

O-07 数間 恵弥子

理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室
e-mail: emiko.kazuma@riken.jp

2012年3月 東京大学大学院 工学系研究科応用化学専攻 博士取得
2012年4月～2013年3月 東京大学生産技術研究所 特任研究員
2013年4月～2015年3月 日本学術振興会 特別研究員 SPD
2015年4月～ 理化学研究所 基礎科学特別研究員



プラズモン誘起化学反応の実空間・実時間観測

金属ナノ構造が示す局在表面プラズモン共鳴は、金属表面近傍のナノ領域に光を効率よく集め、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光によって励起されたプラズモンによって結合生成および解離反応(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。これらの反応はプラズモンの減衰過程で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考えられてきた[1,2]。一方、昨年には表面増強ラマン散乱による解析から、プラズモンによる分子の直接励起という、異なる機構が示唆された[3,4]。これらの機構はプラズモンの電場が局在するナノ領域における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。さらに、プラズモンの電場は金属表面から指数関数的に減衰するため、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)を用いて単一分子レベルのプラズモン誘起化学反応を実空間・実時間観測することにより反応機構を明らかにした。プラズモンは銀製のSTM探針と金属基板の間のナノギャップに光を照射することで励起できる。対象とする分子として銀及び銅基板上で光解離が観測されたジメチルジスルフィド(DMDS)[5]を用いた。実空間観測により、プラズモンの電場が強い場所でDMDS分子の解離反応が優先的に起こることが示された。さらに、反応効率の入射光エネルギー依存性と反応の実時間観測により、プラズモン誘起化学反応が金属から分子へのホットエレクトロンの移動によるものではなく、プラズモンによる吸着分子の非占有状態への直接励起に基づくものであることが明らかとなった。

参考文献

- [1] M. L. Brongersma, N. J. Halas, P. Nordlander, *P. Nat. Nanotech.* **10**, 25–33 (2015).
- [2] S. Mukherjee *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 64–67 (2014).
- [3] C. Boerigter, U. Aslam, S. Linic, *ACS Nano* **10**, 6108–6115 (2016).
- [4] C. Boerigter, R. Campana, M. Morabito, S. Linic, *Nat. Commun.* **7**, 10545 (2016).
- [5] E. Kazuma *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3115–3121 (2017).