

水クラスターにおける水素結合交換の実空間観測 Real-Space Observation of Hydrogen-Bond Exchange in Water Clusters

熊谷 崇, 海津 政久, 奥山 弘
京都大学大学院理学研究科化学専攻

T. Kumagai, M. Kaizu, H. Okuyama

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

Structure and dynamics of individual water clusters adsorbed on Cu(110) were studied by using a scanning tunneling microscope (STM) at 6 K. The dimer consists of hydrogen-bond donor and acceptor molecules, and dynamically rearranges the hydrogen bond, resulting in the interchange of their roles. The large isotope effect (~ 60) was observed in the interchange rate between $(\text{H}_2\text{O})_2$ and $(\text{D}_2\text{O})_2$, suggesting that the process involves quantum tunneling. The interchange motion was enhanced upon the excitation of a specific vibration mode that correlates with the reaction coordinate.

1. はじめに

水分子は水素結合によって互いに結び付きネットワークを形成する。液体の水では水素結合の生成・切断を繰り返しながら、そのネットワークは時間とともに組み換わっており、水素結合のダイナミクスは水溶液中の化学反応や生体反応などにおいて重要な役割を担っている。気相の水分子ダイマーやトライマーなどの少数クラスターは水素結合を含む簡単な系で、そのダイナミクスを理解するためのプロトタイプとして分光学的手法や理論計算によって頻りに調べられてきた[1,2]。気相の水ダイマーは水素結合のドナーおよびアクセプター分子から構成されており、水素結合の組み換えによる等価な配置が8つ存在する。それらの中には量子論的な重なりが生じており、振動 - 回転スペクトルのエネルギー準位に分裂線を与える。2種ある組み換え過程のうち、ドナーとアクセプター分子がそれぞれの役割を入れ替える過程（ドナー - アクセプター交換）については、分裂幅から対応する交換頻度は 10^9 s^{-1} と見積もられている。さらに特定の振動モードと交換運動の結合も見出されている[3]。

一方、金属表面における水分子の振舞いはコロイド化学、電極反応、不均一触媒などと関連し、学術的にも重要なテーマである超高真空中の金属表面における水分子の研究は既に40年以上の歴史があり、これらの研究成果は数報のレビューにまとめられている[4,5]。水 - 金属表面系では水素結合による水分子間の引力相互作用が水分子 - 基板金属間の相互作用の大きさに近いこと、両者の相対的な強さによって多彩な吸着構造が形成される。過去の分光・回折法を用いた研究では100 K程度で水分子が金属表面に形成する1分子レイヤー構造に焦点が当てられ、その超構造や成長様式に関する研究が活発に行われてきた。一方、薄膜の形成過程を理解する上で、まず金属表面に孤立した水分子や少数クラスターの構造やダイナミクスを知ることは重要である。表面における少数クラスターの構造、拡散、そして水素結合の組み換えを含む水分子のダイナミクスを理解することは、複雑な固体表面の「濡れ」のメカニズムを原子レベルで理解するための第一歩であると考えられる。

我々は最近、Cu(110)表面に吸着した水ダイマーにおいて、ドナー - アクセプター交換運動を走査

トンネル顕微鏡 (STM) によって直接観測し, この交換過程に水素原子のトンネル効果が含まれることを提案した[6]. 測定はすべて 6 K で行っている. 本稿ではダイマーに加えてトライマーの構造と水素結合の組み換え運動について紹介する.

2. 方法

実験は STM (超高真空中, 6 K) を用いて行い, 探針には電解研磨した W 線を用いた. Cu(110) 単結晶基板は Ar^+ スパッタと電子衝撃によるアニールを繰り返すことで清浄化を行った H_2O および D_2O を基板温度 12-30 K で熱シールド内に導入した. 吸着温度を制御することにより, モノマー, ダイマー, トライマーなどを作り分けることができる. すなわち 20 K 以上では水分子が十分熱拡散する結果, トライマーなどのクラスターが多く表面に生成する. また STM を含むチェンバー内には実験後も水分子が残留するため, 同位体を切り替えて実験を行う前にはチェンバー全体のベーキングを行った.

水分子クラスターの構造最適化と吸着エネルギーの計算, および STM シミュレーションは DFT に基づく第一原理分子動力学プログラム STATE を用いて行った[7]. 交換相関エネルギーおよびポテンシャルには Perdew, Burke, Ernzerhof による一般化密度勾配近似[8]を適用した. 原子核ポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャル[9]を用いて表現した. 波動関数と補強電荷密度は平面波基底で展開し, カットオフエネルギーはそれぞれ 25 および 225 Ry とした. Cu(110) 表面のモデリングは 5 層スラブを用いて行い, ダイマー (トライマー) の構造計算には (2×3) ((2×4)) 表面ユニットセルを採用し, ブリルアン域積分には $16(64)$ k 点を用いた. ダイマーに対する STM シミュレーションは (3×4) ユニットセル, 64k 点を用い, Tersoff と Hamann[10]の方法により行った.

3. 水分子モノマー

基板温度 20 K 以下で水分子に露出すると, 表面上には水単分子が主に観測される (図 1a). モノマーは丸く明るい構造として観察され, DFT 計算によると基板 Cu 原子のほぼ真上に, 分子面を横にして吸着している (図 1b,c). 図 1a の挿入図は一酸化炭素 (暗い) と並べて測定した像である. 一酸化炭素は Cu 原子の真上に吸着することが既に知られており, 相対位置から水分子は確かに Cu 原子の上にあることがわかる. また図 1a 右上の水分子は途中で切れているように見えるがこれは測定中に水分子が表面に沿って ($[\bar{1}10]$ 方向に) 隣の Cu 原子の上に移動した (Cu 原子間距離 a_0) ことによる. 定量的な解析により, 水分子の移動頻度は 6 K において約 7 秒に 1 回であることがわかった[11].

4. 水分子ダイマー

ダイマーはモノマー同士を意図的に衝突させることによって簡単に生成することができる. 図 2 は水ダイマーの生成を捉えた STM の連続像で, 図 2a の丸い輝点は

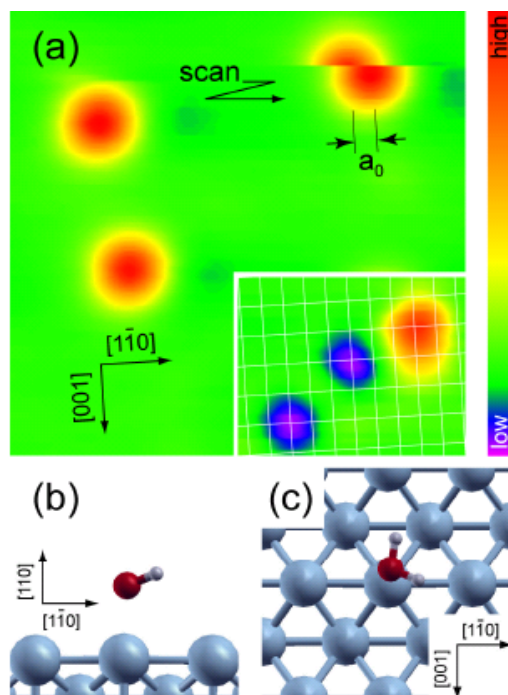


図 1 (a) 水モノマーの STM 像. 挿入図は CO 分子 (暗い構造) との共吸着像. メッシュは Cu 基板を示す. (b), (c) DFT 計算によるモノマーの吸着構造.

すべてモノマーである。バイアス電圧 $V_s > 43$ mV においてモノマーの原子列に沿った移動が STM により誘起されるので [11], これによりモノマー同士を衝突させた (図 2b)。高バイアス電圧で分子にトンネル電子を注入することにより、特定の分子振動が励起され、分子内の非調和結合により並進運動が誘起される。これは分子振動励起を利用した STM による分子操作の一種である。図 2c に見られるように生成したダイマーはノイズのような揺らぎを示す像として観測された。STM 像は図中に示した方向にラスタ走査して取得しているため、像がこのような切れて見えるのは分子が $[1\bar{1}0]$ 方向に断続的に動いていることを示している。つまり、ダイマーは原子列方向に沿って 2 状態間を絶え間なく運動しているように見える。

ダイマーの STM 像は重水素置換した水では劇的に変化する。図 3a は $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{D}_2\text{O})_2$ を同時に捉えた STM 像で、 $(\text{D}_2\text{O})_2$ では $(\text{H}_2\text{O})_2$ で見られる運動の速度が著しく遅くなるため、静止した状態を観測することが可能になる。ダイマーは $[1\bar{1}0]$ 方向に軸をもつ卵型の構造として観測される。この卵型は $(\text{H}_2\text{O})_2$ の 2 状態それぞれの包括線においても観測されることから、両者は動的な性質のみが異なっていることがわかる。図 3c はスキャン中に $(\text{D}_2\text{O})_2$ の運動を捉えた STM 像であり、ダイマーは 2 配位の short-bridge サイトを反転中心として (b) と (d) の等価な状態間を行き来している。

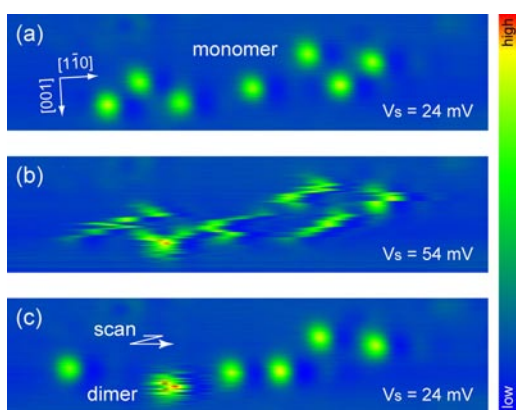


図 2 モノマーからダイマーの人工的作成。
(a) 通常の測定はサンプルバイアス電圧 24 mV で行い、(b) 54 mV でモノマーの移動が誘起される。(c) 形成したダイマーは 2 状態間を行き来しているように見える。走査領域は $4 \times 16 \text{ nm}^2$ 。

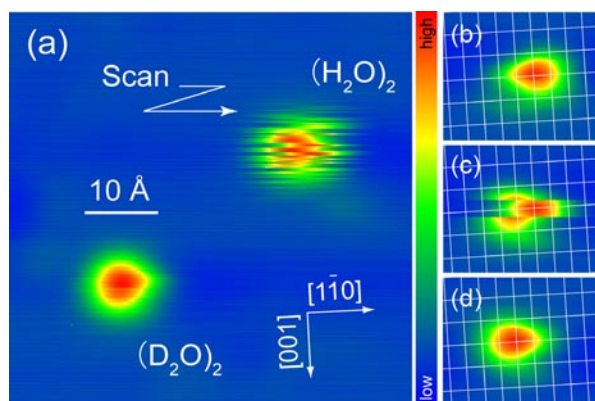


図 3 (a) $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{D}_2\text{O})_2$ の STM 像の比較 ($5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$)。 (b)-(d) $(\text{D}_2\text{O})_2$ の STM 像 ($2.4 \times 2.0 \text{ nm}^2$)。メッシュは Cu 原子の格子を表す。ダイマーは (b) と (d) の等価な 2 状態間を行き来する。

図 4 は DFT によって得られたダイマーの安定構造および STM シミュレーションである。ダイマーは基板原子列に沿って水素結合を形成しており、ドナー分子 (下) とアクセプター分子 (上) は高さが 0.067 nm 異なっている。また吸着エネルギーは 56 kJ/mol である (気相のダイマーに対して)。同様の構造が Ag の最密面で既に見出されている [12]。この構造に対して計算された STM 像は大小 2 つの輝点で特徴づけられており、実験で得られた卵型の像を定性的に再現している。高い位置にあるアクセプター分子がより明るい。従って実験で得られた STM 像に対して、明るい側の on-top 位置にアクセプター分子、もう片方の on-top 位置にドナー分子が吸着していると決定した。さらにこのときダイマーの運動は、ドナーとアクセプターが役割を入れ替える運動、すなわちドナー - アクセプター交換に対応していることが明らかとなった (図)。

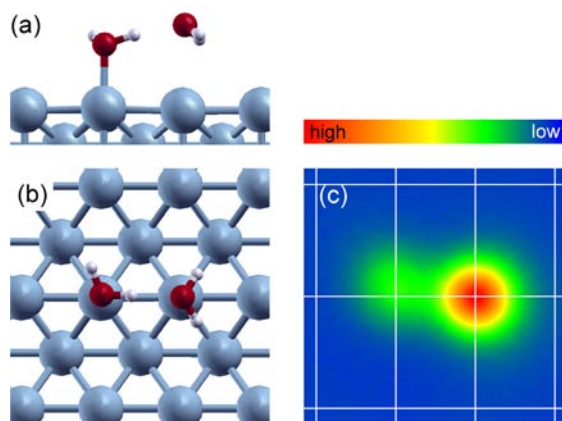


図4 (a),(b) DFT 計算により得られたダイマーの吸着構造. (c) この構造に対する STM シミュレーション. 水素結合のアクセプター分(右側)がより高い位置にあり、従って明るく観測される。

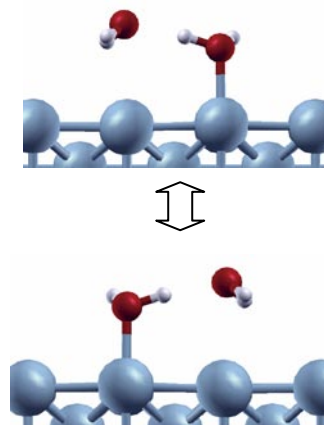


図5 ドナー - アクセプター交換反応. 水素結合を組み替えることにより、それぞれの分子がドナーとアクセプターとしての役割を交換する。

交換運動のメカニズムを調べるため、交換頻度 R の定量的な解析を行った。STM 探針をダイマー上に固定し、フィードバック回路を切断した状態でトンネル電流の時間変化を測定した(図 6a)。電流値が階段状に変化する瞬間が交換反応に対応しており、反応間の時間から統計的に交換頻度を算出した。具体的には反応間に要する時間をヒストグラムとして、これを指数関数 $= N_0 \exp(-Rt)$ でフィッティングすることで交換頻度 R を得た。図 6b に示すヒストグラムでは縦軸が対数表示になっており交換頻度は直線の傾きから与えられる。最大でおよそ 10 倍電流値を変化させて(0.06~0.7 nA)測定を行ったが、それぞれの電流値で頻度はほとんど変化せず、 $(6.0 \pm 0.6) \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ を得た。すなわち、 $V_s = 24 \text{ mV}$ の条件下では交換頻度は電流量(注入される電子の数および探針 - 分子間の距離)に依存せず、観測された運動はダイマー固有の(探針誘起ではない)ものであることがわかる。一方 $(\text{D}_2\text{O})_2$ では $V_s = 24 \text{ mV}$ においてその頻度は $1.0 \pm 0.1 \text{ s}^{-1}$ と求められ、交換頻度における同位体比が 60 となった。この大きな同位体効果は交換過程に水素のトンネル効果が含まれていることを示唆している。ダイマーのドナー - アクセプター交換は図 6f に示すような二重極小のポテンシャルにおける運動であるそこで理論計算によって交換運動の遷移状態を求めその障壁を算出した。計算結果から遷移状態として図 6f に示す C_{2v} に属する構造が得られた。求められた障壁は 23 kJ/mol であり、 6 K では熱的に越えることはほとんどできない。このことは交換反応にトンネル効果が含まれることを支持している。ところで、気相の $(\text{H}_2\text{O})_2$ に対して測定された交換頻度は 10^9 s^{-1} であり、今回の場合($\sim 60 \text{ s}^{-1}$)と 10^7 もの違いが見られる。これはダイマーが金属表面に吸着するために交換の障壁が増加することが理由の一つとして考えられる(気相の交換障壁は 2.48 kJ/mol [2])。さらに表面上では、交換の過程で酸素原子が互いに同じ高さまで移動する必要があるため、水素だけでなく酸素原子の運動が比較的大きくその過程に含まれる。今回の交換運動を定量的に理解するためには、酸素の座標も含めた多次元のポテンシャルを構築し、その上での量子論的な考察が必要である[3]。

次に、交換頻度の電圧依存性を示す。図 6c は $I_t = 0.5 \text{ nA}$ で一定として測定した交換頻度を V_s に対してプロットしたグラフで $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{D}_2\text{O})_2$ の頻度をそれぞれ \circ および \triangle で示している。交換頻度は 40 mV 付近から V_s に依存性を示し、ある閾値で増加する。すなわちこの電圧域で STM により交換反応が誘起されている。閾値は $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{D}_2\text{O})_2$ とでそれぞれ $45, 41 \text{ mV}$ であり、同位体効果(~ 1.1)が見

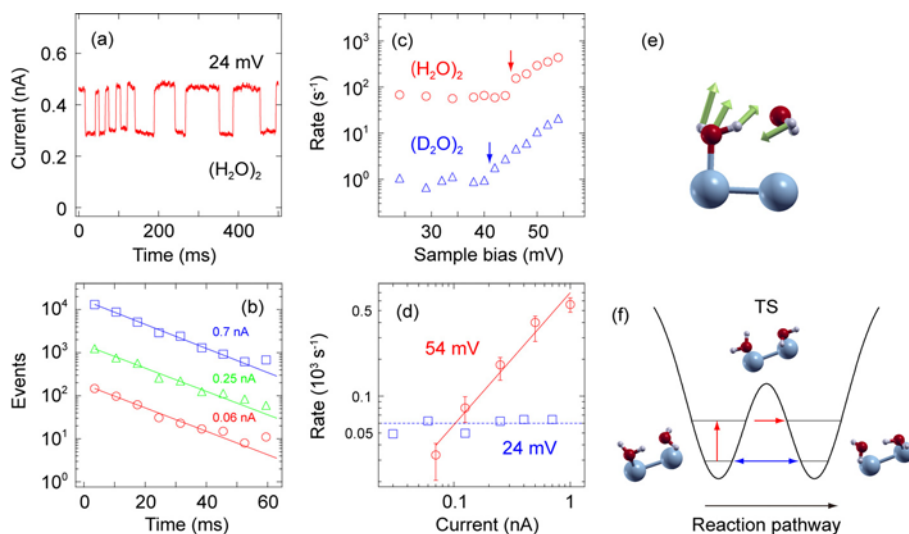


図6 (a) 交換反応の実時間計測. 反応の瞬間, トンネル電流が不連続に変化する. (b) バイアス 24 mV において測定した交換時間のヒストグラム. 電流に依らず交換頻度 (傾き) は一定となる. すなわち 24 mV 下では交換運動はダイマー本来の運動である. (c) 交換頻度の電圧依存性. ある閾値以上で頻度の増加が観測される. すなわち交換運動が STM により誘起される. (d) 閾電圧前後における交換頻度の電流依存性. 後者については誘起による運動を評価するため, 自然な運動による頻度を引いてある. 誘起された運動は電流に対して 1 次の依存性を示す. (e) DFT により得られた交換を誘起する振動モード. (f) 交換の反応座標. 赤は振動励起を介した交換反応. 反応障壁は 23 kJ/mol.

られた. さらに図6dは $(\text{H}_2\text{O})_2$ に対する $V_s = 54 \text{ mV}$ における電流依存性(○)を示している. ここでは比較のために $V_s = 24 \text{ mV}$ における電流依存性を□で示しているが, 先にも述べたようにこちらは電流量に依存せず一定である. 分子の運動がトンネル電子によって誘起される場合, その頻度は $R \propto I_t^N$ と記述され, 次数 N は運動に必要なとされる電子数となる. $V_s = 54 \text{ mV}$ では R が電流量に対して1次の依存性を示すことから, 交換反応の誘起は電子過程で進行していることがわかる. また, 閾値の同位体比(~ 1.1)から並進振動モードの励起を介していると予想される. そこで理論計算によってダイマーの振動解析を行い, 対応する振動モードとして図6eに示すドナー-基板間の伸縮アクセプターの回転を含む振動を決定した (計算による振動エネルギーは36 meV). このモードはドナーとアクセプターの高さの差を減少させる振動であり, 交換の反応座標に直接関連している. 従ってSTMによる交換運動の誘起は, 図6fに赤線で示す振動誘起トンネリングの機構で説明できる. すなわち振動励起を経由することで, ポテンシャルの幅が狭くなりトンネル確率が大幅に増加する.

5. 水分子トライマー

水のモノマーやダイマーは6 KのCu(110)表面上をゆっくり移動するが, トライマーでは移動は観測されない. 図7はトライマーのSTM像とDFT計算によって得られた安定構造を示している. トライマーは非対称な三角形の輝点として観測され, これには3つの等価な配向が存在する(図7a-7d). STM像に重ねた白い線はCu(110)の格子点を示しており, (a)の黒丸は分子の吸着位置を示している. トライマーは安定で1つの配向でほとんど静止している. 一方, これも状態間の転移が, バイアス電圧 $\sim 200 \text{ mV}$ 以上の印加により誘起される. (b)のアスタリスクは, その転移において対称中心となる

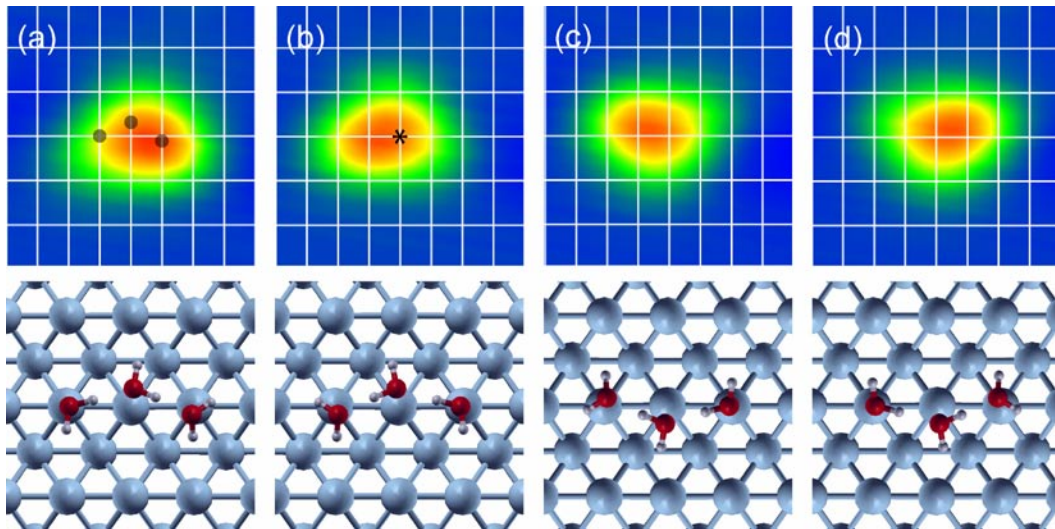


図7 トライマーのSTM像(上, $2.3 \times 2.3 \text{ nm}^2$)とDFTにより得られた吸着構造(下). トライマーは4つの等価な配置を持っており、水素結合の組み替えにより互いに移行する. STM像は同じ場所である. (a)の黒点は水分子の位置を表わしており、(b)のアスタリスクは変換の中心にあるCu原子を示している. 6 Kにおいて相互の変換はほとんど観測されないが、バイアス電圧を増加することにより、ダイマーと同様に組み替え反応を誘起することが可能である.

格子点である. それぞれのSTM像の下隣にはDFT計算によって得られた対応するトライマーの構造を示している. トライマーは3つの分子が原子列に沿って鎖上につながれているSTMによって水素結合の組み替えが誘起され、その結果4つの構造間を移行することがわかった. 他の表面におけるトライマーの構造として、Ag(111)では、ドナー分子1つに対してアクセプター分子を2つ有する二等辺三角構造[12], またPt(111)では3つの分子がそれぞれ水素結合で環状に結ばれた構造[4]が理論計算によって提唱されている. このように、水分子がクラスターを形成していくにつれて、その構造は表面の原子種や指数面に依存していく. 初めに述べた、水分子の多彩な表面次元(または1次元)ネットワーク形成とそのダイナミクスを理解する上で、このような少数クラスターの研究は基礎的知見を与えると考えられる.

6. まとめ

Cu(110)表面で水分子のダイマーおよびトライマーの構造とダイナミクスをSTMとDFT計算により1分子レベルで研究を行った. クラスター内の水素結合組み換え反応を直接観測した. 特にダイマーにおいて交換反応を定量的に評価し、その頻度に~60倍という大きな同位体効果を発見した. さらにDFT計算で反応障壁を見積もり、交換過程に水素原子のトンネル効果が含まれていることを提案した. また、特定の振動励起によって交換頻度が増加する現象を見出し、振動誘起トンネリングの機構を提唱した. トライマーについては4つの等価な構造を有することをSTMにより確認し、DFTにより鎖状構造を提案した.

表面における水素原子(プロトン)のトンネル効果がSTMにより「見える」ようになってきた. 水素原子は表面上の様々な化学反応において中心的存在であり、トンネル効果がどのような役割を果たすのか興味深い. 可視化による新しい現象の発見が、今後大いに期待される.

謝辞

DFT 計算は大阪大学産業科学研究所の濱田幾太郎博士研究員、森川良忠准教授の協力を受け、東京大学物性研究所スーパーコンピュータセンターで行いました。

参考文献

- [1] T. R. Dyke, K. M. Mack, and J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* 66, 498 (1977).
- [2] R. S. Fellers, C. Leforestier, L. B. Braly, M. G. Brown, and R. J. Saykally, *Science* 284, 945 (1999).
- [3] N. Pugliano, J. D. Cruzan, J. G. Loeser, and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* 98, 6600 (1993).
- [4] P. A. Thiel and T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7, 211 (1987).
- [5] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46, 1 (2002).
- [6] T. Kumagai, M. Kaizu, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, I. Hamada, and Y. Morikawa, *Phys. Rev. Lett.* 100, 166101 (2008).
- [7] Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* 51, 14802 (1995).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [9] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [10] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1998 (1983).
- [11] T. Kumagai et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 6, 296 (2008).
- [12] A. Michaelides and K. Morgenstern, *Nat. Mater.* 6, 597 (2007).
- [13] R. L. Redington, *J. Chem. Phys.* 113, 2319 (2000).
- [14] S. Meng, E. G. Wang, and S. Gao, *Phys. Rev. B* 69, 195404 (2004).

著者略歴

熊谷 崇

2008 京都大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了
現在 同博士課程 2 年, 学術振興会特別研究員



海津 政久

京都大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了
同年 (株) 日立製作所入社



奥山 弘

1998 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了
1998 理化学研究所博士研究員
1999 京都大学大学院理学研究科助手
2005 京都大学大学院理学研究科助教授 (2007 より准教授)

