

令和 4 年 10 月 14 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01947

研究課題名(和文) プラズモン誘起解離反応素過程の単一分子レベル解析

研究課題名(英文) Single-molecule analysis of plasmon-induced dissociation reactions

研究代表者

数間 恵弥子 (Kazuma, Emiko)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・研究員

研究者番号：50633864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,390,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、光走査型トンネル顕微鏡を用いた単一分子の反応解析により、プラズモン誘起解離反応の機構を解明する。特に金属との相互作用によって形成される吸着分子の電子状態に着目し、プラズモンと分子の相互作用に関する基礎的な知見の獲得を目的とした。強い吸着系として、銀表面に化学吸着した酸素分子を対象として、プラズモン誘起解離反応の単一分子レベル観測と定量解析を行った。対照実験として光反応、電子、ホール注入による反応の挙動を調べ、さらに、理論計算により求めた分子の電子状態に基づき、反応機構と素過程を解明した。本解離反応は、プラズモンの緩和過程で生じたホットキャリアの分子への移動により起こると結論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、プラズモン誘起解離反応において「金属と分子の界面における相互作用によって形成される分子の電子状態と反応素過程の関係性」についての知見を与えるものである。本研究の達成により、金属表面に強く化学吸着した分子のプラズモン誘起化学反応は、プラズモンの緩和過程で生成するホットキャリアが重要な役割を果たすことが示され、反応機構の体系化に一步近づいた。今後、分子の電子状態と反応素過程の関係性の更なる解明によって、分子の電子状態を界面の構造制御によって積極的に制御することで、太陽光エネルギーによるグリーンプロセスが可能な全く新しい機構に基づく触媒の開拓につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, the plasmon-induced dissociation of a single-molecule was investigated to reveal the reaction mechanism. The main purpose of this study is to obtain fundamental understanding of the interaction between the plasmon and the molecule by considering the electronic structure of the adsorbed molecule formed by the orbital hybridization with metal. The plasmon-induced dissociation of oxygen molecules strongly chemisorbed on Ag(110) with different orientations and electronic structures was investigated using a scanning tunneling microscope combined with light irradiation. Photochemical reactions and dissociation reactions induced by injecting tunneling electrons or holes were also investigated. A combination of quantitative analysis by the experiments and density functional theory calculations revealed that the hot carriers generated through the decay of the plasmon are transferred to the molecule strongly adsorbed on the metal surface.

研究分野：表面化学

キーワード：プラズモン 走査型トンネル顕微鏡 単一分子 化学反応

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造に光を照射することで励起できる局在表面プラズモンは、物質の光応答を増強する手段として幅広い応用が期待されている。新たな応用としてプラズモン誘起化学反応が近年注目を集めている。これまで、金属ナノ構造上でプラズモンによるアゾ化合物生成反応、酸素分子および水素分子の解離反応などが報告されている。一方で、反応機構、経路に関する理解は推論の域を出ていない。さらに、プラズモンと分子の相互作用の解明は、プラズモン誘起化学反応の機構を理解する上で非常に重要であるが、この本質的な問いは表面増強ラマン散乱において1980年代から活発に議論され、いくつかの機構が提案されているものの未だ決着していない。主な原因として観測手法の限界があげられる。プラズモンは金属ナノ構造表面近傍のナノ領域に局在し、表面から遠ざかるにつれ急激に減衰するが、金属表面近傍の単一分子にアクセスし応答を観測することが技術的に困難であるため、既往研究では、分子集団を観測しプラズモンの局在性の情報が失われ平均化された応答に基づいた議論に止まっており、どのような因子が反応機構、素過程を決定するかは未知の領域で反応機構の詳細な理解は進んでいない。

### 2. 研究の目的

本研究は、プラズモン誘起解離反応の素過程に関わる因子について、光走査型トンネル顕微鏡(光STM)を用いた単一分子の反応の解析により解明する。特に金属との相互作用によって形成される吸着分子の電子状態に着目し、分子の電子状態と反応の素過程との関係を系統的に調べることで、プラズモン誘起化学反応の機構解明、さらにはプラズモンと分子の相互作用に関する基礎的な知見を獲得する。

### 3. 研究の方法

本研究は、強い吸着系として銀表面に化学吸着した酸素分子を対象として、プラズモン誘起解離反応の単一分子レベル観測と定量解析を行った。以下の4つの項目別に検討を行った。

#### (1) Ag(110)表面に化学吸着した酸素分子のプラズモン誘起解離反応

光STMにより酸素分子のプラズモン誘起化学反応を単一分子レベルで定量解析した。基板にはAg(110)単結晶、プラズモン共鳴を励起するための探針として金探針を用いた。

#### (2) Ag(110)表面に化学吸着した酸素分子の光反応

対照実験として、光照射による分子の変化を調べた。STM探針を試料表面から離れた状態で光照射を行い、光照射前後で同じ場所を観察することで光反応の有無を調べた。

#### (3) Ag(110)表面に化学吸着した酸素分子の電子またはホール注入による反応

STM探針からのトンネル電子またはホールを分子に注入することで反応を誘起した。解離反応の効率の電圧依存性を調べることで、吸着分子の電子状態に関わる情報を取得した。さらに、酸素分子の振動励起に基づく反応の詳細についても検討を行った。

#### (4) 反応機構の検証

実験結果と理論計算により求めた分子の電子状態に基づき、反応機構と素過程を解明した。

### 4. 研究成果

#### (1) Ag(110)表面に化学吸着した酸素分子のプラズモン誘起解離反応

Ag(110)表面に強く化学吸着した酸素分子は、2つの異なる配向( $O_2[001]$ ,  $O_2[1-10]$ )を持つことが報告されている。最初にAg(110)表面上に酸素を化学吸着させるため、基板温度を約89 Kに保った状態で分子を蒸着した。作製した試料表面では、2つの異なる見た目の酸素分子が観察された(図1)。これらの分子の同定のため、非弾性トンネル分光法により振動分光を行った結果、既報を再現し、Ag(110)表面に酸素分子を化学吸着させることができた結論した。

次に、金探針と銀基板のナノギャップに光照射し励起できるプラズモンによって、探針直下付近の酸素分子が解離することをSTM観察から見出した(図2)。探針直下の分子の反応にともなうトンネル電流の変化を追跡することで、単一分子の反応速度さらには反応効率を算出することができる。これにより単一 $O_2[001]$ および $O_2[1-10]$ 分子の解離効率の波長依

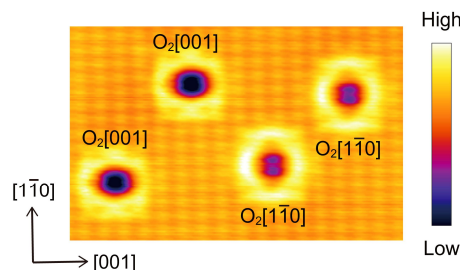


図1 Ag(110)表面に化学吸着した酸素分子のSTM像。先端に分子が吸着した探針を用いて観察することで原子レベルの空間分解能を達成。

存性を調べた(図3)。O<sub>2</sub>[001]およびO<sub>2</sub>[1-10]分子では異なる解離効率を示したが、これは後述のように2つの吸着種における電子状態の違いを反映した結果である。さらに反応速度の入射光子数依存性を調べた結果、本反応は一光子過程であることが明らかとなった。

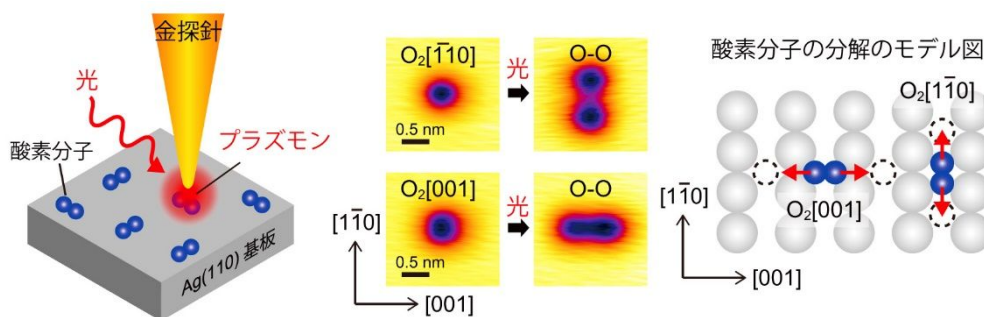


図2 STMを用いたプラズモンによる酸素分子の分解反応の単一分子レベル観測。光照射により金探針の直下に局在するプラズモンを励起し、酸素分子が二つの酸素原子に分解する様子をSTMにより単一分子レベルで観測。モデル図に示すように、酸素分子は赤矢印の方向に沿って酸素原子(青丸)に分解する。点線の丸は、分解した後の酸素原子の位置を示す。白丸は銀原子を表す。

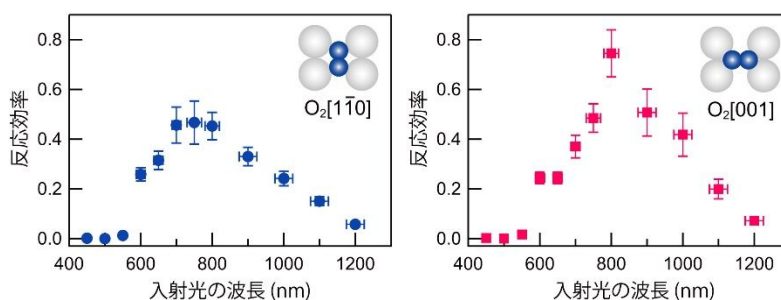


図3 銀表面に吸着した単一酸素分子のプラズモン誘起解離反応効率の波長依存性。

#### (2) Ag(110)表面に化学吸着した酸素分子の光反応

対照実験として、光照射による分子の変化を調べた。銀基板を光励起することで生成するホットエレクトロンによる反応を避けるため、銀基板が吸収を持たない450 nm以上の白色光を用いた。STM探針を試料表面から離れた状態で光照射を長時間行い、光照射前後で同じ場所を観察した結果、光照射前後で分子の変化は観察されなかった。このことから、プラズモンによる反応は光による反応を増強したものではないと考えられる。

#### (3) Ag(110)表面に化学吸着した酸素分子の電子またはホール注入による反応

分解反応に関わる酸素分子の電子状態について実験的な情報を得るため、STMアクションスペクトロスコピーにより、STM探針から酸素分子に電子またはホールを注入したときの分解反応の効率を調べた。得られたアクションスペクトルから、電子よりもホールを注入したときの方が分解反応の効率が高いことが示された(図4)。これにより、フェルミレベル以下に分布する分子軌道が、分解反応において重要な役割を果たすことが示唆された。

#### (4) 反応機構の検証

反応機構の詳細を調べるため、分解反応に関わる酸素分子の電子状態について、密度汎関数(DFT)法による理論計算を行った。Ag(110)表面に吸着した酸素分子はAgから電子を受け取り、陰イオン状態で強く化学吸着していることが示された。さらに、酸素分子の分子軌道のうち反結合性(\*)軌道がフェルミ準位に幅広くまたがって分布しており、分子軌道が離散的なエネルギー準位を持つ気体の酸素分子の場合と大きく異なることが示された。

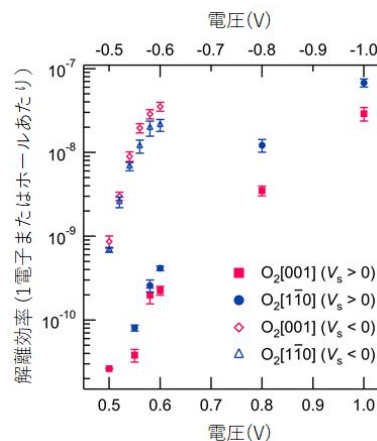


図4 トンネル電子またはホール注入による酸素分子の解離反応の電圧依存性。

実験と理論計算の結果から、Ag(110)表面上に化学吸着した酸素分子は、プラズモンの緩和過程で生成したホットキャリア（電子およびホール）が、金属と強く混成した酸素の反結合性軌道に移動し解離が起こると結論された（図5）。さらに、ホットホールの占有  $\pi^*$  軌道への移動の方が、ホット電子の非占有  $\pi^*$  軌道への移動よりも非常に有利であることを明らかにした。

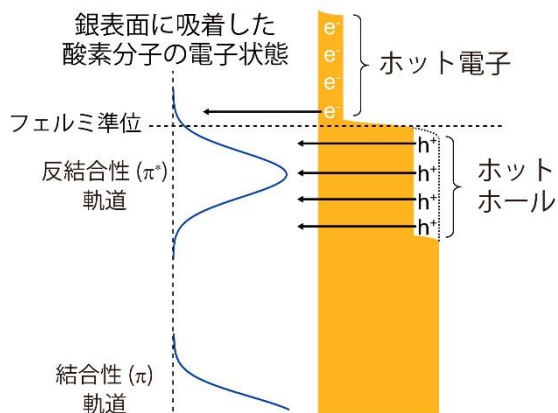


図5 Ag(110)表面上に吸着した酸素分子のプラズモンによる分解反応の機構。プラズモンの緩和過程で生成するホット電子とホットホールが、銀表面上に吸着した酸素分子の反結合性( $\pi^*$ )軌道に移動することで（黒矢印）、酸素分子が励起され分解反応が起こる。

以上の結果から、金属表面に強く化学吸着した酸素分子のプラズモン誘起解離反応の単一分子レベル研究により、プラズモンの電場が酸素分子を直接励起するのではなく、プラズモンが緩和する過程で生成されるホット電子とホットホールが、酸素分子の反結合性( $\pi^*$ )軌道に移動することで酸素分子を励起し、分解反応が起こることを明らかにした。本研究により、分子が金属表面に吸着することで形成する電子状態が反応機構および反応効率を決定づける重要な因子であることが示唆された。さらに、反結合性( $\pi^*$ )軌道はフェルミレベル以下に多く分布していることから、ホット電子よりもホットホールの方が分子への移動が有利で、分解反応をより効率良く引き起こしていると結論された。これは、プラズモンにより生成したホットホールが化学反応に寄与することを、単一分子レベルの反応観測から示した初めての成果である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Emiko Kazuma, Yousoo Kim	4. 巻 21
2. 論文標題 Scanning probe microscopy for real-space observations of local chemical reactions induced by localized surface plasmon	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19720, 19731
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CP02100K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Emiko Kazuma, Minhui Lee, Jaehoon Jung, Michael Trenary, Yousoo Kim,	4. 巻 59
2. 論文標題 Single-molecule study of a plasmon-induced reaction for a strongly chemisorbed molecule	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7960, 7966
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202001863	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Emiko Kazuma, Yousoo Kim	4. 巻 58
2. 論文標題 Mechanistic studies of plasmon chemistry on metal catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 4800, 4808
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201811234	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Emiko Kazuma	4. 巻 93
2. 論文標題 Real-Space Studies of Plasmon-Induced Dissociation Reactions with an STM	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1552 ~ 1557
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20200204	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Emiko Kazuma, Yousoo Kim	4. 巻 88
2. 論文標題 STM investigations of single-molecule chemical reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Denki Kagaku	6. 最初と最後の頁 223 ~ 228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.20-FE0021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lee Minhui, Kazuma Emiko, Zhang Chi, Trenary Michael, Takeya Jun, Jung Jaehoon, Kim Yousoo	4. 巻 12
2. 論文標題 Dissociation Mechanism of a Single $O_{2}$ Molecule Chemisorbed on Ag(110)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 9868 ~ 9873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c02456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lee Minhui, Kazuma Emiko, Jung Jaehoon, Trenary Michael, Kim Yousoo	4. 巻 22
2. 論文標題 Dissociation of Single $O_{2}$ Molecules on Ag(110) by Electrons, Holes, and Localized Surface Plasmons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 e202200011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202200011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Emiko Kazuma
2. 発表標題 Nanoscale analysis and control of chemical reactions induced by localized surface plasmon
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Emiko Kazuma
2. 発表標題 Single molecule study of plasmon-induced chemical reactions
3. 学会等名 The 81st Okazaki Conference (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Emiko Kazuma
2. 発表標題 Single-molecule plasmon chemistry - Real-space observation with STM -
3. 学会等名 2020 RIKEN-NCHU Joint Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Emiko Kazuma, Minhui Lee, Jaehoon Jung, Michael Trenary, Yousoo Kim
2. 発表標題 Single-molecule study of the plasmon-induced dissociation of O <sub>2</sub> molecules
3. 学会等名 The 5th International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 数間 恵弥子
2. 発表標題 単一酸素分子のプラズモン誘起解離反応の実空間観測
3. 学会等名 分子研研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 数間 恵弥子
2. 発表標題 光STMによるプラズモン誘起解離反応の単一分子レベル研究
3. 学会等名 ナノ学会合同部会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 数間 恵弥子
2. 発表標題 単一分子プラズモン誘起解離反応の光STM観測・解析
3. 学会等名 ACE meeting online II（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

理化学研究所プレスリリース「ナノの光による単一酸素分子の分解」 <a href="https://www.riken.jp/press/2020/20200323_1/index.html">https://www.riken.jp/press/2020/20200323_1/index.html</a> Kim表面界面科学研究室 <a href="http://www.riken.jp/Kimlab/">http://www.riken.jp/Kimlab/</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	李 民喜  (Minhui Lee)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・IPA  (82401)	



6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	金 有洙 (Kim Yousoo)  (50373296)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員  (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関