

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288006

研究課題名(和文) 温度をパラメータとした水素ダイナミクスの実空間観測

研究課題名(英文) Hiroshi Okuyama

研究代表者

奥山 弘(Hiroshi, Okuyama)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60312253

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：温度可変のSTMを導入することで、水素や水分子が関与する表面反応を捉えることを目標にした。まず、Cu(110)においてSHとOHのフリップ運動を観測し、その活性化障壁を見積もることに成功した(PCCP18, 4541, 2016)。さらに、硫化水素と酸素原子間の水素移動反応を直接観測した。加えて一酸化窒素のフリップ運動の温度依存ダイナミクス(J. Chem. Phys. 140, 214706, 2014)。その後、一酸化窒素と水分子の反応について研究を進めた。表面温度100 Kに増加すると、Cu(111)に吸着するNOの3量体が水分子によって分解して4量体を作製することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：By using temperature-controlled STM, we aimed at the detection of surface reaction and dynamics of hydrogen and water molecule on the surface. First, we observed flip dynamics of SH and OH on Cu(110), and determined the reaction barrier (PCCP18, 4541, 2016). Then, we observed H-atom transfer reaction between SH and OH. Another subject was the dynamics of nitric oxide molecule. We observed temperature dependence of the flip motion of NO on Cu(110), and determined the reaction barrier (J. Chem. Phys. 140, 214706, 2014). We also observed the reaction of NO with water molecules on the surface. We found that the trimer of NO on Cu(111) was reacted with water molecules at 100 K, yielding the tetramer structure of NO.

研究分野：表面化学

キーワード：水素 水分子 STM

## 1. 研究開始当初の背景

表面・界面におけるエネルギー・物質移動を理解し、触媒や電池の開発に新しい原理やアイデアを提供することは、現代のエネルギー問題、環境問題を解決する糸口となりうる。特に水素原子やプロトンの表面反応を追跡することは、水素化触媒のメカニズムを解明する上でかねてから重要であり、近年では光触媒による水素生成反応と関連して特に注目されている。しかし、表面の水素原子は、明確な価電子を持たないこと、質量が最も小さいことにより、通常表面科学的手法に敏感ではなかった。また個々の原子・分子の観測を可能にする走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いても、小さな水素原子を観察するには困難が伴った。その中、申請者らは STM の測定技術を高めることにより、水素結合に含まれる水素原子を初めて捉え、水素結合の組み換え反応を可視化することに成功した。さらに研究を進めことにより、最近、プロトンのリレー反応を可視化することにも成功した。本研究は機能性材料や生体において普遍的な反応である水素原子 (プロトン) のリレー反応を初めて実空間で観測した研究として高く評価され、Nature Materials 誌に掲載された。その一方で、トンネル効果のさらなる検証やリレー反応の全容解明に至るには、これらの研究を進展させ、反応の温度依存性を調査する必要性が残されている。

水素結合に含まれる水素原子や表面に吸着した水素原子は不均一触媒において中心的役割を果たす。触媒上で進行する反応は熱により駆動されている。従って表面で進行する水素原子の運動、反応を温度の変化として捉えることは触媒メカニズムを原子レベルで理解するために本質的である。ほとんどの反応は液体ヘリウム温度 (6 K) では熱的にほとんど進行せず、逆に液体窒素温度 (78 K) や室温では

反応が速すぎて STM の時間分解能 (約 1 ms から 10 s) で追跡することはできない。従って中間の温度で固定して STM 観測すれば、既存の STM の時間分解能の範囲で水素の反応や運動を追跡することが可能となり、これまで見過ごされてきた反応・ダイナミクスメカニズムが明らかになると期待される。

## 2. 研究の目的

これらの観点から、本研究では温度を 6 K から 300 K まで任意の温度に固定して単分子レベルの観察が可能な STM 装置を立ち上げ、これまでの水素ダイナミクス研究をさらに発展させ (トンネル効果の検証など) ことを目指した。さらに水素が関わる表面反応を逐次捉えることで、触媒メカニズムの解明へと繋げることを目的とした。

## 3. 研究の方法

1. 温度制御可能な STM 装置を立ち上げ
2. 水素移動反応の直接観測
3. 反応速度の温度依存性の単分子観測

## 4. 研究成果

### (1) 水分子の吸着状態の基板温度依存性

Cu(110) に吸着した水分子が、最低温度 (6 K) では単量体として表面に吸着することは以前に報告した。温度上昇に従って、水分子の拡散が誘起され、水分子は 2 量体、3 量体などクラスターを形成する様子を観測した。特に 3 量体については様々な構造の異性体が観測されたが、最も多く観察されたのが、環状構造であったことからこの構造が最安定であると提案した。さらに温度を上昇させ、50 K を超えると、特徴的な長方形の

構造をもつクラスタが観測されるようになった。この構造については検討中であるが、100 K 付近で観測される水分子の一次元鎖構造の前駆体ではないかと推察される。ちなみに、水分子の一次元鎖構造は 10 年前に当研究室で発見された後、六員環構造や五員環構造などが提唱され、世界中で論争的的となっているが、いまだ解決していない。本実験ではこれまで実験が行われてこなかった中間温度領域(20~60 K)において新しい吸着構造を発見することができた。今後はさらに温度を微調整することで、水分子が一つずつ結合して大きなクラスタを形成する過程を逐次観察し、最終的には 100 K で形成される一次元鎖構造を決定することが課題として考えられる。

### (2) H<sub>2</sub>O と H<sub>2</sub>S 分子間における水素移動反応の直接観測

酸素と硫黄は電気陰性度が異なることから、硫黄から酸素に水素が移動することがよく知られている。本研究では、Cu(110)基板表面上でこの

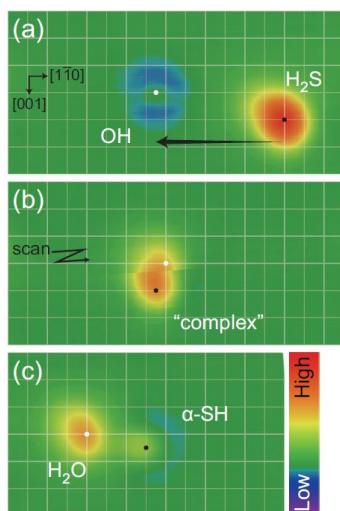


図 1 : (a)Cu(110)に吸着した OH と H<sub>2</sub>S の STM 像 .(b)両者が反応した中間体の STM 像 .(c)水素移動が自発的に進行し、H<sub>2</sub>O と SH が生成する .

反応を単一分子レベルで捕らえることに成功した。低温(6 K)において、酸素原子または水酸基に硫化水素分子を近づけると、硫化水素から酸素または水酸基に自発的に水素が引き抜かれることが明らかとなった(図 1)。最低温度で反応が進行することから、反応の活性化障壁はほとんどないことが推察される。この反応について、第一原理計算による共同研究を行い、水素移動反応の中間体を明らかにし、論文として公表した(Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 4541-4546, 2016)。

### (3) 一酸化窒素分子の温度依存反応ダイナミクス

Cu(110)に吸着した一酸化窒素(NO)は最低温度(6 K)では表面に直立して吸着しているが、傾いた構造が最安定である。従って温度上昇

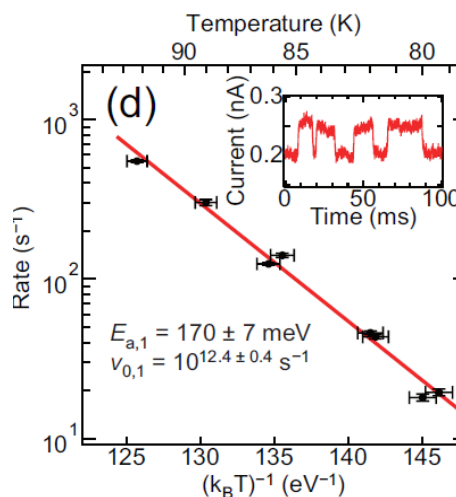


図 2 : Cu(110)に吸着した NO 分子のフリップ運動速度の温度依存性に対するアレニウスプロット . 78 K から 95 K の温度範囲で計測した . その傾きから活性化障壁 170 meV , 頻度因子  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  を見積もった . 挿入図はフリップ運動の速度を求めるための実時間計測 .

に伴い、吸着構造の転移が観測されると予想される。実際、基板温度が 40 K において、構造転移が進行することが明らかとなった。その反応速度の温度依存から転移の活性化エネルギー 125 meV を求めた。

さらに基板温度を上昇させると、傾いた NO 分子がその軸をフリップする様子が観測された。このフリップ運動について 78 K から 95 K の範囲で速度を計測し、アレニウスプロット (図 2) からフリップの活性化障壁 170 meV を見積もった。本研究結果は論文として公表した (J. Chem. Phys. 140, 214706, 2014)。

(5) 水分子と一酸化窒素分子により形成される自己組織構造の温度依存性

水分子と一酸化窒素は水素結合を形成して Cu(111) 表面で特徴的なクラスタ構造を形成することを見出した。NO 単独では 3 量体を形成することが知られている (図 3)。水分子との共吸着構造形成には基板温度が強く影響しており、78 K から 100 K の温度範囲でクラスタが形成される様子を STM 観測した。78 K では表面拡散が制限されるために主に NO 分子 4 つからなるクラスタが観測された

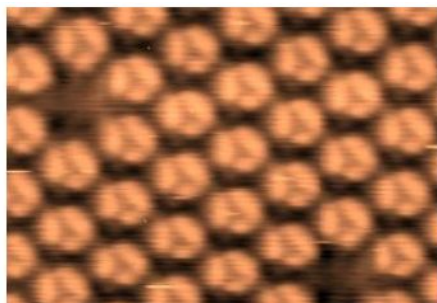


図 3 NO/Cu(111)の STM 像。(3x3) に 3 量体が並んでいる。水分子の影響により 4 量体の形成が観測された。

(含まれる水分子の数は現在調査中)。一方、100 K においてはさらに大きなクラスタが形成され、ネットワーク構造が出来始める様子を観測した。この特徴的な水素結合の構造体について調べるために、現在、電子エネルギー損失分光を用いた振動分光を行っている。

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 12 件)

1. Comparative study of phenol and thiophenol adsorption on Cu(110), Y. Kitaguchi, S. Habuka, T. Mitsui, H. Okuyama, S. Hatta, and T. Aruga, J. Chem. Phys. 139, 044708 (2013).

2. Two-dimensional states localized in subsurface layers of Ge(111), Y. Ohtsubo, K. Yaji, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga, Phys. Rev. B 88, 245310 (2013).

3. Role of hydrogen bonding in the catalytic reduction of nitric oxide, A. Shiotari, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga, Chem. Sci., 5, 922 - 926 (2014).

4. Configuration change of NO on Cu(110) as a function of temperature, A. Shiotari, T. Mitsui, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, T. Koitaya, and J. Yoshinobu, J. Chem. Phys. 140, 214706 (2014).

5. Imaging molecular interaction of NO on Cu(110) with a scanning tunneling microscope H. Okuyama, The Chemical Record 14, 827-833 (2014).

6. Formation of unique trimer of nitric oxide on Cu(111), A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, and T. Aruga, *J. Chem. Phys.*, 141, 134705 (2014).

7. Anomalous electrical conduction in a monatomic Pb layer on Ge(111), S. Hatta, T. Noma, H. Okuyama, T. Aruga, *Phys. Rev. B* 90, 245407 (2014).

8. Experimental evidence for two-dimensional states localized in subsurface region of Ge(111), K. Yaji, Y. Ohtsubo, S. Hatta, H. Okuyama, R. Yukawa, I. Matsuda, P. Le Fevre, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, A. Kakizaki, T. Aruga, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* 201, 92-97 (2015).

9. Controlling single-molecule junction conductance by molecular interactions, Y. Kitaguchi, S. Habuka, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, H. Ueba, *Sci. Rep.* 5, 11796 (2015).

10. Controlled switching of single-molecule junctions by mechanical motion of a phenyl ring, Y. Kitaguchi, S. Habuka, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, H. Ueba, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 2088-2095 (2015).

11. Real-space characterization of hydroxyphenyl porphyrin derivatives designed for single-molecule devices, A. Shiotari, Y. Ozaki, S. Naruse, H. Okuyama, S. Hatta, T. Ariga, T. Tamaki, T. Ogawa, *RSC Adv.* 5, 79152-79156 (2015).

12. Adsorption and reaction of H<sub>2</sub>S on Cu(110) studied using scanning tunneling microscopy

A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, I. Hamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 4541-4546 (2016).

[学会発表](計 28 件)

1. H. Okuyama (invited), "Controlled switching of molecule-electrode interfaces", Workshop on controlled atomic dynamics on solid surfaces, San-Sebastian, 2013, 5.

2. H. Okuyama (invited), "Imaging molecular interaction between nitric oxide on Cu(110) with an STM", Vietnam-Malaysia International Chemical Congress, Hanoi, Vietnam, 2014, 11.

3. A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Real-space observation of H-atom transfer reaction:  $O + H_2S \rightarrow S + H_2O / Cu(110)$ ," 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2P1, Sendai, 2013, 6.

4. A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Real-space observation of H-atom transfer reaction:  $O + H_2S \rightarrow S + H_2O / Cu(110)$ ," 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2P1, Sendai, 2013, 6.

5. Y. Kitaguchi, S. Habuka, S. Hatta, H. Okuyama and T. Aruga, "Control and conductance measurement of single-molecule electromechanical switches", ACSIN-12&ICSPM21, Tsukuba, 2013, 11.

6. A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "STM study of NO reduction on Cu(110) by coadsorbed water molecules", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, 2014, 11.

7. H. Okuyama, Y. Kitaguchi, S. Habuka, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, H. Ueba, "Controlled switching of single-molecule junctions by mechanical motion of a phenyl ring", International workshop on molecular architectonics (IWMA2015), Shiretoko, 2015, 8.

8. H. Okuyama, Y. Kitaguchi, S. Habuka, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, H. Ueba, "Environmental

- control of single-molecule conductance”, 15<sup>th</sup> International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS15), San-Sebastian, Spain, 2015, 6.
9. H. Okuyama, Y. Kitaguchi, S. Habuka, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, and H. Ueba, “Environmental control of single-molecule junction conductance”, International workshop on molecular architectonics (IWMA2015), Shiretoko, 2015, 8.
  10. H. Okuyama (invited), “Single-molecule surface chemistry with an STM”, ICQM seminar, Beijing, China, 2015, 11.
  11. 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「水素結合による NO/Cu(110)の価電子状態と反応の STM 制御」, 日本物理学会 2013 年秋季大会、27aJA-2、徳島、2013 年 9 月 27 日.
  12. 塩足亮隼、北口雄也、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「NO の不対電子は Cu 表面上で生き残るか?」, 第 33 回表面科学学術講演会、26Ep01、つくば、2013 年 11 月 26 日.
  13. 奥山弘、塩足亮隼、八田振一郎、有賀哲也、「Cu(110)における NO の吸着状態と反応」, 表面界面スペクトロスコーピー 2013、三島、2013 年 12 月 7 日.
  14. 塩足亮隼、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「NO/Cu(111)の価電子状態と吸着構造の STM 観察」, 日本物理学会第 69 回年次大会、27pAP-8、神奈川、2014 年 3 月 27 日.
  15. 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、濱田幾太郎「Cu(110)における水素移動反応  $H_2S+O \rightarrow H_2O+S$  の直接観測」, 第 34 回表面科学学術講演会、8Bp02S、松江、2015 年 11 月 6 日.
  16. 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「Cu(110)に吸着した  $H_2S$  の STM 観測」, 日本物理学会 2013 年秋季大会、27pPSA-5、徳島、2013 年 9 月 27 日.
  17. 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「Cu 表面上における NO の吸着構造と価電子状態の STM 測定」, 新学術領域分子アーキテクトニクス第 3 回領域会議、A02-09、天童、2014 年 6 月 13 日.
  18. 塩足亮隼、三井拓也、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、小坂谷貴典、吉信淳、「NO/Cu(110)の吸着構造変化の振動分光・STM 測定」, 日本物理学会 2014 年秋季大会、9pPSA-109、春日井、2014 年 9 月 9 日.
  19. 塩足亮隼、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(111)表面上における一酸化窒素トライマーの形成」, 日本物理学会 2015 年年次大会、21pPSB-29、東京、2015 年 3 月 21 日.
  20. 奥山弘、「金属表面上における水素結合ダイナミクスの観測」第 35 回表面科学学術講演会、つくば、2015、12
  21. 奥山弘、「分子接合の可逆制御と分子伝導の精密計測」第 69 回超精密加工専門委員会研究会、大阪、2016、1
- 〔その他〕  
ホームページ等  
<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/hyouden/>
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