

プラズモン誘起解離反応のSTMによる実空間・実時間観測

¹理研, ²蔚山大, ³富山大院, ⁴イリノイ大学シカゴ校

○数間 恵弥子¹, 鄭 載勲², 上羽 弘³, Trenary Michael⁴, 金 有洙¹

Real-space and real-time observation of plasmon-induced molecular dissociation with STM

○Emiko Kazuma¹, Jaehoon Jung², Hiromu Ueba³, Michael Trenary⁴, Yousoo Kim¹

¹ Surface & Interface Science Laboratory, RIKEN, Japan

² Department of Chemistry, University of Ulsan, Republic of Korea

³ Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Japan

⁴ Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago, United States

【Abstract】 Plasmon-induced chemical reactions of molecules adsorbed on metal nanostructures are attracting increased attention as novel photocatalytic reactions. However, the reaction mechanism remains controversial because of the difficulty of direct observation of the chemical reactions in the plasmonic field, which is strongly localized near the metal surface. Here we used a scanning tunneling microscope (STM) to achieve real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction at the single-molecule level. A single dimethyl disulfide molecule on silver and copper surfaces was dissociated by the optically-excited plasmon at the STM junction. The STM study combined with theoretical calculations shows that this plasmon-induced chemical reaction occurs by a novel “direct electronic excitation mechanism”.

【序】 金属ナノ構造が示す局在表面プラズモン(LSP)は、金属表面近傍のナノ領域に強い光電場を生じることから、近接場分光法ならびに物質の光応答や反応を増強する手段として幅広い応用が期待されている。中でも、金属ナノ構造表面に吸着した分子はLSPによって結合形成および解離反応(プラズモン誘起化学反応)が起こることが近年報告され、新奇の光触媒反応として注目を集めている。これらの反応はLSPの減衰過程で金属内に生じるホットエレクトロンが分子へ移動することで起こると説明されてきた[1]。水素[2]および酸素[3]分子のプラズモン誘起解離反応では、ホットエレクトロンにより分子が一時的な陰イオン(TNI)状態を形成し、振動緩和を介して反応が進行すると考えられている。反応機構は局所の化学反応の平均的な観測に基づき議論されているが、未解明な点が多くある。より深い知見を得るためには、単一分子レベルでのプラズモン誘起化学反応を実空間および実時間観測することが必須である。

本研究では、走査型トンネル顕微鏡(STM)により単一分子のプラズモン誘起解離反応の実空間、実時間観測を実現し、反応機構を検討した。

【実験】

Ag(111)、Cu(111)基板表面を Ar⁺イオンスパッタリングとアニーリング処理を繰り返して清浄化した。室温下でジメチルジスルフィド((CH₃S)₂)分子を 50 K 以下に冷却した基板表面に低温蒸着した。光学系を組み合わせた超高真空極低温 STM(<5.0 × 10⁻¹¹ Torr, ~5.0 K)および電解研磨により作製した銀製の STM 探針を用いて、反応の観測、解析を行った。走査条件は印加電圧(V_s) = 20 mV、トンネル電流(I_t) = 0.2 nA とした。

【結果・考察】

本研究では、STM を用いて単一分子のプラズモン誘起解離反応を実空間・実時間観測するため、銀製の STM 探針と金属基板のナノギャップに光照射することで生成するプラズモンを利用した(Fig. 1A)。対象とする分子としてジメチルジスルフィド($(\text{CH}_3\text{S})_2$)を用いた。Ag(111)及び Cu(111)基板上に吸着した $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子は可視光照射により HOMO (n_s)由来の軌道から LUMO (σ^*_{ss})由来の軌道へ直接励起($n_s \rightarrow \sigma^*_{ss}$)され、光解離が起こる[4]。可視光照射後に探針直下付近で $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子が2つに分かれる様子が STM 像により観察された(Fig. 1B)。これはプラズモンによって $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子の S-S 結合が解離し、2つの CH_3S へと分解したためである。時間領域差分(FDTD)法による電場解析と反応の実空間観測により、探針直下のプラズモンの電場が強い場所で $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子の解離反応が優先的に起こることが示された。

反応機構を検討するため、反応効率(Y)の入射光波長(λ)依存性(Y - λ スペクトル)を検討した。プラズモンによる反応は光解離の Y - λ スペクトルよりも長波長側にピークを示し、光解離が起こらない長波長域においても効率は低いものの反応が進行することが明らかとなった。FDTD 法により求めた探針直下のプラズモンの波長依存性とプラズモン誘起解離反応および光解離反応の Y - λ スペクトルを比較し、密度汎関数法(DFT)により求めた分子の電子状態を考慮した結果、光解離の起こる波長域ではプラズモンによって分子の直接励起($n_s \rightarrow \sigma^*_{ss}$)が増強され、光解離の起こらない長波長域ではフェルミレベル近傍のギャップ内準位にある分子軌道($\text{MO}_{\text{in-gap}}$)から σ^*_{ss} への直接励起($\text{MO}_{\text{in-gap}} \rightarrow \sigma^*_{ss}$)が誘起されたと考えられる。

STM のトンネル電流は探針とサンプル間の距離に依存することから、反応にともなう電流変化を追跡することでプラズモン誘起解離反応の実時間観測が可能となる。一方、STM による非弾性トンネル(IET)過程では、分子の TNI 状態を作ることが出来る。TNI 状態が振動励起状態へ緩和する場合、ホットエレクトロンおよびトンネル電子といった励起源に依存せず反応経路は同じになる。すなわち、プラズモン誘起解離反応と IET による反応の電流変化を比較することで反応経路に関する知見が得られると期待される。IET によって分子の配向変化が ~ 0.28 eV、分解が ~ 0.36 eV 以上で誘起され、分解は回転をとまることが電流変化から明らかとなった。一方、プラズモン誘起解離反応では分子の回転は起こらず分解のみが観測された。これは、本反応が分子の TNI 状態から振動緩和を介した反応、つまりホットエレクトロンが分子へ移動することで起こる反応とは異なる機構で説明されることを示す。

以上から、 $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子のプラズモン誘起解離反応は LUMO (σ^*_{ss})由来の軌道への直接電子励起によって起こると結論される。

【参考文献】

- [1] M. L. Brongersma, N. J. Halas, P. Nordlander, *Nat. Nanotech.* **10**, 25 (2015).
- [2] S. Mukherjee *et al.* *Nano Lett.* **13**, 240 (2013).
- [3] P. Christopher, H. Xin, S. Linic, *Nat. Chem.* **3**, 467 (2011).
- [4] E. Kazuma *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3115 (2017).
- [5] E. Kazuma *et al.* *submitted*

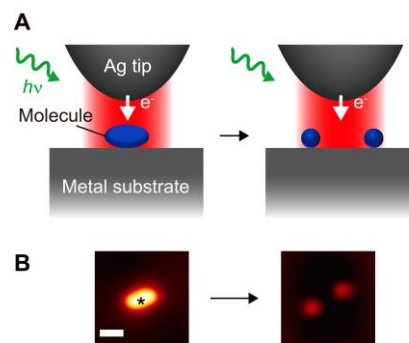


Fig. 1. (A) Schematic illustration of the experiment. (B) Topographic STM images of a $(\text{CH}_3\text{S})_2$ molecule on Ag(111) before and after light irradiation. The Ag tip was positioned above the molecule marked by * in the STM image.