子のSTM観測」、第32回表面科学学術講演会、仙台、2012/11.
 14. 塩足亮隼、熊谷崇、濱田幾太郎、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「STMによる分子間相互作用の直接観察」、第3回真空・表

- 面科学若手勉強会、神戸、2012/11/13.
15. 塩足亮隼、三井拓也、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「Cu(110)に吸着した NO の価電子状態と分子間相互作用」、日本物理学会 2012 年秋季大会、18pFE-11、横浜、2012/9/18.
 16. 塩足亮隼、北口雄也、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110)表面における NO 分子間に形成された共有結合の実空間観測」、第 31 回表面科学学術講演会、17Cp-11S、東京、2011/12/17.
 17. 北口雄也、塩足亮隼、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110)におけるメタノールと脱水素化物の単分子観測」、第 31 回表面科学学術講演会、東京、2011/12.
 18. 塩足亮隼、北口雄也、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110)における NO 分子間共有結合の直接観察」、2011 年度関西薄膜物理セミナー、交野、2011/11/26.
 19. 塩足亮隼、北口雄也、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110)に吸着した NO の電子状態の制御」、日本物理学会 2011 年秋季大会、23aJB-3、富山、2011/9/23.
 20. 塩足亮隼、北口雄也、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110) における NO の吸着構造と電子状態」、日本物理学会第 66 回年次大会、28pTH-3、新潟、2011/3/28.
 21. 北口雄也、塩足亮隼、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(110)におけるメタノールと脱水素化物の STM 観測」、日本化学会第 91 回春季年会、神奈川、2011/3.
 22. 塩足亮隼、熊谷崇、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「STM による水酸基一次元鎖の作成と水素結合の評価」、第 30 回表面科学学術講演会、5P-068、吹田、2010/11/5.

(2) 研究分担者 ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ()

研究者番号 :

[図書] (計 2 件)

- ① 奥山弘，“プロトンリレーが見えた！—走査トンネル顕微鏡で水素の挙動を捉える”，化学 67, 49-53 (2012).
- ② 奥山弘，濱田幾太郎，“実空間におけるプロトンダイナミクス：トンネル反応をトンネル顕微鏡で観察する”，日本物理学会誌，65, 869-873 (2010).

6. 研究組織

(1) 研究代表者 奥山 弘

(OKUYAMA HIROSHI)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号 : 60312253