

## Cu電極を用いた水単分子接合における光分解反応の追跡

東工大理

○福住理紗, 金子哲, 木口学

### Photo dissociation reaction on water single molecular junction with copper electrodes

○Risa Fukuzumi, Satoshi Kaneko, Manabu Kiguchi

*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan*

**【Abstract】** We investigated photo chemical reaction of a water molecule on the Cu atomic junction in ultra high vacuum and at low temperature (~10 K). The Cu atomic junction was fabricated with Mechanically Controllable Break Junction method. The single molecular conductance measurement indicated the progression of the photo dissociation reaction and the production of hydrogen, which was confirmed by the vibrational spectroscopy of the single molecular junction (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy). The wave length dependence and time dependence measurements provided the information about the mechanism of the photo dissociation reaction.

#### 【序】

水分解反応は地球上にほぼ無尽蔵に存在する物質である水を原料とし、酸素およびクリーンな燃料源として活用できる水素を生成する重要な反応である。中でも、太陽光に含まれる可視光程度の低エネルギーの光を用いて水分解を進行させ、水素を生成させる研究が注目を集めている。Au, Ag, Cu のナノ構造体では、光増強場やホットエレクトロンを利用した特異な光化学反応の進行が知られている。水分解反応においても、金属微粒子など金属ナノ構造体を用いた研究が多く行われている[1]。一般に金属表面の反応性は、金属原子の配位数を下げることで増加する傾向にある[2]。また、Cu ナノ構造体におけるプラズモン共鳴に対応する光の波長は 700 nm 程度である。これらの事実を踏まえ、本研究では Cu/水単分子接合を利用した水の光分解反応の進行、および反応機構の解明を目指した。

#### 【方法（実験・理論）】

実験は極低温・超高真空中で Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) 法を用いて行った。MCBJ 法とは切れ目の入った金属線を弾性基板の上に固定し、基板を折り曲げることで金属線を伸長させ、破断する直前に単原子接点を形成する手法である。MCBJ 法により Cu 原子接点を作製し、水分子を導入した後に光を照射した。

接合破断過程における電気伝導度変化から単分子接合の伝導度を決定し、反応の進行を調べた。そして Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy (IETS) を用いて接合の振動エネルギーを調べ、反応前後の単分子接合の構造決定を行った。さらに、光照射時間、照射する光の波長を変えた実験を行うことで、反応機構に関して考察を行った。

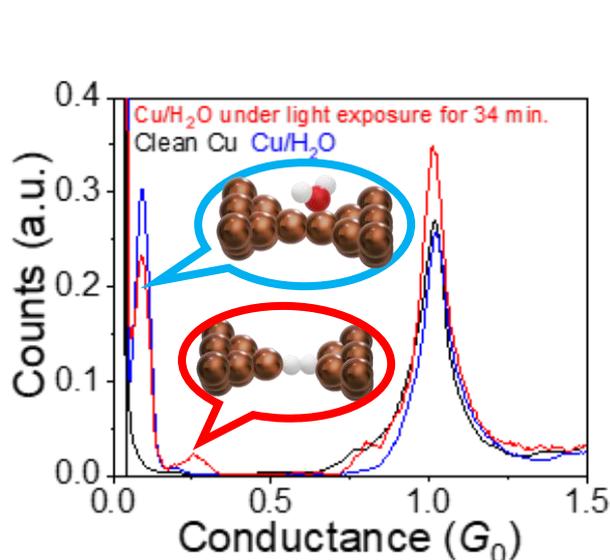
#### 【結果・考察】

Fig.1 は Cu 接合・Cu/水接合・Cu/水接合に光照射を行った場合の電気伝導度ヒストグラムである。1  $G_0$  ( $G_0=2e^2/h$ ) のピークは Cu 単原子接点、0.1  $G_0$  のピークは Cu/水単

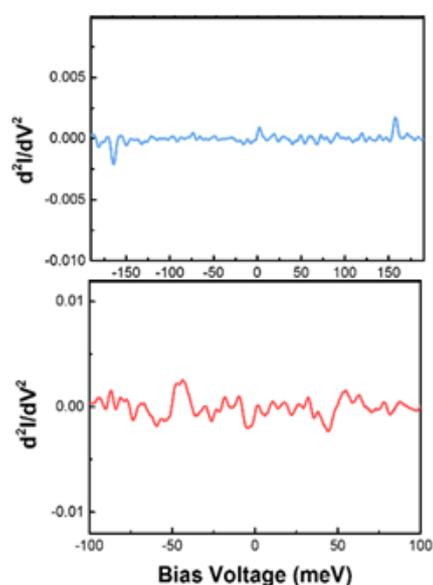
分子接合のピークに対応している。光照射を行った後の Cu/水接合には  $0.3 G_0$  付近に新たなピークが出現した。Cu/水素単分子接合について比較実験を行うことで、 $0.3 G_0$  のピークは水素に対応していることが分かった。すなわち、Cu/水接合に光照射を行うことにより水分解反応が進行し、水素が生成したことが示唆された。水素の生成を確かめるために IETS を用いて接合の振動エネルギーを調べた。Fig.2 は光照射前後の Cu/水接合の微分伝導度スペクトルである。光照射前では  $150 \text{ meV}$  以上の振動モードが観測できるのに対し、光照射後では  $40 \text{ meV}$  の振動モードが観測された。Cu/水素単分子接合について比較実験を行うことで、 $40 \text{ meV}$  の振動モードは水素に対応することが分かり、光照射による水素生成が確かめられた。モデルクラスターを用いた理論計算を行い伝導度と振動数の実験結果と比較することで、Cu/水接合および Cu/水素単分子接合の構造を挿入図のように決定した。さらに微細加工により作製した Cu 微小電極を用いて、水素単分子接合を保持した状態で、光照射実験を行った。その結果、ある時間を境に、伝導度が  $0.1 G_0$  から  $0.3 G_0$  に増加し、対応して振動数が減少する瞬間を捉え、水素単分子の光解離反応をその場計測することにも成功した。

続いて、Cu/水接合における光分解反応の反応機構の解明に向け、波長依存性、時間依存性の計測を行った。バンドパスフィルターを使用して照射する光の波長を制限して実験を行った。その結果、波長  $700 \text{ nm}$  の光でも、電気伝導度ヒストグラムにおいて  $0.3 G_0$  のピークが観測され、IETS において  $40 \text{ meV}$  の振動モードが観測され、水素の発生が示された。波長  $700 \text{ nm}$  という極めて低エネルギーの光でも水分解反応が進行することが分かった。Cu ナノ構造体のプラズモン共鳴に対応する光の波長が  $700 \text{ nm}$  程度であることから、局在表面プラズモンの水分解反応への寄与が示された。

以上、単分子の電気計測、振動分光計測により Cu/水接合に光照射を行うことで水分解反応が進行して水素が生成することが明らかになった。



**Fig. 1.** Conductance histograms of Cu junction (black line), Cu/water junction (blue line) and Cu/water junction after 34 minutes light exposure (red line).



**Fig. 2.** The IETS of Cu/water junction before (upper window) and after the light irradiation (lower window).

#### 【参考文献】

- [1] C. Silva *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 595-602 (2011).
- [2] R. Fukuzumi *et al.* *J. Phys. Chem. C* **122**, 4698-4703 (2018).