

名古屋大学レクチャー2022

中身で
判断できない

表面の話



自然科学研究機構・機構長
川合真紀 博士



連続性の途切れが生み出す多彩な機能

2022
10/30 日 13:00
15:30

会場：名古屋大学豊田講堂

共催：名古屋大学、中日新聞社

後日アーカイブ動画配信予定（高等研究院のHPより）

プログラム

*進行状況により終了時刻が多少前後する場合があります。

12:30～	開場
13:00～	開会の挨拶（名古屋大学総長 杉山直）
13:10～	解説講演（理学研究科教授 内橋貴之）
13:50～	名古屋大学レクチャー楯 贈呈式
14:00～	休憩
14:15～	名古屋大学レクチャー 中身で判断できない表面の話 連続性の途切れが生み出す多彩な機能 自然科学研究機構長 川合真紀
15:15～	閉会の挨拶（高等研究院長 阿波賀邦夫）
15:30～	閉会





自然科学研究機構・機構長

川合 眞紀 博士

1952年東京都生まれ。1980年東京大学理学系研究科にて博士号(理学)を取得。日本学術振興会奨励研究員等を経て1991年より理化学研究所主任研究員。2004年より東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻教授。2010年独立行政法人理化学研究所理事。2016年自然科学研究機構分子科学研究所長。2022年より自然科学研究機構・機構長。表面化学の手法により、産業用ボイラーやディーゼルエンジンから排気される窒素酸化物(NO_x)を無毒化する脱硝反応や一酸化炭素の水素化反応、さらに光触媒による有機物酸化反応のメカニズムを解明。表面化学分野での多彩な研究を展開し、その研究成果は学術雑誌のみならず、一般雑誌等に広く取り上げられ、社会的にも注目されている。

主な受賞歴は、猿橋賞(1996年)、文部科学大臣表彰(2008年)、Humboldt Research Award(2016年)、紫綬褒章(2017年)、ロレアル・ユネスコ女性科学賞受賞(2019年)、日本学士院賞受賞(2020年)、文化功労者(2021年)がある。

名古屋大学レクチャー2022

中身で判断できない表面の話

連続性の途切れが生み出す多彩な機能

皆さんは、「表面」と聞くとどのような印象をもたれるだろうか?「表面的」という語感からは、中身がないとか、薄っぺらいとかいうイメージをもたれるかもしれないが、現代化学や物理学の分野では、「表面」は恐ろしく重要で、また奥深い存在である。その代表例が固体触媒である。一般に触媒とは、ある物質から別の物質への変換を効率よく仲立ちするもので、単純な原料から有益な医薬品、肥料、先端素材などを合成したり、あるいは有害なガスや液体を無害化したりする時にも使用される。そして触媒は、その形態から分子触媒や固体触媒などに分類されるが、分子触媒と言えば、野依良治博士、根岸英一博士、鈴木章博士と、日本のノーベル化学賞受賞者を輩出し、近年飛躍的に開拓された研究分野であることをご存じの方も多だろう。一方、固体表面

での化学反応を促進する固体触媒は歴史的に古く、1823年ドイツで、白金のかけらに水素を吹き付けると空気中の酸素と反応して発火する発見に端を発している。現在では、窒素と水素の反応からアンモニアを生み出す鉄固体触媒は窒素肥料の生産を通じて近代農業を支えており、また内燃機関の排気ガスを無害化する貴金属固体触媒は環境浄化に欠かせない。このような固体触媒の改良や開発には、その反応機構の理解が必要不可欠だが、固体表面で、ミクロの視点から何が起きているのかという問いに答えることは、未だに容易ではない。

今回の川合眞紀博士による名大レクチャーでは、固体表面の科学として、固体の連続性が途切れる場ゆえの特徴について、主に電子状態の視点から解説してい

ただいた。さらに、表面や界面について、固体と気体、固体と液体、液体と気体、さらには異なる物質の液体や固体が交わる場としての特徴と面白さをわかりやすく解説していただくとともに、学術的な興味についても踏み込んでお話しいただいた。

以下、本講演に関する解説として、川合博士のご研究のいくつかを紹介する。

① 固体表面における触媒反応メカニズムに関する研究

昭和50年代の社会問題といえど何といっても公害問題であり、連日、ニュースから公害という言葉が聞かない日はないぐらい、当時は極めて深刻な問題だった。川合博士は、東京大学大学院在籍中に、大気汚染の主原因のひとつであり、光化学スモッグの発生原因物質である窒素酸化物(NOx)を無害化する触媒反応に取り組まれた。酸化バナジウム(V₂O₅)の表面において、窒素酸化物(NOx)をアンモニアと反応させて無害な窒素と水を生成させる触媒反応で、この反応全体をいくつかの素過程に分解して反応解析を行い、NOxは酸素がないとV₂O₅表面に吸着できない一方、大気酸素存在下では二酸化窒素(NO₂)として吸着することを突き止められた。さらに、V₂O₅上にこのNO₂とアンモニア(NH₃)が吸着されて共存すると直ちに反応して窒素(N₂)と水(H₂O)を生成することを世界に先駆けて明らかにした(図1)。このV₂O₅を触媒とするこの反応は、現在、世界中でボイラーやディーゼルエンジンから排気されるNOxの除去触媒として工業化されているものであり、産業界に大きなインパクトを与えた。

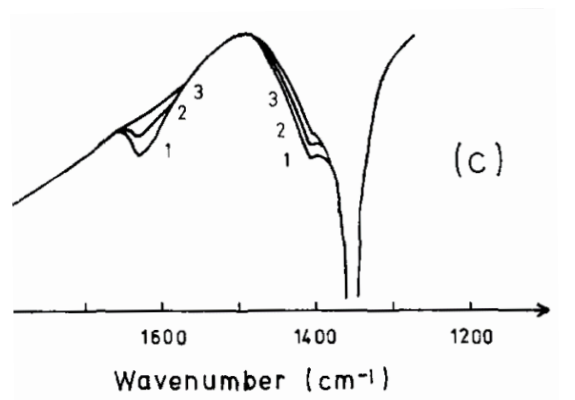


図1 V₂O₅/Al₂O₃上に吸着したNH₄⁺とNO₂の赤外振動吸収。両者が次第に反応して消失する様子がわかる(1→3)。(J. Catal. 50, 441-446 (1977)より)

② 固体表面における分子の吸着脱離ダイナミクス

固体表面における分子の動的過程には、吸着、表面拡散、反応、脱離など様々な素過程がある。これらの理解には、表面と分子間の吸着ポテンシャルや分子間相互作用、素過程に伴うエネルギーや運動量の授受を明らかにする必要がある。特に、分子間の相互作用については、吸着分子間の相互作用だけでなく、気相から表面に接近しつつある分子と既に吸着して表面上で熱平衡状態にある分子との相互作用も考慮する必要がある。川合博士は、表面科学研究において最も基本的な分子であるCO分子に焦点を当て、その吸着・脱離ダイナミクス、表面拡散、分子間相互作用を、表面に敏感な赤外反射吸収分光や高分解能反射電子エネルギー損失分光によって明らかにした。具体的には、このような計測を通じてCO分子のニッケル単結晶表面における吸着・脱離及び表面拡散過程に関わるポテンシャルエネルギー面を決定し(図2)、さらに吸着サイトの占有率は、吸着エネルギーのみに支配されるのではなく、分子振動のエントロピーに強く依存することを明らかにした。さらに、同位体を巧みに用いることにより、気相分子の存在下で吸着分子の脱離が促進される「吸着促進脱離」という現象を見出した。これら研究成果は、以下のSTM単分子アクションスペクトロスコピー・単分子反応制御の基盤となった。

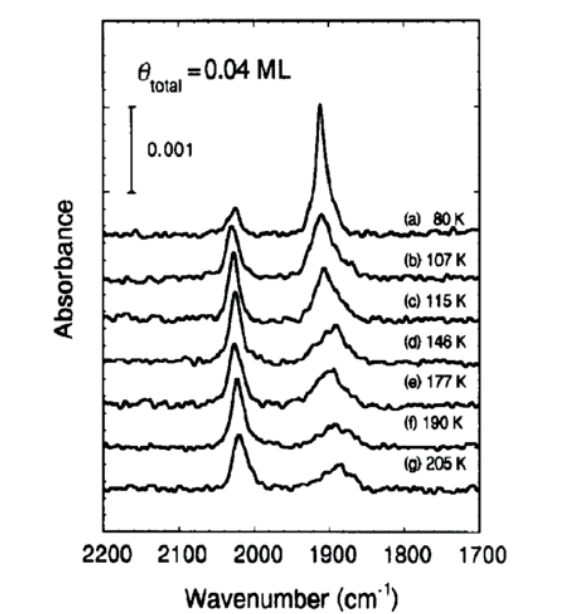


図2 Ni(100)面に吸着したCO分子の赤外吸収スペクトルの温度依存性。これから、ポテンシャルエネルギー面が決定された。(Chem. Phys. Lett. 211 (1993) 48-52. より)

③ 単分子の振動アクションスペクトロスコピーの開発と化学反応制御の開拓

走査型トンネル顕微鏡(STM)の開発は、1986年のノーベル物理学賞の対象となった成果である。これは、非常に鋭く尖った探針を金属表面に近づけ、試料の表面をなぞるようにして探針を移動させながら、探針と金属間に流れるトンネル電流を測定するもので、金属表面の形状やそこに吸着された分子像を直接観測することができる。川合博士は、この手法を表面化学分野に取り入れ、固体表面に吸着した分子について多彩な研究を展開した。空間的に1つの分子を選んでその状態(構造、電子状態、振動状態)を定量的に観察する手法を開発した。また、化学状態を選別した化学反応を実現するとともに、単一分子の振動スペクトル計測を世界に先駆けて実現した。これによって、吸着分子の電子励起状態と振動励起状態の相互作用や振動モード間の非調和結合など、化学反応ダイナミクスを追跡することが可能となった。以下、具体的な成果を2件紹介する。

(i) 振動励起による単一分子化学反応の実現

川合博士は、STMを用いた単分子計測において、トンネル電流による分子振動励起をトリガーとする、分子から他の分子への分子変換や分子の吸着サイト移動の詳細を、世界で初めて明らかにした。パラジウム単結晶表面にトランス-2-ブテン(CH₃-CH=CH-CH₃)を吸着させた系において、吸着分子上にSTM探針を配置し

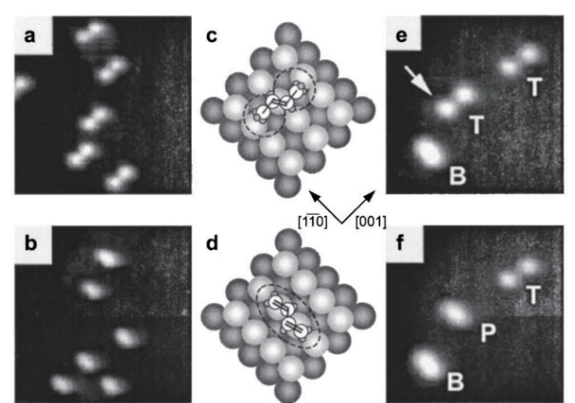


図3 (a)トランス-2-ブテンと(b)1,3-ブタジエン分子のSTM像。(c)トランス-2-ブテンと(d)1,3-ブタジエン分子のPd(110)上における吸着サイト。トランス-2-ブテンにトンネル電子を照射する前(e)と後(f)のSTM像。Tはトランス-2-ブテン、Pは反応生成物、Bは1,3-ブタジエン分子を表している。(Phys. Rev. Lett. 89, 126104 (2002).より)

て印可トンネル電圧を徐々に増加させたところ、トランス-2-ブテンのC-H伸縮振動を励起できる電圧以上で脱水素反応が進行し、1,3-ブタジエンが生成した(図3)。これは、ある特定の分子振動を励起したことによって生じた単分子反応の分子変換の初めての例である。また、同じパラジウム単結晶表面上に吸着したCO分子を吸着させた系では、STMの探針からトンネル電流によってCO分子が吸着位置を飛び移る運動(ホッピング)を見出した(図4)。このホッピング現象が、探針と試料間にかかる電圧がCO分子の伸縮振動を励起できる電圧以上で起きることを示した上で、振動モードの非調和性(調和振動子からのずれ)に由来することを実証した。

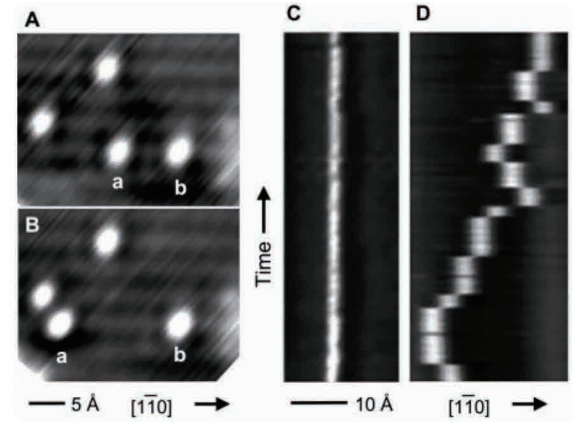


図4 (A)CO4分子のSTM像。(B) (A)の分子aにトンネル電流を流すと[1-10]方向ホッピングした。(C)と(D)は、それぞれ48分子に異なるバイアス電圧をかけてホッピングの差異を調べたもので、(C)200 mVではホッピングが生じないが、(D)300 mVでは[1-10]方向にホッピングする。(Science 295, 2055-2058 (2002). より)

(ii) アクションスペクトルによる単一分子の振動スペクトル観測に成功

アクションスペクトルとは一般に、光による物理的、化学的、生物学的効果の程度を照射光の振動数に対して示したものである。川合博士は、このアクションスペクトルの原理をSTM研究に応用し、トンネル電圧掃引から固体表面に吸着した単一分子の分子振動スペクトルが得られることを示した。すなわち、パラジウム単結晶表面上に吸着したシス-2-ブテンのホッピング移動確率を、STM探針の印加電圧を変えながら測定したところ、さまざまな振動が励起され、それぞれの振動モードの振動数が d²I/dV²のプロットにおけるピークとして

観測されることを見出した(図5)。このようなアクションスペクトロスコピーは単一分子デバイスの分野で必須の手法となっている。

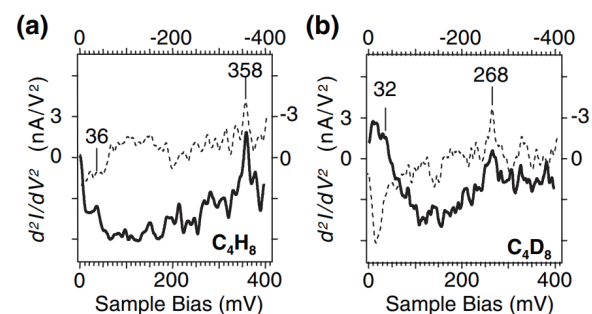


図5 STMにおいてトンネル電圧を掃引しながらトンネル電流(アクションスペクトル)を計測すると、分子振動に由来する構造が現れることを見出した。この図は(a) C_4H_8 と(b) C_4D_8 についての結果で、実線と破線はそれぞれ正と負バイアス領域の振動スペクトルを表している。(Phys. Rev. Lett. 95, 246102 (2005). より)

4 「表面単分子磁性」分野開拓

川合博士は、固体表面に吸着した個々の磁性分子の磁気特性を、STMを用いた単一分子スペクトロスコピーで明らかにする「表面単分子磁性」という新分野を確立している。鉄フタロシアニン($FePc$)は常磁性分子で、分子内に小さな磁気モーメントをもつ。1分子の性質として、この磁気モーメントは平たい分子面に対して平行であるが、この分子を酸化された銅単結晶表面に吸着させたと、この磁気モーメントが分子面に対して垂直を向くことを観測した。この鉄フタロシアニンに関しては、清浄な銅単結晶表面上へ吸着させるとこの分子の磁気モーメントが消失してしまうこと、金単結晶表面に吸着させた系ではスピン角運動量と軌道角運動量が複雑に絡み合った新しい2段階の近藤効果が生じること(図6)、さらにその吸着量を増やした2

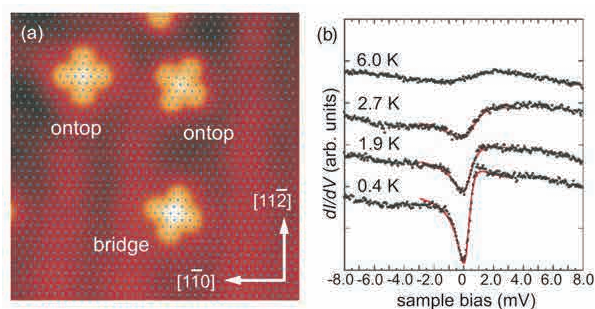


図6 (a) $FePc$ 分子のSTM像。ドットは基板格子を示す。(b) STMチップをFe原子の上に置いて測定したSTSスペクトル(トンネル電流に対する dI/dV 値)。ゼロVにおける異常は、近藤効果に由来する。(Phys. Rev. Lett. 106, 187201 (2011). より)

次元分子集合体では2次元近藤格子状態へと移行すること、世界に先駆けて明らかにしている。近藤効果は強相関電子系物理学において注目されている現象だが、単一分子においても観測されることが分かった。

5 まとめ

化学というのは、実はブラックボックスの多い学問である。分子と分子が反応して別の分子に変換されるような化学反応式は中学・高校の教科書にいくらでも載っており、またベンゼンの化学式が C_6H_6 で六角形の分子構造をもつことは一般常識といってもよいだろう。しかしベンゼンの六角形は、振動スペクトルやX線構造解析などから十分な状況証拠をもって結論されてはいるものの、その分子構造が本当に六角形なのか、実はベンゼン1分子の実像を誰も見たことがない状況で、化学式で記述される化学が、物理、生物、地学などと関連をもつ自然科学の中心分野として発展した。この「化学の不都合な真実」を救ってくれたのが、走査型トンネル顕微鏡(STM)といってもよいかもしれない。STMによって1分子の分子構造が報告されるたびに、化学の正しさが証明されていった。

川合眞紀博士は、固体表面における触媒反応に関心をもたれて表面科学分野に参入され、数々の輝かしい研究成果を上げられた。特に、上記のSTMの手法を取り入れられて以降、1分子の分子構造計測は当然としても、1分子が起こす化学反応、1分子の振動スペクトル計測、1分子の物性測定などなど、これまで化学がブラックボックスとしてきた「1分子の世界」を白日の下に晒すような研究を推進された。長年の化学の不都合な真実を払拭し、化学の夢を実現していただいた。

(文責：高等研究院院長、阿波賀邦夫)



解説者

阿波賀 邦夫 博士

1988年東京大学大学院理学研究科にて博士号(理学)取得。1988年より岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手、1992年より東京大学教養学部基礎科学第一助教授、1995年より同大学大学院総合文化研究科助教授を経て、2001年より名古屋大学理学研究科教授、2005年より名古屋大学物理科学国際研究センター教授、2013年より同センターセンター長併任、2014年より名古屋大学理学研究科教授、現在に至る。2022年より同大学高等研究院院長を併任。有機伝導体や磁性体に顕著な電子-格子相互作用や電子-電子相互作用を起点とするデバイス特性を追求し、新しい有機エレクトロニクス、新たな分子物性の開拓を目指し研究分野を牽引している。

主な受賞歴は、日本化学会進歩賞(1993年)、分子科学研究科奨励(2001年)、日本IBM科学賞(2003年)、日本化学会学術賞(2011年)、分子科学会賞(2020年)



解説講演者

内橋 貴之 博士

1998年大阪大学大学院工学研究科にて博士号(工学)取得。1998年よりアトムテクノロジー研究体博士研究員、2000年より姫路工業大学工学部助手、2002年よりダブリン大学トリニティカレッジSFIナノサイエンス研究所シニアサイエンティストを経て、2004年より金沢大学研究科助手、2006年同研究科助教授、2008年より金沢大学理工研究域准教授、2015年より同研究科教授、バイオAFM先端研究センターセンター長併任。2017年より名古屋大学理学研究科教授、現在に至る。2021年より東海国立大学機構糖鎖生命コア研究所分子整理・動態部門教授を兼任。高速原子間力顕微鏡を基盤技術とした1分子の動態計測の技術開発、生体試料観察への応用した1分子動態イメージングによるタンパク質の機能発現機構の物理的解明に取り組み画期的な成果を世界に発信している。

主な受賞歴は、ナノプローブテクノロジー賞(2009年)、科学技術分野の文部科学大臣賞表彰 科学技術賞(開発部門)(2013年)