

研究終了報告書

「分子-金属界面の構造制御に基づくプラズモン誘起化学反応の制御」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：数間 恵弥子

1. 研究のねらい

クリーンで再生可能な太陽光エネルギーを高効率利用する技術開発は、人類共通の問題であるエネルギー危機と地球温暖化の解決に必要な不可欠であり、未来産業の発展において非常に重要である。それを実現する手段として、金属ナノ構造が示す局在表面プラズモン共鳴が期待を集めている。局在表面プラズモン共鳴は、光の電場によって金属ナノ構造表面の自由電子が共鳴的に集団振動する現象で、共鳴波長をナノ構造の制御により変調でき、金属表面近傍に入射光より数-数百倍強い電場を生じる。これらの性質は、表面増強ラマン散乱などの分光分析や高効率な太陽電池や発光素子を可能にし、さらには光エネルギーから化学反応のエネルギーへの高効率な変換も可能にする。プラズモンが分子に直接作用することで起こる化学反応は2010年に報告され、現在も盛んに研究されている。アゾ化合物生成反応、酸素分子、水素分子の解離反応をはじめ様々な反応系が報告され、新奇な光触媒として期待されている一方、反応機構、経路に関する詳細な理解は推論の域を出ない。プラズモンを利用した高効率な光触媒の開発には、反応の機構、素過程に関する基礎的な知見を得た上で、積極的に反応経路を制御することが重要である。

本研究課題は、分子と金属表面の間に酸化層を導入し、分子と金属の相互作用を変化させることで、プラズモン誘起化学反応における反応エネルギー障壁および反応素過程を変化させ、反応経路を能動的に制御するための知見を得ることを目的とする。酸化層表面に吸着した分子のプラズモン、光、トンネル電子が誘起する化学反応を走査型トンネル顕微鏡 (STM) による実空間観測により単一分子レベルで比較、解析する。分子と金属の界面構造と反応機構・経路の関係を解明し、高効率な反応経路の設計指針を得る。本研究が達成されれば、これまでブラックボックスであったプラズモン誘起化学反応の基礎学理の確立に大きく貢献できると考えられる。さらに、反応経路を意図的に制御するための戦略が得られることで、用途に応じた高効率な光触媒の設計が可能になると期待される。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、酸化層として絶縁体である MgO の超薄膜を対象とした。真空蒸着により作製した膜の構造、電子状態を STM により評価し、作製した MgO は 2 ML の超薄膜であると結論した。

プラズモン誘起化学反応の検討を行うため、MgO 表面に安定的に吸着する分子を探索した。酸素、メタノール、水、アゾベンゼン分子を真空蒸着し、STM により表面観察を行った結果、酸素とメタノールは安定的に吸着しないことが判明した。一方、水とアゾベンゼンは MgO

上で孤立分子が安定して吸着することが観察された。そこで、MgO 上に吸着した水分子およびアゾベンゼン分子について、Au 探針と試料の間に照射により生じるプラズモンが誘起する反応挙動を調べた。水分子は 500 nm 以上の光により励起したプラズモンによりホッピングした。これは、プラズモンによって分子振動が励起されホッピングが誘起された結果と考えられる。一方、水分子の解離は見られなかった。アゾベンゼン分子は 500 nm 以上の可視光で励起したプラズモンにより変化する様子が観察された。これは cis 体から trans 体への異性化の可能性が考えられるが、効率が低く反応の解析が困難であった。これは Au 探針のプラズモンのエネルギーは反応を効率的に誘起するのに適当ではない可能性が考えられる。

そこで本研究では新たに、広帯域の光に共鳴するプラズモニック STM 探針の開発を行った。開発した探針を用いて、MgO 上に吸着した水分子およびアゾベンゼン分子の反応挙動を調べた結果、新しい反応経路にアクセス可能になった。アゾベンゼン分子は最初の吸着状態に依存して、反応が進行するかが決まることが示唆された。

以上の検討から、プラズモンを利用した高効率光触媒を開発する上で、分子と表面の相互作用および分子とプラズモンの相互作用の観点からの制御が重要であり、それらの制御の指針を見出した。

(2) 詳細

【研究計画・実施内容】

研究を遂行していく中で生じた問題を解決するため、当初の研究計画に加えて新たに研究項目を追加実施した。

1. (当初の計画内容) 金属基板上での酸化物薄膜の作製・評価
2. (当初の計画内容) 酸化物表面上の単一分子プラズモン誘起化学反応の観測・解析
3. (当初の計画内容) 温度可変光 STM の立ち上げとおよび反応の観測・解析

【研究成果】

(研究項目 1) 金属基板上での酸化物薄膜の作製・評価

1-1 MgO 超薄膜の作製条件の最適化と電子状態の評価

酸化物層として絶縁体である MgO の超薄膜を対象とした。加熱した Ag(100)基板上に、酸素雰囲気下で Mg を蒸着することで MgO が形成される。MgO 超薄膜を作製するための基板温度、蒸着温度、酸素分圧の最適化を行った。蒸着時間が短く膜成長が不十分な場合、MgO 超薄膜のアイランドの中央に穴が開いた構造が多く観察された。一方、蒸着時間が長い場合には、アイランドの面積および高さが増加しランダムな構造が多く観察された。最適化した条件では、20 nm 四方のアイランドが形成し、さらに 1.0 V の電圧において明暗の異なる 2 種類の MgO が確認された(図 1)。作製した MgO 超薄膜について電子状態評価、膜厚解析を行った。

走査トンネル分光法(STS、 dI/dV 測定)は試料表面の局所の電子状態密度を調べる手法である。Ag およ

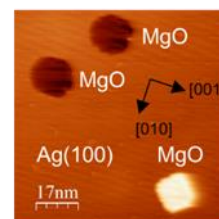


図 1 Ag(100)表面上の MgO 超薄膜の STM 像(1.0 V, 1 nA)。

び MgO 表面上で測定した dI/dV スペクトルから、MgO 超薄膜のバンドギャップは約 7.8 eV でバルクの MgO で報告されている値と同程度であった。明暗の異なる MgO は 1-2 eV 付近で若干の違いがみられたものの、バンドギャップに顕著な違いは見られなかった。

(研究項目 2) 酸化物表面上の単一分子プラズモン誘起化学反応の観測・解析

2-1 MgO 表面に安定的に吸着する分子の探索

プラズモン誘起化学反応の検討を行うため、2 ML MgO/Ag(100)上に安定的に吸着する分子を探索した。酸素、メタノール、水、アゾベンゼン分子を真空蒸着し、STM により表面観察を行った。酸素分子は MgO 上で激しく動く様子が観察されたが、4V でスキャン後に同一表面を測定すると、安定な吸着種が観察された。これは高い電圧により分解して生じた酸素原子で、Mg 上への吸着が観察された。以上から、酸素分子は MgO 表面の酸素と静電反発し不安定であったと推察される。メタノール分子は MgO 表面に吸着したが吸着構造が不均一で低電圧でも動いてしまった。一方、水分子は既報と同様、安定的な吸着を確認した。さらにアゾベンゼン分子も安定的に吸着することを見出した。

2-2 MgO 表面に安定的に吸着した分子のプラズモン誘起化学反応(Au 探針)

MgO 上に吸着した水分子およびアゾベンゼン分子に、Au 探針と試料の間に光照射により生じるプラズモンが誘起する反応挙動を調べた(図 2)。

(水分子) 500 nm 以上の白色光により励起したプラズモンにより、探針直下の水分子がホッピングした。既報では、水分子の振動モード (δ_{HOH} , ν_{OH}) の励起によるホッピングが報告されている。このことからプラズモンによって分子振動が励起されホッピングが誘起されたと推察される。一方、水の解離は見られなかった。これは Au 探針のプラズモンのエネルギーでは解離反応を誘起するのに十分ではない可能性が考えられる。

(アゾベンゼン分子) 500-700 nm の可視光で励起したプラズモンにより、探針直下のアゾベンゼン分子が変化する様子が観察された。これは cis 体から trans 体への異性化の可能性が考えられるが、効率が低く反応の解析が困難であった。

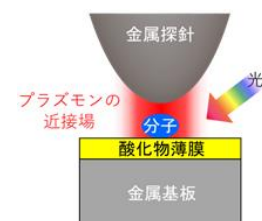


図 2 実験の模式図。

(研究項目 3) 温度可変光 STM の立ち上げおよび反応の観測・解析

本研究費により新たに STM を購入し立ち上げを行った。2019 年度末にすべての部品が納品され、2020 年度に立ち上げを行い、現在は主に作製した試料の評価に用いている。

【当さがけ研究領域内外の研究者や産業界との連携について】

さがけ研究領域内の理論系研究者との共同研究を進めている。

3. 今後の展開

プラズモニック触媒は、金や銀といったプラズモン共鳴を示す金属のナノ粒子を用いたものが主流である。近年では、プラズモニック金属ナノ粒子の周囲をシリカやチタニアで被覆し、新たな反応を見出そうという研究も展開されている。しかし、適切な厚みの酸化物層を被覆する技術的な難しさがあるだけでなく、そもそも酸化物がプラズモニック触媒の特性にどのように寄与するかといった基礎的な知見がないという課題がある。本研究は、モデル系として金属表面に作製した酸化物超薄膜上での分子の反応の探索、機構、素過程に関する基礎的な知見を得た上で、積極的に反応経路を制御する知見を獲得することを目的とした。

本研究の遂行により、プラズモンを利用した高効率光触媒を開発する上で重要となる反応制御の指針を見出した。今後、本研究で見出した指針の詳細を確立し、触媒設計指針に基づいた実証実験を重ねる。さらに、より触媒活性の高い酸化物薄膜表面における反応も検証を進め、酸化物被覆プラズモニック金属ナノ粒子に適した材料と反応系の提案を行う。また、単一分子レベル研究でしか解明できない反応素過程および機構を体系化し、プラズモニック触媒化学の学理を構築する。

4. 自己評価

(研究目的の達成状況)

本研究課題は、分子と金属表面の間に酸化物層を導入し、分子と金属の相互作用を変化させることで、反応経路を能動的に制御するための知見を得ることを目的とした。酸化物として MgO を中心に検討したが、MgO 表面に安定して吸着しかつプラズモン誘起化学反応が起こる系を探索するのに苦労した。さらに、Au 探針のプラズモンのエネルギーは反応を効率的に誘起するのに適当ではないとの結論に至り、新たに広帯域の光に共鳴するプラズモニック STM 探針の開発を行った。当初の計画にはなかったが、新しい探針を開発し反応を誘起できたことは本研究の一つの重要な成果と考える。本研究によりプラズモンを利用した高効率光触媒を開発する上で、分子と表面の相互作用および分子とプラズモンの相互作用の観点からの制御が重要であり、それらの制御の指針を見出したことである程度の目標を達成したが、今後さらに実証実験を重ねる必要があると考える。

(研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況))

本研究の STM 実験については、さきがけ研究者 1 名で行った。所属機関が国研という性質上、本研究に参加可能な学生を確保することが難しい状況であった。コロナ禍の影響で完全に研究が停止した期間が 4 か月、さらに装置の不良が相次ぎメンテナンスに 3 か月以上を費やしたことから、当初の想定よりも研究期間が短くなってしまったことが悔やまれる。研究費については、9 割以上を本研究の専用機として新規に STM を購入した。

(研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果など)

本研究はプラズモンを利用した高効率光触媒を開発する上で重要となる設計指針を得るための基礎研究という位置づけにある。本研究期間で得られた設計指針に関わる知見は、現時点では直接的に触媒開発の設計指針になるものではないが、今後さらに実証実験を重ね指針の詳細を確立し、マクロスコピックな触媒研究とも連携して研究を進めていくことで、将来的には社会実装を目指した応用研究への貢献が望まれる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:0件

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(主な学会発表)

・(招待講演) 2021年12月20日 Emiko Kazuma, Minhui Lee, Jaehoon Jung, Michael Trenary, Yousoo Kim, “Single-molecule studies of plasmon-induced dissociation reactions on metal surfaces using STM” Pacifichem 2021, Online.

・2021年11月4日 数間 恵弥子「プラズモンが誘起する単一分子反応の実空間研究」2021年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催.

(主な受賞)

・2021年4月6日 令和3年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(文部科学省)

・2020年3月23日 日本化学会第69回 進歩賞(日本化学会)

(著作物)

・(Invited Review) Emiko Kazuma* “Real-space studies of plasmon-induced dissociation reactions with an STM” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 93, 1552–1557 (2020). * 中表紙に採用