Pt(111) 表面に吸着した水分子モノマーおよび ダイマーの表面ダイナミクス[†]

本林健太^{*,**}・松本周子^{***}・金 有洙^{*}・川合真紀^{*,**}

^{*}理化学研究所 ☎ 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

^{**}東京大学大学院新領域創成科学研究科 ☎ 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

^{***}学習院大学理学部物理学科 ☎ 171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

(2007 年 2 月 16 日受付; 2007 年 3 月 23 日掲載決定)

Surface Dynamics of Water Monomers and Dimers on Pt(111) Surface

Kenta MOTOBAYASHI^{*,**}, Chikako MATSUMOTO^{***}, Yousoo KIM^{*} and Maki KAWAI^{*,**}

^{*}Surface Chemistry Laboratory, RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

^{**}Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo,
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561

^{***}Department of Physics, Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588

(Received February 16, 2007; Accepted March 23, 2007)

Isolated water molecules such as monomers and dimers on Pt(111) surfaces with low degree of coverage were directly observed by scanning tunneling microscopy (STM) at low temperatures. A water monomer is shown as a single protrusion in the STM image. While, a dimer appears as a 6-fold symmetric “flower-like” protrusion, which can be explained by the model that one of the water molecules in the dimer is rotating around the other. The adsorption sites of a dimer were also determined as both molecules on atop sites. Indeed, we have succeeded in forming and breaking dimers by exciting molecular vibrations with inelastically tunneled electrons from an STM tip. It turns out that a dimer is more stable than a monomer when the sample bias voltage is shifted. We also report on vibrationally induced lateral hopping motion of both monomer and dimer molecules by injecting tunneling electron.

KEYWORDS : scanning tunneling microscopy, adsorption structure, surface diffusion, platinum, water

1. 緒 言

水, H₂O は, その分子構造の単純さにもかかわらず, 自然界において多彩な役割を担うことはよく知られている。特に生命活動には欠くことのできない物質であり, さらに気象学や工業などもその存在抜きに語ることはできない。この重要な物質の物性を知るために長い歴史の中で様々な研究が行われてきたが, その一つのアプローチとして, 金属表面上に吸着した水分子についての考察がある¹⁾。このシステムは, 燃料電池の反応に代表され

る電極反応, 触媒反応, 金属の腐食反応, などにおいて特に重要で²⁾, 大きな興味を持って取り組まれている研究テーマである。一般にはルテニウムを用いた研究^{3~7)}が盛んであるが, 本研究では実際に燃料電池に用いられるなど応用面において重要性の高い白金基板表面に注目した。

Pt(111) や Ru(0001) などの最密充填面を持つ金属表面の基板上に, 140 K 程度で 1 ML 以下に相当する水分子を吸着させると, バルクの結晶構造とよく似た Bi-layer と呼ばれる構造をつくることがわかっている^{3,8)}。金属原子と水分子との相互作用の研究として多くの議論が展開されており, 特に水分子の解離の有無をめぐる Ru(0001) における一連の論争が有名である^{4~7)}。それ

[†] 第 26 回表面科学講演大会 (2006 年 11 月 6 日~11 月 9 日) にて発表

E-mail : maki@riken.jp

でも未だ構造の詳細について決着のつかない部分もあるが、Pt(111) 表面上における Bilayer の構造はほぼ解決したと見られている^{8~11)}。

一方で、Bilayer の議論だけではこのシステムについて限定された情報しか得られないとも言える。金属の水分子吸着系は、金属-水分子間と水分子同士の相互作用が拮抗している特徴あるシステムで、Bilayer のような大きなクラスターからはそれぞれの相互作用が混在した情報しか得られないからである。そこで我々は、これらの相互作用を切り離して考察するために、水分子のモノマーやダイマーに着目した。モノマーでは金属-水分子間結合のみを取り出すことができる一方、クラスターの最小単位であるダイマーからは分子間水素結合についての基本的な情報を得ることができる。

極低温において金属表面に吸着させた微量の水分子がモノマーやダイマーの形をとることは良く知られており^{12~14)}、またこれらについて振動分光の手法を用いて考察を行っている研究^{8, 15~17)}もいくつか報告されている。しかし、使われている手法の空間分解能はモノマーやダイマーを識別するのに十分ではないため、信号の帰属が難しく、一部ではお互いに主張の異なる論文なども発表されている^{8, 15)}。また実際にモノマーやダイマーを観察していることの証拠にも乏しい。信号強度を上げるためにある程度の吸着量を確保しなければならない点も、従来の研究手法を孤立吸着系に適用した際の不利な点と言える。

これらの問題点を解決するため、我々は極低温において走査トンネル顕微鏡 (STM) を利用した。STM を用いると原子分解能での測定が可能となり、表面の分子がどのような状態にあるかを直接観察することができるからである。また、非弾性トンネル分光 (STM-IETS)^{18, 19)} や Action spectroscopy^{20~22)} と呼ばれる手法を組み合わせることによって、単一分子レベルで振動分光を行うことができるという点も、STM の強みである。本研究では、表面の直接観察によって水分子のモノマーやダイマーの存在を確認し、吸着構造を明らかにすることに成功した。また触媒反応などにおいても重要な、水分子の表面拡散現象についても詳しく考察したので、これらについて報告する。

2. 実 験

本研究では、Omicron 社製・極低温対応型走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) を実験に用いた。測定は超高真空チャンパー (3×10^{-11} Torr) 内で、基板温度 4.7 K の極低温環境下で行った。水分子はガス導入チューブからチャンパー内に導入した。STM 探針には電解研磨したタ

ングステン探針を用いた。Pt(111) 単結晶基板の清浄表面は、 Ar^+ スパッタリングと電子衝撃法によるアニーリングの繰り返しによって得られた。

3. 結 果 と 考 察

水分子は低吸着量であっても 100 K 以上の基板温度では容易に拡散・会合して、ステップにおける鎖状構造²³⁾、テラスにおけるクラスターや二次元島状構造をとることが知られている^{8, 16)}。本実験ではこのような会合現象を避けるため、30 K 以下の基板温度で水分子を Pt(111) 表面上に吸着させた。これを 4.7 K 以下の極低温条件下で観察した結果得られたのが Fig. 1 の STM 像である。吸着量は約 0.005 ML 以下と見積もることができる。実験は $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{D}_2\text{O}$ の双方で行ったが、STM 像に特に異なる点は観測されなかった。Fig. 1 からわかる通り、Pt(111) 上には水分子に由来する 2 種類の輝点が観測された。一つは丸い円形の輝点であり、もう一つは六回対称形をした、花びら形のローブを持つやや大きな輝点である。観測された輝点の数はおよそ 10 : 1 程度の比率であった。円形の輝点に関しては、水平方向の長さが金属原子の核間距離と同程度であること、吸着量を下げてもより小さな輝点が観測されないことなどから、水のモノマーであると言える。後者の奇妙な形をした輝点は、六回対称性を持つ分子クラスターであるか、基板の対称性をなんらかの形で反映するものであると考えられる。

この輝点は何者であるかを知るために、モノマーを操作して大きなクラスターを形成することを試みた。STM を用いた原子・分子のマニピュレーションでは、分子を STM 探針で引っ張る、押す²⁴⁾、持ち上げて離す^{25, 26)}、といった方法が一般的である。それぞれ、分子と探針との引力的相互作用や斥力的相互作用、外部電圧による電場の効果を利用した操作方法であるが、これら

Fig. 1. Topographic STM images of isolated water monomers and dimers on Pt(111). (a) H_2O , $V_{\text{sample}} = 20$ mV, $I_{\text{tunnel}} = 0.5$ nA. (b) D_2O , $V_s = 40$ mV, $I_t = 0.5$ nA.

の手法に共通するのは分子が探針に接触，付着する点である。水分子は探針に付着しやすく，また付着した分子をうまく表面上に戻すことが困難であるので，探針と接触するようなマニピュレーション手法は水分子には不向きである。そこで本実験では，トンネル電子によって分子振動を励起し，その結果分子を表面上でホッピングさせる，という方法²⁷⁾をとった。探針を分子に接触させないマニピュレーションの方法として期待が持たれている手法である。メカニズムなどの詳細は後述する。

この方法でダイマーが形成する様子をとらえた STM 像が，Fig. 2 (a)–(d) である。Fig. 2 (b) に示すように，モノマーが2つ並んでいる領域においてモノマーの

Fig. 2 Sequential topographic STM images of forming (a)–(d) and breaking (e), (f) of water dimers. (a) H_2O monomers, $V_s = 30$ mV, $I_t = 0.5$ nA. (b) A closeup of the framed area in (a), $V_s = 30$ mV, $I_t = 0.5$ nA. (c) Hopping motions observed, $V_s = 110$ mV, $I_t = 1.0$ nA. (d) A dimer formation completed, $V_s = 40$ mV, $I_t = 0.5$ nA. (e) An image of a D_2O dimer before several 400 mV pulse biases, $V_s = 40$ mV, $I_t = 1.0$ nA. (f) An image of two monomers after pulse biases, $V_s = 40$ mV, $I_t = 1.0$ nA. Circled areas in (e) and (f) indicate the corresponding defects on the surface. It means that the molecules were migrated about 2 nm by applied several pulse biases.

分子振動を誘起するために通常より高いサンプル電圧 (110 mV)，電流 (1.0 nA) による走査を行った (Fig. 2 (c))。その結果モノマーがホッピングし，もう一つのモノマーと会合してダイマーが形成した (Fig. 2 (d))。形成したダイマーは六角形に見えるが，これをより高い分解能で観察すると Fig. 1 と同様にローブを持った輝点の像を得ることができる。また逆に，水ダイマーを分解して2つのモノマーを得る試みにも成功した。Fig. 2 (e) のダイマーに対して電圧 400 mV，電流 4 nA のパルス電圧を 0.5 秒間印加する試行を数十回行ったところ，ホッピングを繰り返した末に，最後には Fig. 2 (f) に見られるようにダイマーを二つのモノマーに解離することに成功した。以上のようなマニピュレーションの実験から，Fig. 1 に見られる六回対称の花びら形の輝点は水分子のダイマーであることがわかった。

表面吸着種が判明したところで，以下では水モノマーおよびダイマーの吸着構造について議論する。STM 観察では探針先端を分子で修飾すると，通常より高い分解能で表面が観察できることが知られている²⁸⁾。そこで本研究でも，水モノマーおよびダイマーの吸着サイトおよび吸着構造についての情報を得るため，探針に水分子を付着させて STM 観察を行った。その結果，表面金属原子像と吸着水分子を同時に捉えた像が得られた (Fig. 3

Fig. 3 (a) A topographic STM image of H_2O monomer obtained with a molecular tip. $V_s = 20$ mV, $I_t = 0.5$ nA. (b), (c) A schematic image of an adsorbed water monomer on atop site. (b) Top view and (c) side view. (d) A topographic STM image of H_2O dimer obtained with a molecular tip. $V_s = 50$ mV, $I_t = 0.5$ nA. (e) A schematic image of a water dimer. Both molecules are adsorbed on atop sites and one is rotating around another one.

(a), (d))。

モノマーは (a) のようにその輝点の中心が表面原子の真上に位置している。水分子の気相での分子軌道²⁹⁾を考えると、輝点の中心には酸素原子が位置していると思われる。即ち、モノマーは Pt(111) 上でオントップサイトに吸着していることが確かめられた (Fig. 3 (b), (c))。このことは密度汎関数理論 (Density Functional Theory : DFT) 計算による予測^{30~32)}を裏付ける結果と言える。観測している水分子の分子軌道は水素原子の位置を反映しないため、STM 観察からは水素原子の位置や方向を知ることができないが、これらの理論計算の結果によれば、水素原子は表面水平方向からやや上を向いた形で存在しているとされている (Fig. 3 (c))。

一方ダイマーについても、原子分解能観察によってその特異な形状と表面金属原子の配置との関係が明らかになった。Fig. 3 (d) の STM 像を見るとわかるとおり、輝点の中心がオントップサイト上にあると同時に、ローブの中心もまた金属原子の真上に存在しているのである。水ダイマーがこのような形状をした輝点として観測されることは、以下のような構造モデルを考えることでうまく説明がつく。まず、中心に一つの水分子がオントップ吸着しており、その周りにもう一つの水分子が水素結合を作って存在しているとする。この外側の水分子と基板の白金原子は弱い相互作用を持ち、隣接するオントップサイトの上を連続的にホッピングしていると考えられる。つまり、一つの分子を中心としてもう一つが回転している構造である。この回転が観測に要する時間に対して十分に早いならば、ダイマーは六回対称のローブを持った輝点として観察されるのである。

以下、水ダイマーにおいて分子間水素結合に使われる水素原子を含む水分子の方をドナー分子、他方をアクセプター分子と呼ぶことにする。前述した STM 測定に加え、既出の DFT 計算³¹⁾の結果からも、両分子がオントップサイトに吸着していることは支持されている。さらに、ドナー分子の方がアクセプター分子よりも基板と強く結合していることも示されている。つまりダイマー中の二つの分子は、基板との相互作用の強さが等価でないと推測されているのである。これは、実験から得られたダイマーの回転モデルで中心および外側の分子が非等価であることの由来と考えられる。以上を踏まえると、表面と弱く結合したアクセプター分子が、表面と強く結合して固定されているドナー分子の周りを回転する、という構図が完成する (Fig. 3 (e))。この回転が STM の走査スピードよりも十分小さな時間スケールで起こっている、またオントップサイト上およびサイト間における水分子の滞在時間に十分な差があれば、Fig. 1 に見られる

ような花びら形の輝点が像を結ぶことになるのである。実際にこのローブ部分の上に STM 探針を固定してそのトンネル電流を計ったところ、装置の時間分解能が不十分だったために、チップの下に分子がいる時といない時をトンネル電流のくし形の大小変化²²⁾として観測することはできなかった。しかし、通常のノイズレベルを大きく超える電流値のゆらぎが観測された。これは分子の回転を間接的に示す結果と言える。このようなダイマーの回転は理論計算を用いた数多くの研究でも予測されており、実験的に観測したのも本研究が初めてである。

では、このダイマーの回転のドライビングフォースは何であろうか。一つの候補は、STM 探針から注入されたトンネル電子が分子振動を励起し、そのエネルギーによって外側の分子がランダムなホッピングを繰り返している、というものである。この可能性を検討するために、走査の際のサンプル電圧を変化させながら測定を行った。しかしその結果、装置の限界である 2 mV まで電圧を下げて分子は回転し続けることが確認された。この電圧ではいかなる分子振動も励起されない。したがって、電子注入による分子振動の励起はダイマーの回転の原因ではないと言える。

4.7 K の極低温といえども、熱運動を全く無視することはできない。しかしここでは、分子のゼロ点振動エネルギーが問題となっている可能性を指摘したい。量子力学の基本的な考え方によれば、分子の振動は量子化されており、全ての振動モードはゼロ点振動エネルギーを持っている。回転の障壁が十分小さい場合には、このゼロ点振動エネルギーが回転の障壁を上回り、たとえ 0 K でも回転が起こる可能性があると言える。ただし、このような仮説の妥当性を議論し、回転の原因やメカニズムの詳細を明らかにするためには、回転に関わっている振動モードの特定やゼロ点振動エネルギーおよび回転障壁の計算などを含んだ、理論的なアプローチを試みる必要がある。

Cu(111) 上などでは、分子間が格子定数の 4 倍も離れているダイマーが観測されているが¹³⁾、Pt(111) 上のダイマーではそのようなことは起きず、隣接するサイトに各分子が吸着していた。また逆に第二隣接サイトに吸着した 2 つの水分子も観測されており、隣接サイトに他の水分子がない状況ではモノマーとして存在することが確認された。

ここまでは水モノマーおよびダイマーの吸着構造について議論を深めてきた。次に、水分子の表面拡散、ホッピングについてより詳細に考察を行う。

まず、電子注入およびそれに伴う振動励起によって誘起されるホッピングについて考えるために、ダイマー、

モノマー双方について、サンプル電圧を少しずつ上げていった時の安定性を比較した。その際の STM 像が Fig. 4 である。モノマーに関しては 100 mV を超えたところで頻繁にホッピングするようになるのに対し、ダイマーは 200 mV を超えないとホッピングを起こさないことがわかった。ここで重要なことは、ダイマーの方がモノマーよりも表面に安定に吸着しているという事実と共に、それらホッピングの起こるしきい値のエネルギーがそれぞれ特定の振動モードのエネルギーと対応しているという点である。具体的には、モノマーでは Pt-O-H の変角振動モード (115, 113 mV), ダイマーでは H-O-H の変角振動モード (201, 198 mV) である^{17,31)}。これが意味するところを理解するためには、ホッピングのメカニズムから考える必要がある。

トンネル電子注入が分子のホッピングを誘起する機構

Fig. 4 Sample bias dependence of topographic STM images of (a)-(c) H₂O monomers and (b)-(d) a dimer. No hopping motion were observed in (b) and (e) but frequent hopping in (c) and (f). They suggest that there are some thresholds between the scanning biases of these images. (a) $V_s = 30$ mV, $I_t = 0.6$ nA. (b) $V_s = 100$ mV, $I_t = 1.0$ nA. (c) $V_s = 120$ mV, $I_t = 1.0$ nA. (d) $V_s = 40$ mV, $I_t = 1.0$ nA. (e) $V_s = 200$ mV, $I_t = 1.0$ nA. (f) $V_s = 205$ mV, $I_t = 1.0$ nA.

として、一般的には次のようなものが考えられている (Fig. 5)^{33,34)}。まず、探針から分子へトンネルした電子が非弾性トンネル過程によってエネルギーの一部を失って基板へ緩和していく一方、そのエネルギーによって分子の振動が励起される。この時励起する振動モード (High Frequency mode: HF mode) は、ホッピングの方向とは直接関係のない、分子内振動などであることが多い。この振動モードがホッピングに直接関係する振動座標を持つ分子基板間振動など (Low Frequency mode: LF mode) と非調和カップリングすると、HF mode の励起に伴い LF mode も同時に励起される。HF mode に溜め込まれたエネルギーによって LF mode が多段励起されて、そのエネルギーがホッピング障壁を超えることによって、ホッピングが起こるのである。一方 LF mode の直接励起に関しては、振動の緩和のタイムスケールが短いために多段励起が起こらず、ホッピング障壁を超えることができない場合が多い。このため、HF mode のエネルギーまで STM のサンプル電圧を上げた時のみホッピングが観測されるのである。

水分子に話を戻すと、HF mode に相当するのが前述した 2 種類の変角振動、LF mode に対応するのが水分子の基板に対する束縛並進モードである。Pt-O-H 振動の励起によって、モノマーがホッピングするのに対してダイマーは動かないことの原因として考えられることは 3 つある。①非弾性トンネル過程の断面積が小さく、HF mode が励起されない、② HF mode と LF mode のカップリングが小さく、LF mode が励起されない、③振動のエネルギーがホッピング障壁に対して小さく、LF mode が励起されてもホッピングが起こらない、この 3 つである。①、②の可能性を否定することはできないが、このサンプル電圧における走査ではダイマーのホッピングは全く期待できないと言えるほどの劇的な格差があることを考えると、③が主な原因であると考えるのが妥当であ

Fig. 5 Schematic images of the general mechanism of molecular hopping motion induced by tunneling electrons. In the same way as the reference^{33,34)}, a CO molecule is used in this image for example.

Table 1. The calculated geometries of adsorbed water dimers on Pd(111)¹³⁾ and Pt(111).^{30, 31)} The unit of each distances is Å.

	Pd(111)	Pt(111)
O-O distance	2.74	2.69
Metal-metal distance	2.75	2.82
Lattice mismatch	0.01	0.13
Z _{O-metal} of donor	2.85	2.30
Z _{O-metal} of acceptor	2.90	3.05
Height difference	0.05	0.75

る。この場合でも、2 電子過程によって Pt-O-H モードが多段励起された場合にはホッピングが起きるはずだが、そのような現象も観測されなかった。振動の寿命が短く、2 段目の励起より緩和のほうが早いためであると考えられる。以上の議論から、モノマーのホッピング障壁は 120 mV 以下、ダイマーのホッピング障壁は 120 mV 以上 200 mV 以下であることが推測される。

次に、温度依存性についても比較した。その結果、モノマーは表面温度 30 K あたりから明らかに数が減り、40 K ではほとんど観測されなかった。これは即ち、モノマーが熱運動により拡散し、会合してダイマーを形成することを示している。一方、ダイマーは 50 K を超えてもほとんど拡散しないことが確認された。この温度領域ではより大きな島構造を形成することはないようである。分子線散乱を用いた研究¹⁶⁾でも同様の結果が示唆されており、本研究ではこれを低吸着量において直接確かめる結果が得られたと言える。

トンネル電子による振動励起を経る過程においても熱運動を励起する過程においても、モノマーの方がより低いエネルギーで拡散し、ダイマーはモノマーより安定であるという結果が得られた。このことは、同じ遷移金属である Pd 表面上の水分子の拡散とは異なっており、興味深い。Pd(111) 上での STM 観察によれば、水モノマーは 40 K の表面温度においてもあまり拡散せず安定に存在している (hopping rate: $\sim 10^{-4}$ Hz) が¹²⁾、偶然ホッピングしてダイマーを形成すると急激に拡散を始め、より大きなクラスターを形成するまで頻繁に動き続ける、ということが報告されている¹¹⁾。つまり Pd と Pt で、モノマーとダイマーの安定性が逆転するのである。では一体なぜ、このようなことが起こるのであるのか。

一つ参考になるのは、Pd 上の水ダイマーの拡散機構について提案されたある仮説である。DFT 計算によって予測がなされたこの機構は、“donor-acceptor exchange mechanism”と名付けられている¹³⁾。このモデルにおいても、水ダイマーはドナー分子を中心にアクセプター分子が回っていることを仮定している。その上で、回転の際

には非等価となっている 2 つの水分子が、ワギング振動モードの励起によって表面に対する立体配置が対等となる瞬間に着目する。この時、水素結合は開裂や再形成を繰り返すのだが、その際ドナーとアクセプターが入れ替わることがある。そうすると結果的に、ダイマーの中心は隣のサイトに移動したことになるのである。これを繰り返すことで、2 つの分子が回転の中心を入れ替えながらダンスを踊るように次々と移動していき、通常感じるホッピングのポテンシャルをトンネルして激しく拡散する。以上がこの機構の概要である。

この機構による拡散が Pd(111) では起こるが Pt(111) では起こらないことを説明できれば、安定性の逆転を理解することができる。ここでは、格子定数を含めた立体配置の違いが大きな要因となることを示す。DFT 計算による結果をまとめた Table 1 を見ると、Pd では水分子の酸素原子間距離と格子定数がほとんど一致しているのに対し、Pt では 0.1 Å 以上の差が見られる。さらに、水分子の表面金属原子からの高さにも大きな差異がある。Pd では 2 つの水分子の高さはほぼ等しくなっているが、Pt ではその差が 0.7 Å 以上となっている。これら 2 つの要素、表面水平方向および垂直方向の水分子の相対位置が、ドナー分子とアクセプター分子の立体配置の等価性を大きく左右しており、Pt におけるドナーアクセプター交換を起りにくくしていると考えられる。Mitsui らが初めに Pd 上のダイマーの拡散を観測したときには、気相中の水ダイマーの酸素原子間距離と格子定数を比べて、その値の不一致がダイマーの不安定性の原因であることを指摘していたのであるが¹²⁾、実はこの不一致はむしろ安定性につながるものであった。不安定性を説明するための要因によって逆に安定性を説明できてしまったというこの結末も、ある意味で興味深いものと言えるのではないだろうか。

4. ま と め

本研究では、極低温、低吸着量の条件を整えることによって水分子の Pt(111) 上における孤立吸着を実現し、水モノマーおよびダイマーの STM 観察に成功した。得られた STM 像を解析することにより、モノマーがオントップサイトに吸着すること、ダイマーの 2 つの分子がどちらもオントップサイトに吸着し、片方がもう片方の周りを回転する構造をとっていることを明らかにした。またダイマーおよびモノマーの表面拡散を、電子注入に伴う分子振動励起を利用した機構、温度を上昇させて熱的に励起する機構の両面から検討を行い、モノマーに対するダイマーの安定性を示した。Pd(111) 上の水分子に関する研究結果との比較などを含む詳細な考察を通し

て、拡散の機構についての理解を深めることができた。

特に、分子振動励起を利用した表面ダイナミクスは、その確率を定量的に評価することによって振動エネルギーの検出に利用することができる^{21,22)}。信号の由来がどのような分子であるかを確認しながら検出できるという点で優れた手法と言え、これを成功させることが次の研究課題である。今回の吸着構造決定と表面拡散の考察に、単一分子振動分光の結果を合わせて考えることで、金属表面に吸着した水分子における種々の相互作用についての理解がより深まるであろう。

謝 辞

本研究は、文部科学省・科学研究費補助金、特定領域研究「ナノリンク分子の電気伝導」(課題番号：17069006)の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) M.A. Henderson : Surf. Sci. Rep. **46**, 1 (2002).
- 2) 伊藤正時 : 日本物理学会誌 **55**, 33 (2000).
- 3) D.L. Doering and T.E. Madey : Surf. Sci. **123**, 305 (1982).
- 4) P. Feibelman : Science **295**, 99 (2002).
- 5) S. Haq, C. Clay, G.R. Darling, G. Zimbitas and A. Hodgson : Phys. Rev. B **73**, 115414 (2006).
- 6) C. Clay, S. Haq and A. Hodgson : Chem. Phys. Lett. **388**, 89 (2004).
- 7) N.S. Faradzhev, K.L. Kostov, P. Feulner, T.E. Madey and D. Menzel : Chem. Phys. Lett. **415**, 165 (2005).
- 8) H. Ogasawara, J. Yoshinobu and M. Kawai : J. Chem. Phys. **111**, 7003 (1999).
- 9) H. Ogasawara, B. Brena, D. Nordlund, M. Nyberg, A. Pelmenchikov, L.G.M. Pettersson and A. Nilsson : Phys. Rev. Lett. **89**, 276102-1 (2002).
- 10) C. Clay, S. Haq and A. Hodgson : Phys. Rev. Lett. **92**, 046102-1 (2004).
- 11) G. Zimbitas, S. Haq and A. Hodgson : J. Chem. Phys. **123**, 174701 (2005).
- 12) T. Mitsui, M. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree and M. Salmeron : Science **297**, 1850 (2002).
- 13) V.A. Ranea, A. Michaelides, R. Ramirez, P.L. de Andres, J.A. Vergas and D.A. King : Phys. Rev. Lett. **92**, 136104-1 (2004).
- 14) K. Morgenstern : J. Chem. Phys. **116**, 5746 (2002).
- 15) M. Nakamura and M. Ito : Chem. Phys. Lett. **309**, 123 (1999).
- 16) A.L. Glebov, A.P. Graham and A. Menzel : Surf. Sci. **427**, 22 (1999).
- 17) K. Jacobi, K. Bedurftig, Y. Wang and G. Ertl : Surf. Sci. **472**, 9 (2001).
- 18) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho : Science **280**, 1732 (1998).
- 19) Y. Kim, T. Komeda and M. Kawai : Phys. Rev. Lett. **89**, 126104-1 (2002).
- 20) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho : Phys. Rev. Lett. **81**, 1263 (1998).
- 21) Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa and M. Kawai : Phys. Rev. Lett. **95**, 246102-1 (2005).
- 22) 松本周子, 金有洙, 道祖尾恭之, 大川登志郎, 川合真紀 : 表面科学 **25**, 573 (2004).
- 23) M. Morgenstern, T. Michely and G. Comsa : Phys. Rev. Lett. **77**, 703 (1996).
- 24) L. Bartels, G. Meyer and K. -H. Rieder : Phys. Rev. Lett. **79**, 697 (1997).
- 25) L. Bartels, G. Meyer and K. -H. Rieder : Phys. Rev. Lett. **80**, 2004 (1998).
- 26) D.M. Eigler and E.K. Schweizer : Nature **344**, 524 (1990).
- 27) M. Ohara, Y. Kim and M. Kawai : Chem. Phys. Lett. **426**, 357 (2006).
- 28) J.R. Hahn and W. Ho : Phys. Rev. Lett. **87**, 196102-1 (2001).
- 29) I.N. Levin : "Quantum Chemistry, 3rd ed. " (Allyn and Bacon, Boston, MA, 1983) pp. 424-442.
- 30) S. Meng, L.F. Xu, E.G. Wang and S. Gao : Phys. Rev. Lett. **89**, 176104-1 (2002).
- 31) S. Meng, E.G. Wang and S. Gao : Phys. Rev. B **69**, 195404-1 (2004).
- 32) A. Michaelides, V.A. Ranea, P.L. de Andres and D.A. King : Phys. Rev. Lett. **90**, 216102-1 (2003).
- 33) B.N.J. Persson and A. Baratoff : Phys. Rev. Lett. **59**, 339 (1987).
- 34) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson and H. Ueba : Science **295**, 2055 (2002).