

論文内容の要旨

論文題目 Quantitative Understanding of Single Molecular Motion and Reactions through Inelastic Electron Tunneling by STM

(STMによる非弾性的トンネル電子注入に誘起された単一分子の運動・反応についての定量的理解)

氏名 本林健太

1. General Introduction

本研究は、分子の反応及び運動の確率・速度の測定を単一分子の振動エネルギーを始めとした物性測定に応用し、単一分子の化学分析及び構造解析、単一分子反応のメカニズム解析に応用するための枠組みを作る試みである。こうした測定が必要となるのは、分子デバイスのボトムアップ的構築法が求められている次世代ナノデバイス研究の分野、そして触媒反応メカニズムの完全理解を目指している表面化学の分野である。分子デバイスなどの構築の際には、構成要素や作成したナノ構造の分子・原子スケールでの化学的同定・構造決定が不可欠である。反応メカニズムはいかに原子を動かすか、つまり分子振動の誘起に帰着され、個々の分子内自由度間のエネルギー伝達過程が大きなカギを握る。こういった課題の解決のために、STMを用いた単一分子の運動・反応誘起と単一分子振動分光の確立が求められている。

STM(図 1(a))を用いた振動分光法は、非弾性トンネル分光法(STM-IETS)という方法がよく知られている。しかしこれは分子の伝導度測定(図 1(b))のため、振動励起により運動・反応が誘起される分子に適用できない。そこで、振動励起に誘起される分子の運動・反応の挙動から振動エネルギー

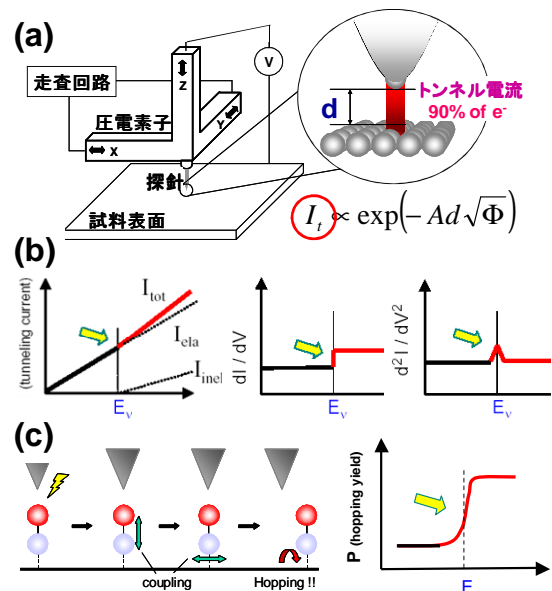


図 1. (a) STM, (b) STM-IETS, (c) STM-AS の動作原理模式図。

を見積もるアクションスペクトル測定(STM-AS)が考案された。一電子あたりの反応(運動)効率の電圧依存性を測定し、効率が上昇する点から振動エネルギーを見積もる(図 1(c))。しかし従来、振動のエネルギーの見積もりを経験的に行っていたため、振動エネルギーの算出が正確ではなかった。複数の振動シグナルが重なる場合、実験誤差の影響が大きい場合、多電子過程により反応が進行する場合などに誤差が大きかったため、汎用的なスペクトルの解析手法が求められた。またこれまでスペクトルの形状の議論がされてこなかったが、スペクトル形状の起源が分かれば他の分光法と同様、振動エネルギー以外の情報も得られるはずである。

そこで本研究は、STM-AS のスペクトルを汎用的な形で定式化し、実験結果のフィッティングによる定量的理解の方法の確立を目的とした。さらに、この解析方法と組み合わせた STM-AS を実際に分子の構造決定や反応機構の解明に応用し、その威力を実証することを目的とした。

2. Experiment

実験は、別の真空チャンバーに設置された超高真空・極低温対応型の Omicron 社製 LT-STM 及び HREELS (IB 500)を用いた。真空度 $\sim 10^{-11}$ Torr、基板温度は STM では 4.7-40 K、HREELS では 10-300 K で測定した。実験に用いた金属単結晶表面、Pt(111)、Pd(111)、Cu(111)は Ar⁺スパッタと加熱による通常の方法で清浄化した。水分子及び(CH₃S)₂ の吸着は、真空チャンバー内で 10 K から 50 K 程度に保った金属基板表面を 10^{-10} Torr 程度の分子に暴露することで行った。

3. Theory

反応速度が振動励起速度に比例し、また power law: $R(I) \propto I^n$ に従うことを基本原理として、STM-AS の定式化を行った。1) 弾性(非弾性)トンネル電流のサンプル電圧(V)に対する線形応答、2) 分子振動の状態密度の Gauss 関数による表現、3) 異なる振動モードが誘起する反応の独立性、の 3 点を近似した。結果、振動エネルギー Ω 、反応次数 n 、速度定数 K 、ブロードニング定数 γ をパラメータとする(1)式を得た。

$$Y(V)_{tot} = \sum_i K_i \frac{\prod_j f(V, \Omega_{i,j}, \gamma_{i,j})^{n_{i,j}}}{V} \quad (1)$$

一方反応次数は、反応に必要な電子数に対応し、整数値が自然である。非整数で観測された反応次数の解釈が長年の課題であった。本研究では、異なる反応次数を持つ複数の反応プロセスが同時進行し、各反応速度の和が測定された結果だと考えた。理論考察の結果、(2)式を得た。

$$R(I)_{tot} = \sum_N c_N I^N \quad (2)$$

4. Spectral fitting of STM-AS

(1)式は STM-AS の過去の実験結果をよく再現した。解析結果を通じて各パラメータがスペクトル形状に与える影響を調べると共に(図 2)、本解析が与える新しい情報を明らかにした。後者は、1) 振動モード間のエネルギー移動の時定数、2) 振動エネルギーと反応次数の同時決定、3) 振動由来の信号と誤差由来の artifact の判別、4) 重なった振動シグナルの判別、などである。

(2)式も、過去の非整数の反応次数が表れる R - I 曲線をよく再現した。多くの結果が(2)式の特徴

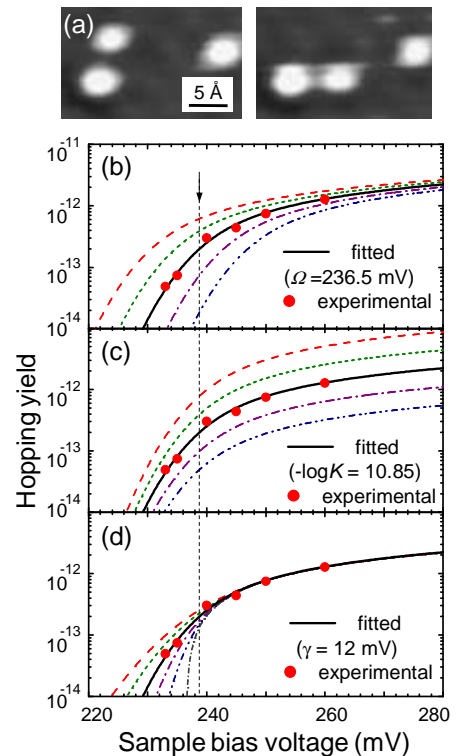


図 2. (a) Pd(110)上の CO の STM 像。(b-d) CO 拡散の STM-AS。実験結果(赤丸)と理論予測。

である下に凸な $R-I$ 曲線を示し、(2)式の妥当性を示唆している。(2)式により、個別の反応プロセスの速度の定量と、それによる反応メカニズムの推定が可能となった。

5. Isolated water molecules on metal surfaces

金属表面上に吸着した水分子の配向性は表面科学の分野で長らく議論的であった。水分子の小クラスターに関しては、様々な大きさのクラスターが混在して判別が難しく、データ解釈自体に問題があった。この問題の解決を目的として、Pt(111)と Pd(111)上の水分子モノマー及びダイマーの STM-AS 測定による構造解析を試みた。

水分子モノマー・ダイマーの両表面上の STM 観測により、水分子は常にオントップ吸着し、ダイマーでは一つの分子を中心にもう一つの分子が 4.7 K でも回転することがわかった(図 3 (a), (b))。

Pt(111), Pd(111)上の水分子モノマー・ダイマーの拡散に対する STM-AS 測定を行った。ダイマーの STM-AS は多数のピークを示す複雑なスペクトルを与えたが、(1)式により全て振動由来のシグナルであることが示され、振動エネルギーが決定された(図 3(d))。3種類観測された O-H(O-D) 伸縮振動と密度汎関数理論を用いた計算結果の比較から、回転する水分子の一つの水素原子が基板方向を向くことがわかった(図 3(c))。一方 Pd(111)上の水ダイマーの STM-AS では基板水分子間の水素結合由来の振動が検出されず、水素の配向性が異なる可能性が示唆された。

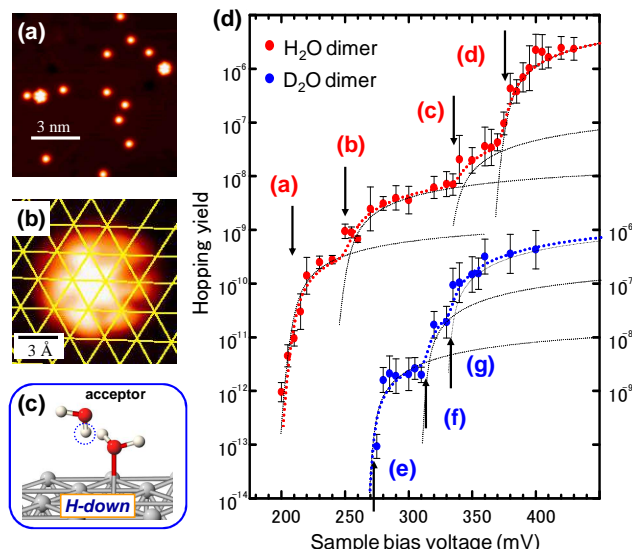


図 3. (a) Pt(111)上の水分子モノマー・ダイマーの STM 像。(b) Pt(111) 上の水ダイマーの STM 像。(c) STM-AS と理論計算から得られた水ダイマーの吸着構造モデル。(d) 水ダイマーの STM-AS の実験結果(●)

6. Reaction mechanism of dimethyl disulfide on Cu(111)

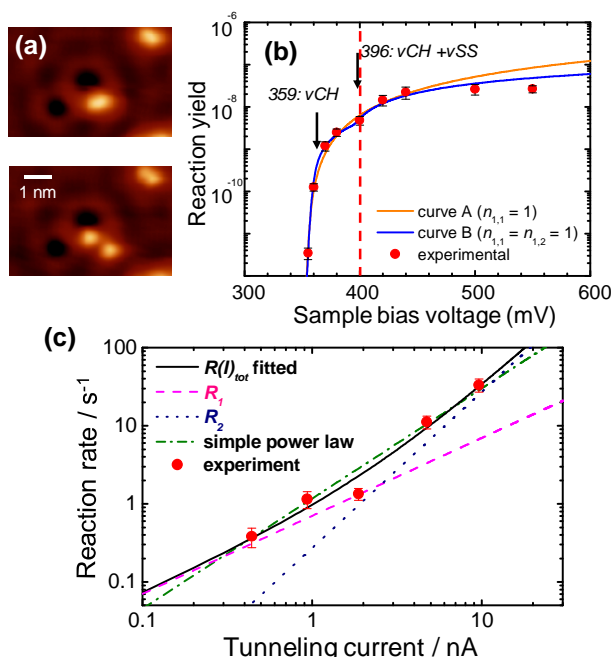


図 4. (a) Cu(111)上の(CH₃S)₂の解離前後の STM 像。(b) (CH₃S)₂ 解離の STM-AS。実験結果(赤丸)とフィッティング(curve B が正しい解析)。(c) 25 K における解離反応の電流依存性。実験結果(赤丸)と(2)式によるフィッティング(黒線)。

Cu(111)上における(CH₃S)₂の解離反応(図 4(a))は、自己組織化単分子膜形成素過程のモデルとして STM により研究されてきた。STM-AS では、C-H(D)伸縮振動 $\nu(\text{CH(D)})$ の二段励起、及びS-S伸縮振動 $\nu(\text{SS})$ と $\nu(\text{CH(D)})$ の結合音の一段励起による反応の進行が観測された。しかしこの結果は反応障壁の議論に矛盾を生じる。従来の反応機構で説明できないこの問題の解決を通じた新しい反応機構の発見を期待して、STM-AS の定量解析及び反応次数の温度依存性の測定、また振動モード同定のため HREELS 測定を行った。

従来考えられた $\nu(\text{CH(D)})$ の二段励起による反応の進行を想定した場合、(1)式は、結合音の励起に伴う反応次数変化を説明できなかった(図 4(b)橙線)。一方、2電子のうち1電子が $\nu(\text{CH})$ を、もう1電子が $\nu(\text{SS})$ を励起する想

定では、(1)式は全ての実験データを再現した(図 4(b)青線)。この結果から、 $\nu(\text{CH})$ の励起はエネルギー供給源として働き、 $\nu(\text{SS})$ の励起は $\nu(\text{CH})$ から $\nu(\text{SS})$ へのエネルギー移動の効率を上げるために必要で、結果生じる $\nu(\text{SS})$ の多段励起が反応を誘起する、というメカニズムを提案し(図 5 (a), (b))、反応障壁の矛盾を解消した。STM-AS にピークが現れない隠れた振動モードの励起を(1)式による解析で検出できることを示した。

$\nu(\text{CH(D)})$ は励起でき倍音は励起できない条件における反応次数の温度依存性の測定では、25 K 前後で反応次数が 2 から 1 へ変化した。これは、束縛回転振動の熱励起と $\nu(\text{CH})$ の電子による励起が同時に起こることで進行する反応の影響と解釈できる。熱励起された振動モードのエネルギーは、25 K で

観測された非整数の反応次数を(2)式を用いて解析(図 4(c))することで $16 \pm 2 \text{ meV}$ と算出され、反応のポテンシャル表面を変化させて反応を促進するメカニズムが提案された(図 5 (c)-(f))。

2 つの振動モードの同時励起による反応の観測は、CO 分子以外で初めてである。特に異なる組み合わせの複数のモードが反応を進行させたのは初めてである。このような複雑な反応メカニズムに対し、熱エネルギーを併用して選択的な反応パスのコントロールに成功した。単一分子反応のメカニズムの理解、及び化学反応の選択的制御において重要な成果である。

7. Conclusion and Outlook

実験手法として提案されていたが解釈に課題のあった STM-AS を、理論的な裏付けと定量的な解析手法を加えることで、単一分子振動分光手法として確立した。振動ピークの判別や正確な振動エネルギーだけでなく、反応次数や反応速度定数など、反応機構の理解のために重要な情報をスペクトルから取り出す方法を確立した。

STM-AS は従来あまり実用されてこなかったが、本研究によってスペクトルの解釈が保証され、詳細な吸着構造の決定や反応メカニズムの解析に有用であることが示されたので、今後は広く実用されることが期待される。分子素子の設計や分子・原子操作技術の発展に伴い、分子デバイスの作成技術等に応用されていくであろう。

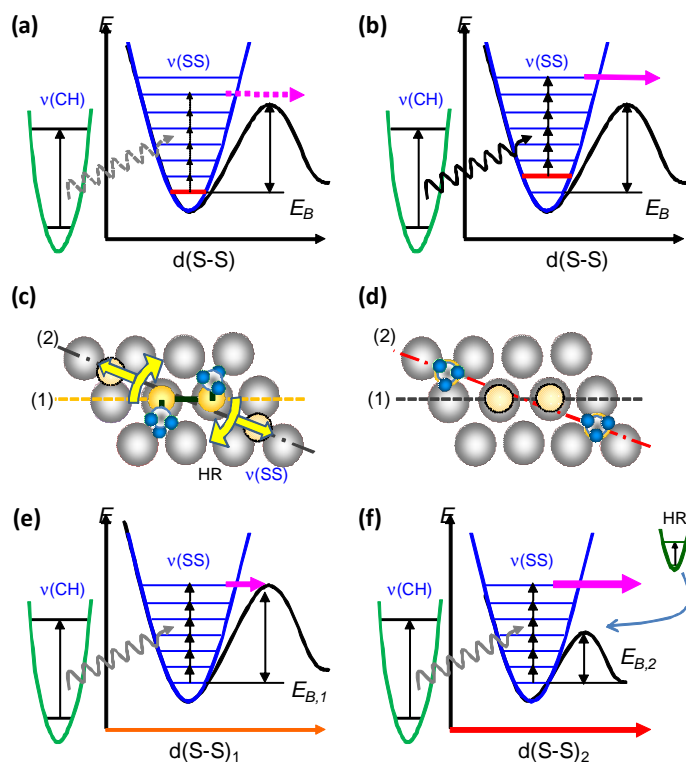


図 5. (a) (b) 2 電子過程による $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 解離メカニズムの模式図。 $\nu(\text{SS})$ が励起状態のときのみ $\nu(\text{CH})$ からのエネルギー伝達が起こり反応が進行する。(c) (d) 束縛回転モードの励起により、 $(\text{CH}_3\text{S})_2$ の配置が解離生成物の配置に近づく。これは、反応のポテンシャル表面を変化させ、反応バリアを下げて反応の効率を上昇させる。(e) (f)