

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	くまがい たかし 熊谷 崇
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目) Visualization of Hydrogen-Bond Dynamics with Water-Based Systems Assembled on a Metal Surface (金属表面に形成した水分子系における水素結合ダイナミクスの実空間観測)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 奥山 弘 准教授 有賀 哲也 教授 松本 吉泰 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博 士 （ 理 学 ）	氏名	熊谷 崇
論文題目	Visualization of Hydrogen-Bond Dynamics with Water-Based Systems Assembled on a Metal Surface (金属表面に形成した水分子系における水素結合ダイナミクスの実空間観測)		
(論文内容の要旨)			
水は多くの自然現象に関連した非常に重要な物質であるとともに、人間にとって最も身近な物質の一つである。水は幅広い分野の研究対象となり、これまでに膨大な数の研究報告がなされてきた。しかし、現段階においても水の構造、物性にはいくつかの未解決問題が存在しており多くの科学者の興味を引き付ける結果となっている。水は分子としては単純な構造をもっているが、その性質は独特かつ複雑である。その起源は水分子のもつ強い分子間相互作用(水素結合)と水分子を構成している水素の量子効果(トンネリング、ゼロ点エネルギーの効果など)にあると考えている。そしてこれらの現象に対する微視的な理解については明らかでない部分が残されている。そのような考えのもと本研究ではテンプレートとなる物質表面上に水分子を単離して水の少数クラスターなどのモデル系を単分子から人工的に形成し、そこで起こる現象をサブナノスケールの領域で実際に観察することで水素結合や水素の量子効果について新たな知見を与えることを目的とした研究を行った。 1980年代に開発された原子分解能を有する顕微鏡である走査トンネル顕微鏡(STM)は分子を実空間で観察し、かつ人工的に分子を動かすことが可能な装置であり上述の研究目的を達成するための手法として用いた。また、大規模計算機を用いた理論的アプローチを共同研究者の協力を得て行い、実験結果を検証するための手段として用いてきた。実験は超高真空中でテンプレートとなる清浄化された単結晶金属表面を極低温まで冷却し、そこへ水をごく少量吸着させることで表面上に水分子を単離して行った。単結晶表面にはCuの(110)表面を用い、原子レベルで規定されたテンプレートとした。本研究では困難であると思われていたSTMによる水の単分子操作法を実現した。また、水分子の選択的な解離反応の誘起によって水酸基(OH)や酸素原子(O)を生成することにも成功した。これらの手法を用いて水の少数クラスターや水酸基クラスター、そして水-水酸基の複合体など水素結合のダイナミクスを調べるためのモデル構造体を単分子レベルの正確さで組み立て、そこで起こる現象を直接観測してきた。水の二量体では水素結合交換を直接観測した。STMの時間分解測定によってH₂OおよびD₂Oの二量体の交換速度に60倍の同位体効果を定量し、交換の素過程がトンネリングによって支配していることを示した。表面に単離した水酸基では水素のトンネリングによって構造の反転が起きていることを示し、水-水酸基の複合体ではゼロ点エネルギーの効果によって水素が非局在化する低障壁水素結合を形成していることを示した。さらに水と水酸基とからH₂O·OH·OH(-OH)と表される一次元水素結合系の形成を行い、H₂O·OH·OH(-OH)↔(OH)·OH·OH·H₂Oという水素の多重輸送現象を誘起、観測することに成功した。 これらの研究によって量子効果を含む水素結合ダイナミクスの微視的過程を明らかにした。また、本研究成果の一般へのインパクトとして単分子からのモデル構造体の組み立て、そこで起こる現象の解明手法確立という意味でナノサイエンス、テクノロジーの分野に貢献した点が挙げられると考えている。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて金属表面上に水の少数クラスターなど望みのモデル系を単一分子から組み立て、そこで見られる水素結合ダイナミクスを STM によって単一分子レベルで直接観察し、その素過程を明らかにしている。水二量体の実験結果では水素結合の交換過程がトンネリングによって支配されていることを実験的に見出し、STM の時間分解測定を応用して交換速度の定量的な解析に成功し、水 - 水酸基の一次元水素結合系では水素の多重輸送現象を誘起・観測し、さらには水の分子振動が水素輸送を駆動していることを実験的に明確に示すことに成功している。これらの成果は基礎科学的な観点から重要な内容を含むものである。特に量子効果を含む水素結合ダイナミクスを直接観察した点において新たな研究領域を切り開いた研究であり、博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認められる。

また、平成 23 年 1 月 18 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。発表および質疑応答の内容は学位申請者が主体的に本研究を遂行してきたことがうかがえるものであり、その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降