

# 研究報告書

## 「局在プラズモン励起を介した触媒作用の微視的機構の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 熊谷 崇

### 1. 研究のねらい

現代の化学産業に不可欠な不均一触媒の反応は熱エネルギーによって行われており、多くの場合で高温条件が必要となる。高温での反応は触媒の劣化、副反応の促進、エネルギー利用効率など持続可能な社会の実現に向けた重要な課題が残されている。これらの問題を解決する革新的な触媒技術の一つとして、構造の制御されたプラズモニック金属ナノ材料に生じる局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を利用した光触媒プロセスが近年提案され、金、銀、銅のナノ構造体を可視光で照射することで分子の解離反応の効率と選択性が向上することを示す実験結果がいくつか報告されていた。金属ナノ構造はLSPR励起を介して光と効率的に結合し、ナノ構造表面に局在化した強い近接場を発生させる。よく知られているように、金、銀、銅のナノ構造体では可視光領域にLSPRが存在するため、クリーンな再生可能エネルギーである太陽光を利用した触媒の開発が期待される。このような「プラズモニック触媒」によって既存の化学工業プロセスをより低温かつ選択性的に進行させる方法を確立することができれば、反応に必要とされる熱エネルギーを大幅に削減することが期待される。優れたプラズモニック触媒の開発には、LSPR励起を介した反応の微視的機構を分子レベルで理解することが重要である。本研究は超高真空低温走査プローブ顕微鏡（SPM）とレーザーとを組み合わせた先端計測により、LSPR励起と金属表面上に吸着した分子の化学反応の微視的な機構を「単一分子レベル」で明らかにすることを目指した。具体的には、プラズモニック SPM接合にレーザーを照射することによってLSPRを励起し、その結果生じる強い近接場によって引き起こされる反応を探針直下およびその近傍に存在する分子で直接観察する。反応機構を微視的な観点から詳細に理解するため原子レベルで構造の規定された単結晶基板を用い、メタン、水素、酸素、水分子など化学工業プロセスに不可欠な分子の、特に触媒過程の多くの場合で律速段階になっている解離反応について調べることを目的とした。この実験ではプラズモニック探針の先端に発生するLSPRの性質をよく理解し、さらに制御することが本質的に重要な課題となる。そのため、探針の先端構造を電子顕微鏡によって調べ、電磁場シミュレーションを用いて電場増強効果について検討を行った。さらに SPM接合に生じるLSPRを利用した超高感度のナノスケール振動分光である探針増強ラマン分光法を開発し、反応前後の分子の状態、化学同定、そして反応機構の詳細について調べる新しい先端計測を実証することを目指した。さらに、得られた実験結果から反応機構を提案し、共同研究者の協力を得て密度汎関数理論計算による大規模シミュレーションを行うことで分子の吸着構造や微視的な反応機構の検討を行うことも計画に入れた。これらの研究によってプラズモンを利用した触媒作用の微視的機構の解明を行い、高効率・高選択性のプラズモニック触媒への設計指針を与えることを目

的とした研究を展開した。

## 2. 研究成果

### (1)概要

表面プラズモン励起を介した表面化学反応を単一分子レベルで直接観察するための低温STMと波長可変レーザーとを組み合わせた装置、STM接合に発生するLSPRの性質を調べ、さらに単一分子レベルの振動分光である探針増強ラマン分光(TERS)を行うための低温光STMを開発した。これらの装置を駆使することでナノスケールの光であるLSPRの精密制御、表面プラズモン励起を介した電子移動ダイナミクスと化学反応の理解、触媒表面の局所構造と反応ダイナミクスをナノスケールで調べることが可能な表面増強「共鳴」ラマン分光(TERRS)など重要な成果が得られた。また、メタンの吸着構造と表面化学反応を単一分子レベルで調べることを目的として、金、銀、銅の単結晶表面、銅(110)面に形成される表面酸化物、そして銀(111)面にエピタキシャル成長させた酸化亜鉛超薄膜などへの吸着、低温STMによる直接観察、さらにTERS測定を行った。低温STMの測定で表面に吸着したメタンの低次元構造を実空間で観測することができた。メタン分子の低次元構造を観測した例としては本研究が初めてである。LSPR励起によってメタンの選択的解離を行うことはできなかったが、TERSによってメタンに由来すると考えられるラマン振動を検出し、酸化物超薄膜の表面から脱離していく様子などをリアルタイムで捉えることができた。これはTERSによる局所的な表面化学反応の直接観察へつながる結果であると考えている。一方で、表面プラズモン励起を介したホルムアルデヒドの脱水素化、酸素の解離反応には成功した。これらの実験から、プラズモニック探針の微細構造がその反応効率やスペクトル特性に重要な役割を果たしていることを明らかにした。この発見は集束イオンビーム(FIB)によるプラズモニック探針のナノ加工技術の開発へつながり、針先に発生するナノスケールの光(LSPR)の精密制御に成功した。このFIB探針は表面プラズモン励起を介した反応の素過程を解明するために重要な技術であり、またTERRSで1ナノメートルに迫る超空間分解能測定を高い信頼性と再現性で行うためのブレークスルーとなった。TERRSは今後、不均一触媒反応で決定的な役割を果たしている局所的な活性サイトの構造やそこでの化学反応を直接観察することのできる強力な手法として期待され、今後複雑な表面化学反応の微視的機構の理解に役立てることができる。

### (2)詳細

#### 研究テーマA 「物質表面に吸着したメタン分子の直接観察」

複雑な不均一触媒反応を理解するために分子の吸着構造を明らかにすることは非常に重要である。しかしながら、表面との相互作用が弱く、物理吸着しているメタン分子を直接観察することは非常に困難である。本研究ではプラズモニック材料である金、銀、銅の単結晶表面上に物理吸着したメタン分子を低温STMで直接観察する実験を行った(代表論文1)。図1は銅(110)表面に物理吸着しているメタン分子を直接観察したSTM像である。低吸着量(図1(a))ではメタンは孤立分子もしくは少数クラスターとして存在しており、5Kにおいても表面を拡散していた。吸着量を増やすとメタンは分子間のファンデルワールス力によって凝集し、二次元の島構造を形成する(図1(b))。さらに高分解能のSTM観察によって個々のメタン分子

を直接観察することに成功し、一酸化炭素分子を位置マーカーとして用いることで島構造内におけるメタン分子の周期構造を明らかにした(図1(c))。メタンの島構造の高さ(STM像のプロファイル)からメタン分子は一層の凝縮構造をとっていることを明らかにした(図1(d))。また、メタン分子の周期構造と基板表面との不整合によってモアレパターンが生じている(図1(e))。これらの観察からメタン分子のファンデルワールス二次元構造のモデルを与えた(図1(f, g))。

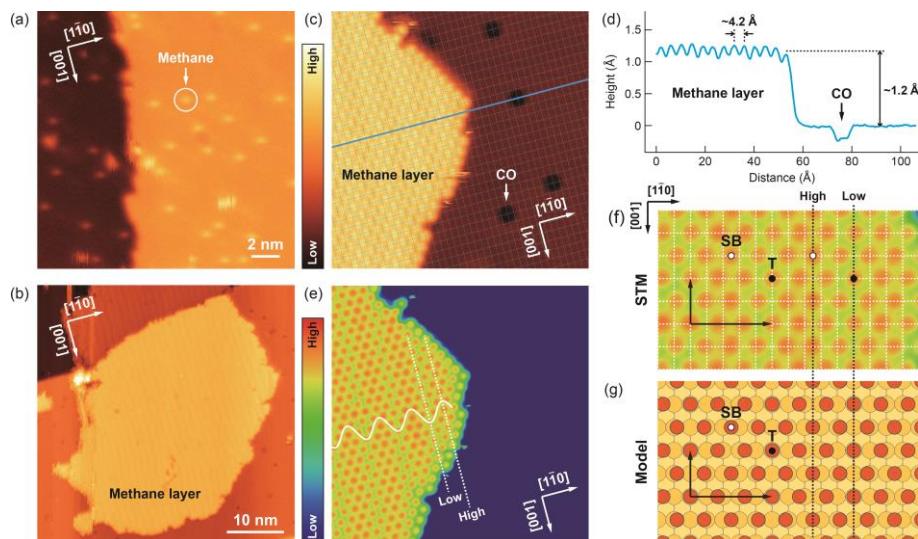


図1 銅(110)表面へのメタンの吸着実験。15Kに保った清浄な銅(110)表面をメタンガスへ暴露することでメタン分子を物理吸着させ、低温STM(5K)の観察を行った。(a)低吸着量のSTM像。観察されている輝点がメタンの単分子または少数クラスターに相当する。(b)吸着量を増やしたときに観察されるメタンの島構造。(c)島構造の高分解能STM像で個々のメタン分子が観察されている。一酸化炭素分子を共吸着させることによってその基板の格子構造を決定した。(d)メタンの島構造のSTM像プロファイル。(e)メタンの島構造と基板の周期構造の不整合によってモアレパターンが生じている様子を強調したSTM像。(f, g)実験結果から決定した島構造におけるメタン分子の吸着構造のモデル。

さらにメタンの吸着構造について原子レベルの知見を得ることを目的として、密度汎関数理論(DFT)によるシミュレーションを行った(図2)。表面との相互作用が弱く、ファンデルワールス力が支配的なメタンの金属単結晶表面への吸着構造の計算には分散力を正しく取り入れた汎関数が必要になること、いくつかの異なる吸着構造を考慮する必要があるなど、化学吸着系に比べて扱いが難しくなる。これらの点を注意深く考慮しながら実験結果との比較を行い、その構造について詳細な議論を行った。その結果、3つのC-H結合を表面に向けた構造が最も安定となり、吸着サイトの違いによってその吸着エネルギーがわずかに異なることを明らかにした。また、二次元構造を形成すると分子間相互作用によって系全体が安定化することが示された。STMによる吸着構造の直接観察と理論計算との組み合わせによってメタン分子の吸着構造について微視的な知見が得られたと考えている。

さらにメタン吸着に対する基板表面の影響を調べることを目的として、銅(110)に表面酸化物銅(110)-O(2×2)構造を形成して実験を行った(図2)。メタンは銅(110)-O(2×2)構造に銅(110)表面よりも優先的に吸着することがわかった(図2(a))。これはメタンと銅(110)-O(2×2)構造との相互作用が銅(110)表面に比べて強いことを示している。さらに銅(110)-O(2×2)構造では銅(110)表面とは異なる凝集挙動を示すことがわかった。図3(b)に示すように、メタンは表面の[001]方位に沿って二量体または三量体を形成し、これらが[110]方位にカラム構造を作る。四量体以上のクラスターは観察されず、これ以上のクラスターサイズではエネルギー的に不安定化することが示唆された。一酸化炭素分子を再び位置マーカーとして用いることで吸着構造を決定し(図2(f))、吸着構造のモデルを決定した(図2(g))。

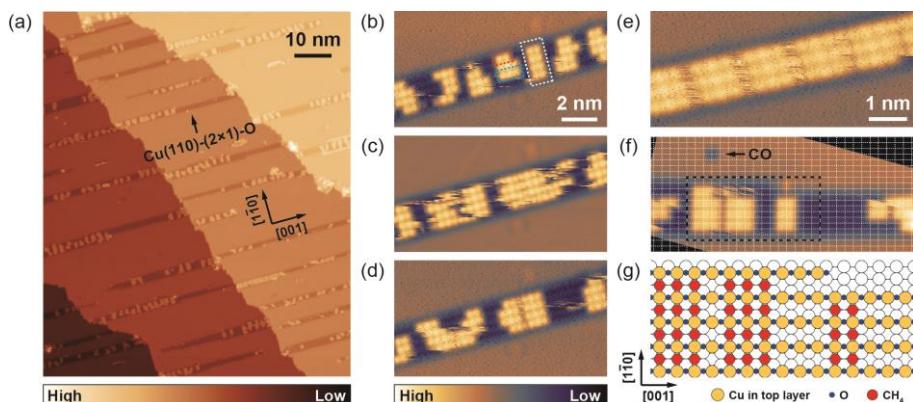


図2 銅(110)-O(2×2)構造へのメタンの吸着実験。(a) 15Kに保った銅(110)-O(2×2)構造の存在する銅(110)表面をメタンガスへ暴露した後に観察したSTM像(5K)。(b) 銅(110)-O(2×2)構造へ吸着したメタン分子の高分解能STM像。(c) STMのバイアス電圧を上げることでメタン分子が銅(110)-O(2×2)構造に沿って動く様子(ホッピング)を捉えたSTM像。(d) メタンはホッピングした後も二量体、三量体構造を保っていることがわかる。(e) 吸着量が増えるとメタンはすべて三量体となり、さらにそれが周期構造を形成する。(f) 一酸化炭素分子をマーカーとして銅(110)-O(2×2)構造におけるメタンの吸着サイトを決定した。(g) 実験から決定した銅(110)-O(2×2)構造におけるメタンの吸着構造のモデル。

銅(110)表面の場合と同様に、銅(110)-O(2×2)構造へのメタンの吸着構造をDFT計算によって調べた。銅(110)の場合と同様に3つのC-H結合が基板を向いた構造が安定となり、二量体、三量体では分子間の相互作用により安定化することがわかった。しかし、四量体の場合には分子間の相互作用と基板との相互作用が打ち消しあい、結果としてエネルギー的に安定化しないことがわかった。銅(110)表面での結果とあわせ、メタン分子の吸着構造は分子間および基板とのファンデルワールス力によって吸着構造に違いが現れることを明らかにした。これらの吸着構造の違いが、メタンの反応性にどのような影響を与えるのかについて微視的な知見を得ることが今後の課題である。

研究テーマB 「光学系を組み込んだ超高真空低温STMシステムの開発」  
このテーマについては主に2つの装置開発が含まれる(図3)。

1. LSPR励起を介した表面化学反応を单一分子レベルで直接観察するための低温STMと波長可変レーザーを組み合わせた装置の開発:スーパー・コンティニュウム光源から発生する波長可変レーザーを低温STM測定ヘッド内へ導入し、STM接合を照射できるシステムを開発した。この装置によってプラズモニックSTM接合の光照射によって起こる表面化学反応をいくつか観察することに成功し、近接場アクション分光という新しい単一分子分光法を確立した(代表論文3)。この手法によって表面プラズモン励起を介した反応の微視的機構を明らかにする実験を行った。この装置開発については、表面プラズモンを介した反応を单一分子レベルで観察するための実験手法開発という観点から当初の目標を達成できたと考えている。
2. ナノスケールの振動顕微分光としてTERSの開発を行い、さらにLSPR励起を介した反応をラマン分光で追跡することを目標とした。超高真空、低温という極限環境でのTERS測定には多くの技術的課題があったが、研究期間内に装置の開発を完了し、TERS測定を行うことができた。結果として1ナノメートル程度の空間分解能でラマンスペクトルを取得することに成功した。具体的な実験結果については以下のテーマで説明する。

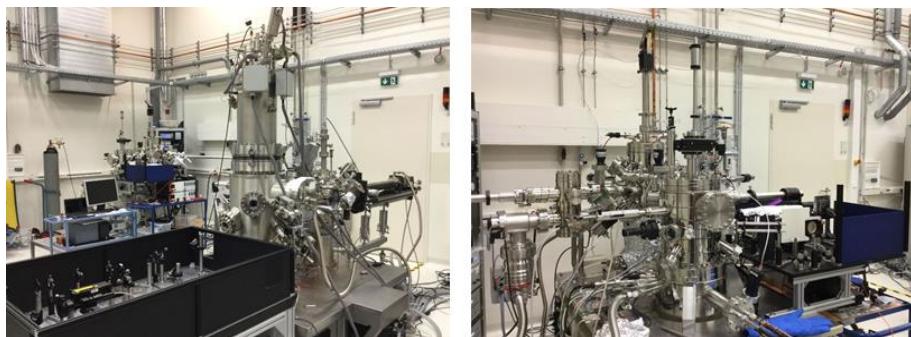


図3 本研究課題で開発した光学系を組み込んだ低温SPMの写真。

3. これらの装置開発に加え、当初の想定を超えた技術開発としてプラズモニック探針のナノ加工技術によるSTM接合内のLSPRの精密制御につながる革新的な手法を示すことができた(図4、代表論文4)。LSPR励起を介した化学反応の微視的機構の解明やTERS計測において、プラズモニック探針の先端に発生する増強電場の精密な制御は本質的な技術要素である。当初の研究計画に沿って電界研磨した探針の作製と電子顕微鏡による観察、FDTDによるシミュレーションによって針先に発生する増強電場の検討を行う中で、集束イオンビーム(FIB)を用いたプラズモニック探針のナノ加工が有効な手法であることに気が付き、その探針のナノ加工によるSTM接合内のLSPR制御の実証実験を行った。さらに、上述した近接場アクション分光によって制御されたLSPRの特性が分子の反応に現れていることを確認した。さらに、FIB探針によってTERS測定の精度と再現性を格段に高くすることにも成功した。この技術は近接場分光による超高感度の化学分析法への応用が幅広く期待され、触媒活性点の評価や局所的な表面化学反応ダイナミクスを单一分子レベルで直接観察することのできるナノ顕微分光につながる革新的技術になると考えている。

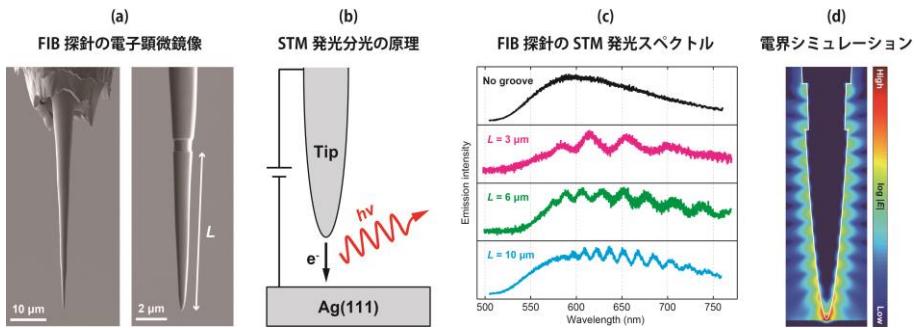


図4 FIBでナノ加工したSTM探針の発光スペクトル。(a) FIBによるナノ加工を施したSTM探針の電子顕微鏡の写真。FIBで削りだした探針の先端から離れた位置(距離 $L$ )に溝構造が形成されている。(b) STM発光分光の原理。STM接合を流れるトンネル電流( $e^-$ )によって接合内の局在表面プラズモンが励起され、その結果として光( $h\nu$ )が放出される。(c) FIB加工した探針で測定したSTM発光スペクトル。溝のないものと溝の位置がそれぞれ異なる探針で計測を行った。(d) FIB加工した探針における伝搬型表面プラズモンによる定在波の発生(ファブリー・ペロー干渉)を電界シミュレーションによって再現した結果。

#### 研究テーマC 「TERSによるナノスケールの振動顕微分光」

不均一触媒の活性点となる原子レベルの構造への分子の吸着構造やそこでの反応ダイナミクスを直接観察することのできるナノスケールの振動顕微分光法の確立を目指して、超高真空・低温の極限環境で測定可能なTERSの開発と実証実験を行った。装置開発には数多くの困難な課題があったが、さきがけの研究期間内に開発を終え、測定を行うことができた。上述したプラズモニック探針のナノ加工技術と合わせ、非常に高い再現性でTERS計測を行うことが可能となり、1980年代の表面増強ラマン分光の発見から長らく議論されてきた近接場によるラマン散乱の微視的機構を解明することに成功した(代表論文5)。研究期間内に発表することのできた重要な成果は、銀単結晶表面にエピタキシャル成長させた酸化亜鉛超薄膜の探針増強「共鳴」ラマン分光(TERRS)である(図5)。これは化学的選択性に優れ、触媒反応の素過程解明にも用いられている共鳴ラマン分光を原子分解能に迫る1ナノメートルの空間分解能で達成し、さらに精密な計測を行うことでその共鳴機構の解明と、超高分解能が得られる物理的起源について重要な知見を与えた成果である。

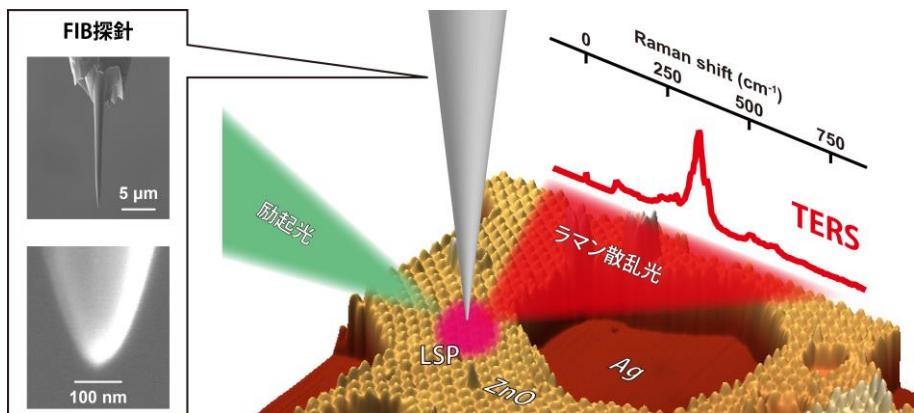


図5 実験の模式図。FIB加工によって先鋭化したプラズモニック探針(図の左側に集束イオンビームによって成形した探針の電子顕微鏡写真を示す)を銀単結晶表面にエピタキシャル成長させた酸化亜鉛超薄膜に近づけ、励起光によってSTM接合内のLSPを発生させる。このナノスケールの光によってラマン散乱光が著しく増強される。

#### 研究テーマD 「金属表面に吸着した分子のLSPR励起を介した活性化」

上述した近接場アクション分光によって表面に吸着した分子の表面プラズモン励起を介した反応について調べた。

##### 1. 銀(110)表面に吸着した酸素分子の可視光による解離反応の直接観察

不均一触媒の部分酸化で重要な素過程となる酸素分子の光解離反応を調べた。気相では起こらない可視光領域で解離反応が観察された。さらに表面プラズモン励起を介した反応ではその反応効率(断面積)が10~100倍程度高くなり、近赤外領域においてもその高い反応効率が観測された。これは太陽光を利用した光触媒への応用から興味の持たれる結果であると考えている。この酸素の光解離の微視的機構を解明することを目的として、CREST吉澤チームと共同研究を行い、密度汎関数理論による酸素の吸着構造と光吸収に関するシミュレーションを行った。酸素と銀基板間の電荷移動によって解離反応が引き起こされていることを示唆する計算結果が得られた。これらの結果をまとめ論文として発表した(代表論文7)。

##### 2. 銅(110)表面に吸着したホルムアルデヒドの脱水素化、反転反応の直接観察

メタノール合成の中間体となるホルムアルデヒドでLSPR励起に伴う反応を調べた。LSPRとの相互作用の結果として、ホルムアルデヒドが表面で反転する反応と脱水素化反応が起こることを明らかにした。また、ホルムアルデヒドの反転反応が炭素原子の量子トンネル効果によって起きていることがわかった。重い元素の量子トンネルと実空間で直接観測した例は非常に限られており、基礎科学的な観点から重要な発見であると考え、詳細な実験を行い、論文を速報誌に発表した(代表論文6)。

##### 3. 酸化物超薄膜に吸着した分子のLSPR励起を介した活性化

酸化亜鉛超薄膜の銀(111)表面へのエピタキシャル成長とその構造評価:ワイドギャップ半導体であるZnOで光触媒作用の検討を行うことを目的として、まず原子レベルで構造の制御されたZnO超薄膜のエピタキシャル成長による作製を行い、その構造、電子状

態、仕事関数をSTMとAFMによって調べた。さらにTERSの測定を行い、探針増強「共鳴」ラマン散乱を観測することに成功し、その微視的な機構を明らかにした。

上述の測定からZnO超薄膜の構造はその層数に依存して変化していることを明らかにした。2原子層では六方晶窒化ホウ素型の平坦な構造をとっているが、3原子層ではバルクのWurzite構造へ近づき、表面垂直方向のダイポールが発生するために構造欠陥を多く含むようになる。ZnO超薄膜へメタンを吸着させると2原子層のZnOへの選択的な吸着が起こることを見出した。さらにLSPR励起に伴う反応をTERSで追跡する実験を試み、メタンの脱離を観察することができた。しかしながら、C—H結合の選択的な解離を誘起することはできなかった。

### 3. 今後の展開

本研究で開発した近接場アクション分光は表面プラズモン励起を介した化学反応を調べるための強力な実験手法として、プラズモニック触媒の素過程解明と材料設計への指針を得るための研究に役立てることができると考えている。また、探針増強共鳴ラマン分光は物質表面の局所的な構造と反応ダイナミクスを直接観察するための新しいナノスケール顕微分光としての発展が期待される。LSPRを介した反応は吸着分子と基板表面との間の電荷移動と基板内の熱キャリアの生成が重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、近赤外領域でも非常に高い光反応効率を示すことがわかり、プラズモニック材料の形状を精密に制御することで太陽光を利用した物質変換への可能性が切り開けると考えている。プラズモニック探針のナノ加工とSTM接合内のLSPR制御は近接場顕微鏡への実装が十分に期待される技術であると考えている。

### 4. 自己評価

局在表面プラズモンによる表面化学反応の微視的機構解明やTERSの開発については当初の目標を達成することができたと考えている。しかしながら、メタンの選択的解離反応を実現することができなかった。メタンを表面へ強く吸着させ、脱離反応を抑制することが本質的な課題として浮かび上がり、酸化物超薄膜や分子触媒によってメタンを吸着させるアプローチも試みたが、期待した結果を得ることができなかった。一方で、LSPR励起による化学反応を単分子レベルで調べる近接場アクション分光や探針増強共鳴ラマン分光の確立、探針のナノ加工によるLSPRの精密制御技術の開発などは当初の予想を上回る成果が得られたと考えている。これらの技術開発については論文発表とプレスリリースの結果、日本国内の企業の技術者・研究者からも問い合わせを受けるなど、学術コミュニティ以外の分野へも一定の波及効果があったと考えている。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1)論文(原著論文)発表

1. T. Kumagai, J.N. Ladenthin, I. Hamada, Direct observation of van der Waals two-dimensional crystal and small clusters of methane on copper surfaces. *Physical Review Materials* 2018, 2, 093403.

2. S. Liu, M. Wolf, T. Kumagai, Plasmon-Assisted Resonant Electron Tunneling in a Scanning Tunneling Microscope Junction. *Physical Review Letters*, 2018, 121, 226802.
3. H. Böckmann, M. Müller, A. Hammud, M.-G. Willinger, M. Pszona, J. Waluk, M. Wolf, T. Kumagai, Near-Field Spectral Response of Optically Excited Scanning Tunneling Microscope Junctions Probed by Single-Molecule Action Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10, 2068–2074.
4. H. Böckmann, S. Liu, M. Müller, A. Hammud, M. Wolf, T. Kumagai, Near-Field Manipulation in a Scanning Tunneling Microscope Junction with Plasmonic Fabry-Pérot Tips. *Nano Letters*, 2019, 19, 3597–3602.
5. S. Liu, M. Müller, Y. Sun, I. Hamada, A. Hammud, M. Wolf, T. Kumagai, Resolving the Correlation between Tip-Enhanced Resonance Raman Scattering and Local Electronic States with 1 nm Resolution. *Nano Letters*, 2019, 19, 5725–5731.
6. C. Lin, E. Durant, M. Persson, M. Rossi, and T. Kumagai, Real-Space Observation of Quantum Tunneling by Carbon Atom: Flipping Reaction of Formaldehyde on Cu(110). *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 645–649.
7. C. Lin, K. Ikeda, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kumagai, Real-space observation of far- and near-field-induced photolysis of molecular oxygen on an Ag(110) surface by visible light. *Journal of Chemical Physics* 2019, 151, 144705.

## (2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

## (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)

＜学会発表1＞招待講演、「Near-Field Induced Chemistry Studied by Scanning Tunneling Microscopy」、The 5th Ito International Research Center Conference & RIKEN Centennial Anniversary Conference (Tokyo, Japan)

＜学会発表2＞招待講演、「Plasmon-Induced Photophysics and Photochemistry in Nanocavity」、9th International Workshop on Surface Physics (Trzebnica, Poland)

＜学会発表3＞招待講演、「Near-field physics and chemistry in plasmonic STM junctions」、704. Wilhelm and Else Heraeus Seminar: Exploring the Limits of Nanoscience with Scanning Probe Methods (Bad Honnef, Germany)

＜プレスリリース1＞ナノスケールの光による新しい電子輸送現象を解明～プラズモニックナノ構造体を用いた可視光の効率的利用に向けて～(科学技術振興機構報 第 1352 号)、平成30年11月30日

＜プレスリリース2＞ナノスケールの光の制御技術を開発～空間極限の分解能を持つ顕微分光に期待～(科学技術振興機構報 第 1376 号)、令和元年5月15日

＜プレスリリース3＞空間分解能1ナノメートルの共鳴ラマン分光を実現～原子・分子スケールで物質表面の化学分析が可能に～(科学技術振興機構報 第 1386 号)、令和元年7月31日