

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：32508

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05394

研究課題名(和文) 電子の集団運動を利用した高感度微視的化学環境プローブ手法の理論的開拓

研究課題名(英文) Theoretical exploration of sensitive chemical probe methods utilizing collective electron motions

研究代表者

安池 智一 (YASUIKE, Tomokazu)

放送大学・教養学部・准教授

研究者番号：10419856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：プラズモン物質のクラスターと分子の複合系に対するプラズモン共鳴ラマン散乱スペクトルの計算を行い、増強度の評価を行った。理論的な解析の結果、増強度は分子振動に伴って変化する遷移密度分布が双極型であるかどうかによって決まることが明らかとなった。この結果に基づいて、(i) 原子やクラスターで修飾したチップによるTERSイメージングによってモードに依存した像が得られ、分子配向の情報を抽出できること、(ii) 遷移金属クラスターを舞台に起こる化学反応について、その舞台であるクラスターの吸収に共鳴した入射光を用いた増強ラマンスペクトルによって、反応の“その場観測”が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：The plasmon-enhanced Raman spectra for composite systems consisting of plasmonic clusters and analyte molecules were calculated in a quantum mechanical manner and their enhancement factors (EFs) were estimated. A theoretical analysis revealed that the EF becomes large for systems having dipole-type difference transition densities with regard to displacements in normal modes. This picture for the EF leads to a novel TERS imaging. It has been found that the utilization of tips modified with atoms and clusters enable us to obtain vibrational-mode dependent images, which contains information about molecular orientations. Moreover, the above mechanism for the EF predicts large enhancements also for transition metal clusters that are usually not regarded as effective sensitizer for Raman scattering. This properties open up the possibility of in-situ vibrational spectral analysis of chemical reactions on transition metal clusters, which are recent hot topics in catalytic chemistry.

研究分野：理論分子科学

キーワード：電子状態理論 クラスター プラズモン 共鳴ラマン散乱 表面光化学

1. 研究開始当初の背景

近年、金属ナノ粒子による増強ラマン散乱を利用した高感度な分光手法は、生体細胞内の微視的化学環境のプロブなどでもその原理が実証され、幅広い分野で実用化および汎用化への期待が高まっている。研究開始の時点において、ナノ粒子による増強効果は一般に、プラズモン励起と呼ばれる電子の集団運動の励起によってナノ粒子近傍に誘起された“近接場による電場増強”がその主要なメカニズムであると考えられており、この描像に立脚した古典電磁気学シミュレーションによって、狭いギャップを隔てて配置した多数のナノ粒子による単一分子分光法やチップ増強ラマン散乱に基づくイメージング手法の有効性の検討が始められつつある状況にあった。

一方で、近接場描像はあくまでもナノ粒子を誘電体とみたマクロな捉え方であり、粒子のすぐ近傍に存在する分子の電子状態に影響を与えうる電子の集団運動の効果を考えなくてよいかどうかは自明ではない。例えば増強ラマン散乱が純粋に近接場による電場増強の効果であれば、スペクトルのパターンはそのままに強度だけが増すはずであるが、多くの実験で増強度は振動モードに依存することが知られており、このことは従来の増強機構への再検討の必要性を示唆するものである。

このような状況を踏まえて本研究代表者は、Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 5424において、増強効果を金属ナノ粒子と分子からなる複合系のプラズモン励起に共鳴した共鳴ラマン散乱として捉えるべきとの新しい見方を提案し、共鳴ラマン散乱の増強度のモード依存性が対応する分子振動が電子集団運動に与える影響の大きさ、すなわち“電子運動と分子振動の直接的な相関”によって規定されることを明らかにしていた。つまり、プラズモン物質を用いた新しい分光手法の開拓には、このような新しい描像に基づく検討が必要であるというのが、研究開始当初の背景である。

2. 研究の目的

本研究では、電子運動と分子振動の直接的な相関を反映した新しい分光測定法やイメージング手法の理論的検討を行い、振動モードの特徴を反映した新しい単一分子イメージングの手法や金属クラスター上で起こる触媒反応のその場観測の実現可能性の検討を行うことをその目的とする。より具体的には、以下のことを明らかにすることでこの目的を達成する。

- (1) 従来の描像では、大きな誘起双極子モーメントを持つクラスターが増強において有利であるが、電子運動と分子振動の

直接的な相関の立場に立てば、必ずしもそうはならない。様々なサイズおよび形状のクラスターを用いて得られる増強度の一般的な傾向を明らかにする。

- (2) 増強度が分子の振動モードに依存することに注目し、クラスターで修飾したチップを用いた新しいイメージング手法の検討を行う。
- (3) クラスターを舞台に起こる不均一反応の増強ラマン散乱による“その場観測”の実現可能性の検討を行う。
- (4) (3)に関連してプラズモン励起が反応を誘起する実験条件を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 理想的なプラズモンを形成する Na_n クラスター ($n = 1, 20$) と Pyridine 分子の複合系に対して、クラスターのプラズモン励起に共鳴する入射光に対する共鳴ラマンスペクトルの計算を行い、増強度がクラスターサイズ、クラスターと分子の相対配置にどのように依存するかを明らかにする。
- (2) 分子“表面”をクラスターで走査しながらラマン散乱強度の計算を行い、強度マップを作成することで、クラスター修飾したチップによる増強ラマンイメージング像を計算し、従来のイメージングに対してどのような付加情報が得られるかを検討する。
- (3) Pt_6O と N_2O の反応を例にとり、反応の各段階における Pt_6O 側の共鳴を用いたラマン散乱スペクトルの計算を行う。
- (4) プラズモン励起による“その場観測”を行う上で、プラズモン励起自体が反応を誘起する可能性について検討を行う。このために、プラズモンの位相緩和によって生じる熱電子状態の環境下における分子ダイナミクスを記述するランジュバン方程式に基づいたシミュレーションを行い、実験との比較を行う。

4. 研究成果

- (1) Na_n による Pyridine の増強ラマン散乱

Na クラスターは、クラスターサイズに伴って系統的に遷移双極子モーメントが増大する励起、すなわちプラズモン励起が小さなクラスターサイズから生じる理想的なプラズモン物質である。従来の電場増強の描像では、遷移双極子モーメントによる双極子放射の近接成分が増強効果の起源であり、 Na クラスターの場合には、クラスターサイズが大きいほど、大きな増強効果が得られると期待される。ところが、量子論に基づく Na_n -Pyridine 複合系の Na_n のプラズモン共鳴ラマン散乱スペクトル (図1) を見ると、圧倒的に大きな遷移双極子モーメントをもつ Na_{20} クラスター

ーよりも、Na 原子の方が 10 倍から 100 倍の増強効果を持つことが見て取れる（フリーの Pyradine 分子に比した増強効果は Na₂₀ では 1000 倍から 1 万倍、Na では 10 万倍から 100 万倍）。また、振動モードに大きく依存していることも含め、従来の電場増強の描像ではこれらの増強度の特徴を定性的にも理解することはできない。

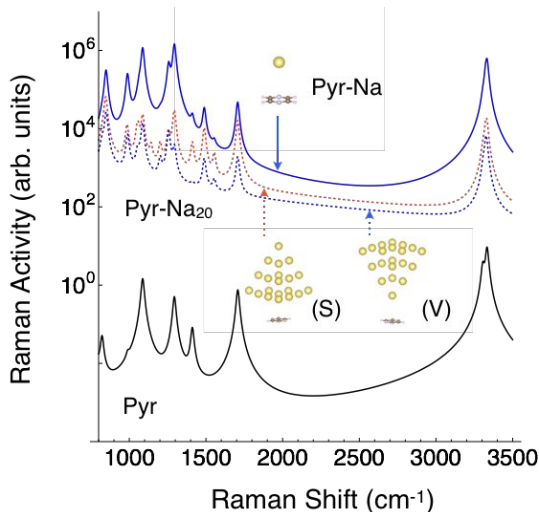


図 1 Na_n-Pyradine(Pyr)複合系のプラズモン共鳴ラマンスペクトル

量子論において、共鳴ラマン散乱の強度は周波数依存分極率の分子の基準座標微分の自乗に比例する。周波数依存分極率の基準座標微分は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha(\omega)}{\partial Q_i} &\sim \frac{1}{2\epsilon} (d(\omega)_{Q^0+\epsilon Q_i} - d(\omega)_{Q^0-\epsilon Q_i}) \\ &= \frac{1}{2\epsilon} \int (\Delta \rho_{Q^0+\epsilon Q_i}(\mathbf{r}) - \Delta \rho_{Q^0-\epsilon Q_i}(\mathbf{r})) r_{\nu} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

で与えられるように、基準座標に沿った誘起双極子の变化、そしてそれは遷移密度分布の変化の大きさに対応づけられる。したがって、プラズモン増強ラマン散乱における増強度は“分子振動に応じてプラズモン励起がどの程度影響を受けるか”によって決まると考えるのが正しく、従来の電場増強の考え方は、プラズモン物質に生じる実際の電子ダイナミクスや、分子との相対配置など、増強度に影響を与える重要な因子を考慮しない第 0 次描像を与えるにとどまるものとみなすべきである。

上式下段の積分の被積分関数に含まれる差遷移密度が双極的な分布となるほど、増強度は大きくなる。球対称な Na における差遷移密度は双極的であるのに対し、点群 T_d に属する Na₂₀ の差遷移密度は、その値自体は大きいものの、双極的でないために増強度の増加に繋がらないことが詳細な解析により明らかになった。

電場増強描像とのより詳細な比較を行うため、Na-Pyradine 系に対して、増強度の距離依存性についても調べたところ、a_g, a_u の“丸

い”振動モードについては、電場増強描像における距離 R に対する R⁻¹² ルールが観測された。このことはつまり、プラズモン物質が球対称に近く、また分子の形状を考慮しなくてよい場合には、電場増強の考え方が適用可能であることを示唆する。このような立場に立つと、フリーの分子のラマン活性モードは電場増強描像が適用可能となることが多いということになるが、一方で最も強い増強を受けるモードは必ずしもフリーの分子のラマン活性モードとはならず、やはり差遷移密度に基づく議論が必要であることが明らかとなった。

(2) 装飾チップによるラマンイメージング像

表面における分子種の特特定が可能でイメージング手法の一つとして、金属チップを用いたラマンイメージングの発展が著しい。チップの大きさによって先端がカバーする領域に含まれる分子の情報が得られるが、チップの先鋭化による高分解能化に伴い、観測感度の低下への懸念がある。(1)の結果を踏まえると、クラスターや原子によって修飾したチップを用いることで、感度を犠牲にしない高分解能化への道が開けると考えられる。

Na 原子で修飾したチップによるイメージング像のシミュレーションの結果、Na と Pyradine 間の距離が 15 Å と大きく離れている場合には、モードによらず Pyradine の重心を中心とした円形の弱い像が観測されるのに対し、5 Å まで近づけることで、10⁸ 程度の増強度が得られるだけでなく、モードに依存した像が観測されるであろうことが明らかとなった(図 2)。

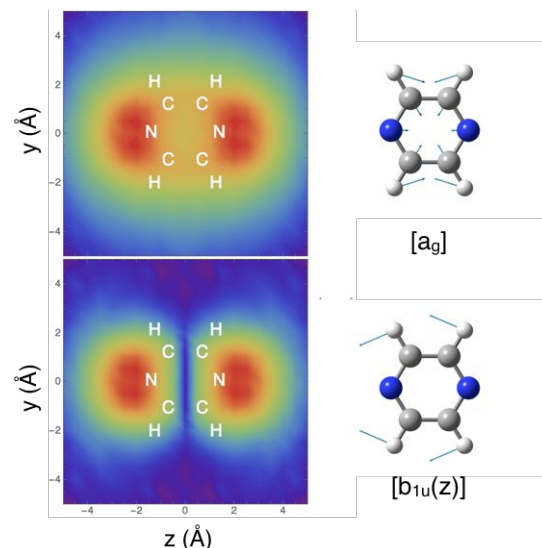


図 2. Na 原子で修飾したチップによるラマンイメージング像

得られた像は、分子振動の対称性を反映して a_g モードの像には節がなく、b_{1u} モードは図中 z 座標と同じ変換性を持つことと対応して z に垂直な節を持っている。すなわち、原子修飾したチップの利用により、高分解能化・高

感度化のみならず、モードの特定も可能とする新しいイメージングが可能となることが明らかとなった。これにより分子一つ一つのどのような向きで表面に存在しているかの分析も可能となり、その有用性は高い。

(3) 金属クラスターを舞台に起こる化学反応の“その場観測”

上記 (1) の結果を踏まえると、必ずしも従来言われてきた (s, p 金属を代表とする) プラズモン物質でなくとも、増強剤として利用できる可能性がある。このことは、近年特にその重要性が増している金属クラスターを舞台に起こる化学反応の“その場観測”が増強ラマンスペクトルによって可能となることを意味する。つまり反応の舞台を与える遷移金属クラスターが、増強剤としての役割も果たす可能性があるということである。

例として反応 $\text{Pt}_6\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}_6\text{O}_2 + \text{N}_2$ を考えた。実際の実験を想定して、励起波長を孤立 Pt_6O の吸収に固定しても反応の各段階において十分な増強強度が得られるかどうかを検討課題である。

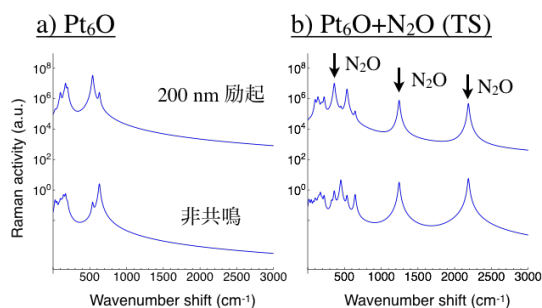


図3. 反応前, 反応途中のラマンスペクトル

反応前および反応途中におけるラマンスペクトル(図3)を見ると、まず Pt₆O のような遷移金属ベースのクラスターにおいてもクラスターの吸収に近共鳴な波長 200 nm の光励起によって 10^7 程度の極めて大きな強度が得られることが分かる。また、N₂O が付加して反応する段階においてもベース強度は反応前とほぼ遜色ないレベルに保たれるだけでなく、N₂O のピークも明瞭に観測されることが明らかとなり、増強ラマン散乱スペクトルによって反応の“その場観測”が可能であることが実証された。

(4) プラズモンが誘起する化学反応

上記 (3) に関連して、共鳴効果による増強のために金属側の励起を行うこと自体が反応を誘起する可能性についても検討を行った。熱反応の純粋な“観測”という文脈においてこの効果は障害となりうるが、一方で新たな反応経路の開拓という積極的な意味も持つ。プラズモン誘起反応のプロトタイプとして、Cu(100)表面における CO の光脱離反応を取

り上げた。波長 400 nm, パルス幅 150 fs の光による Cu(100)の励起によって電子集団運動が誘起されるが、数十 fs 程度で速やかに起こる位相緩和によって、電子状態は熱電子状態(多数の電子正孔対のインコヒーレントな重ね合わせ状態)に転換する。レーザー強度 170 J/m^2 の条件でこの熱電子状態の温度は 5,000 K にも達する。その結果、吸着 CO 分子の 2 *への励起に対応する共鳴状態の部分占有が生じ、これがプラズモン励起に特有な脱離ダイナミクスの原因となる。

このような高温電子の環境下での吸着種のダイナミクスを記述するランジュバン方程式においては、電子温度に依存してダイナミクスを規定するポテンシャル面および摩擦係数が変化する。CO 分子の 2 *共鳴のエネルギーおよび寿命を用いてその度合いを見積もり、ランジュバン方程式によってダイナミクスを追跡したところ、図4のような分布の時間発展が得られた。

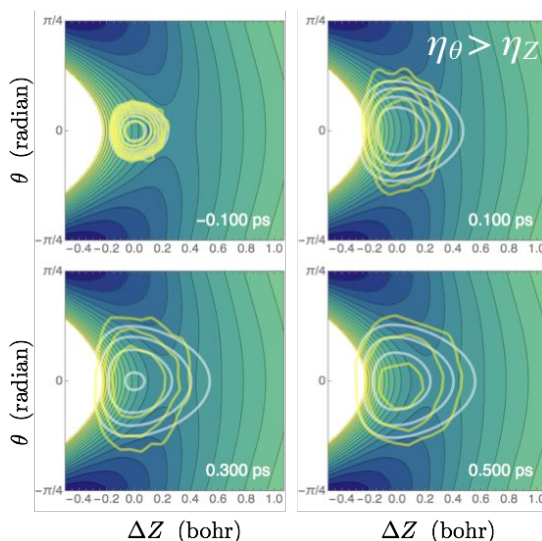


図4. 熱電子環境下の CO 脱離ダイナミクス

励起パルス照射時刻を時間原点とした異なる時刻に対するそれぞれの図において、横軸は CO 分子の重心の基板表面からの距離 Z の平衡位置からのずれを、縦軸は CO 分子軸の表面垂直方向からの傾き θ を表している。背景の等高線はそれぞれの座標での CO 伸縮モードの振動数の平衡値からのずれを表しており、 θ 方向の変化に対して大きなレッドシフトを示す一方、 $Z > 0$ の領域ではブルーシフトを示す。

実際に得られたダイナミクスによる分布(黄色い等高線)は、励起直後に θ 方向に広がった後に徐々に2つの自由度の平均温度のボルツマン分布(白い等高線)に近づいていながら脱離が進行する様子を表している。このような分布を前提とすると、CO 伸縮の振動数は励起直後にレッドシフトを示したのちに徐々にブルーシフトすることが予想されるが、これは対応する実験の結果をよく再現するものである。

早い時間帯における θ 方向に広がるダイナ

ミクスの起源はモードに依存した摩擦係数にあり、CO分子が傾いたときに2*軌道と基板軌道の重なりが大きくなって安定化することと関係する。なお、実際のCO伸縮モードの振動数の時間発展の測定においても、基板プラズモンとの共鳴効果に基づく増感現象が利用されている。

プラズモン励起に特有なダイナミクスはレーザー強度がある程度の大きさとなり、系の摩擦係数が大きな値をとるときに顕著となる。クラスターにおける反応の“その場観察”を行うにあたっては、摩擦係数の理論的評価を併せて行うことで、系の示す本来の熱的なダイナミクスおよびプラズモン誘起ダイナミクスが観測されるそれぞれに対して適切な実験条件を設定することが重要であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

安池 智一, 渡邊 一也, 松本 吉泰, “金属表面における分子の光誘起非平衡ダイナミクス”, 日本物理学会誌 73(5) (2018) 297-302, 査読なし(依頼原稿)。

渡邊 一也, 安池 智一, “「電子摩擦」が生み出す分子の非平衡ダイナミクス”, パリティ 32(6) (2017) 41-45, 査読なし(依頼原稿)。

K.-i. Inoue, K. Watanabe, T. Sugimoto, Y. Matsumoto, T. Yasuike, “Disentangling Multidimensional Nonequilibrium Dynamics of Adsorbates: CO Desorption from Cu(100)”, Physical Review Letters **117** (2016) 186101(1-6), 査読あり (Selected for Editor’s choice and Reviewed in Viewpoint in APS Webpage “Physics”). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.186101>

T. Endo, A. Matsuda, M. Fushitani, T. Yasuike, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, A. Hishikawa, “Imaging Electronic Excitation

of NO by Ultrafast Laser Tunneling Ionization”, Physical Review Letters **116** (2016) 163002(1-5), 査読あり(国際共著) . <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.163002>

T. Yasuike, K. Nobusada, “Raman scattering enhanced by plasmonic clusters and its application to single-molecule imaging”, AIP Conference Proceedings **1702** (2015) 090047(1-4), 査読あり . <https://doi.org/10.1063/1.4938855>

[学会発表](計8件)

T. Yasuike, “Hot-carrier induced multidimensional nonequilibrium dynamics of adsorbate: CO desorption from Cu(100)”, 14th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (2018/3/16, Thessaloniki, Greece, 招待講演)。

T. Yasuike, “Raman scattering enhanced by collective electron motion of plasmonic clusters and its application to single-molecule imaging”, Faraday Discussion “Surface Enhanced Raman Scattering --- SERS” (2017/8/30, University of Strathclyde, Glasgow, United Kingdom).

T. Yasuike, “Hot-carrier induced multidimensional nonequilibrium dynamics of adsorbate: CO desorption from Cu(100)”, The 77th Okazaki conference: International Symposium on Ultrafast Dynamics in Molecular and Material Sciences (2017/3/7, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan, 招待講演)。

T. Yasuike, “Unified treatment of photo-induced adsorbate dynamics: an open-system approach”, Stereodynamics

2016 (2016/11/9, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan).

T. Yasuike, “Unified treatment of photo-induced adsorbate dynamics by an open-system approach for molecules interacting with environments”, 12th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (2016/3/17, Athens, Greece, 招待講演).

安池 智一, “電子集団運動を利用したメタルクラスターの高感度分光”, ナノ学会シンポジウム「若い力が拓くナノサイエンス・テクノロジー」(2015/11/28, 九州大学西新プラザ, 招待講演).

T. Yasuike, “Microscopic mechanism of Raman scattering enhanced by plasmon and its application to vibrational mode-dependent imaging”, The 5th International Conference on Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (2015/10/29, 大阪大学中之島センター).

安池 智一, “プラズモン増強ラマン散乱による単一分子イメージングの振動モード依存性”, 分子科学討論会 2015 (2015/9/16, 東京工業大学).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安池 智一 (YASUIKE, Tomokazu)
放送大学・教養学部・准教授
研究者番号: 10419856

(2) 連携研究者

渡邊 一也 (WATANABE, Kazuya)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 30300718

宮島 謙 (MIYAJIMA, Ken)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号: 20365456