

プラズモンが誘起する単一分子反応の実空間研究

○数間 恵弥子*

理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室, JST PRESTO

Real-space studies of single-molecule reactions induced by localized surface plasmons

○Emiko Kazuma*

RIKEN, JST PRESTO

金や銀などの金属ナノ構造に光を照射することで励起できる局在表面プラズモンは、太陽光エネルギーを高効率に利用する手段として、局所分光分析法から光機能デバイスまで幅広い応用が期待されている。プラズモンが分子に直接作用することで起こるプラズモン誘起化学反応は、2010 年頃から応用研究が盛んに進められている^[1-3]。プラズモンは生成から緩和過程において、増強電場、ホットキャリア、熱を生成し (Fig. 1)、そのいずれもが分子の励起源となり得ることから、主に 4 つの分子の励起機構が提案されている^[3]。しかし、プラズモンの近接場は金属表面近傍のナノメートル領域に局在することから、従来のマクロスコピックな手法では反応を直接観察することは困難であり、反応機構は未解明な部分が多くある。さらに、多くの金属ナノ粒子の表面は様々な結晶面から構成されており、表面に吸着した分子の電子状態は不明であるため、分子の電子状態を絡めた反応機構の議論は困難であった。

走査型トンネル顕微鏡に光照射を組み合わせた光 STM は、プラズモン誘起化学反応を実空間観測・解析する上で非常に強力な手法である (Fig. 2a)。形状制御した銀や金製の STM 探針と基板との間に光照射することで生成するギャッププラズモンを利用すれば、プラズモン誘起化学反応の単一分子レベル観測・解析も可能である。さらに、精密に規定された表面および分子を解析対象とすることで、吸着分子の電子状態が反応にどのように関わるのかといった基礎的知見を得ることができる。

本発表では、光 STM を用いたプラズモン誘起化学反応の単一分子レベル研究の成果 (Fig. 2b, c)^[4,5]について紹介する。ジメチルジスルフィドおよび酸素分子のプラズモン誘起解離反応を単一分子レベルで解析した結果から、金属表面と分子の相互作用の強さによって反応機構が異なることが示唆された。

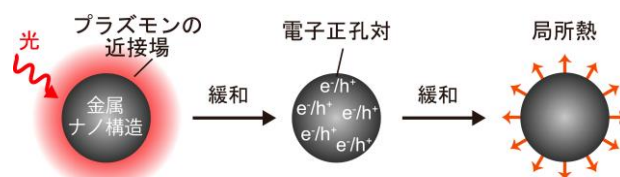


Fig. 1. プラズモンは生成から緩和過程で強電場、ホットキャリア、熱を生成する。

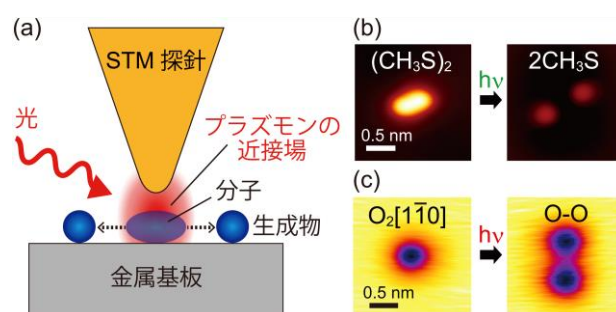


Fig. 2. (a) STM 探針と試料間への光照射により生成するプラズモンが分子の解離反応を誘起。(b) ジメチルジスルフィド分子、(c) 酸素分子のプラズモン誘起解離反応を単一分子レベルで観測。

文 献

- [1] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, and M. Morabito: *Nature Mater.* **14**, 567 (2015).
- [2] M. L. Brongersma, N. J. Halas and P. Nordlander: *Nature Nano.* **10**, 25 (2015).
- [3] E. Kazuma and Y. Kim: *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 4800 (2019).
- [4] E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary and Y. Kim: *Science* **360**, 521 (2018).
- [5] E. Kazuma, M. Lee, J. Jung, M. Trenary and Y. Kim: *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 7960 (2020).

*E-mail: emiko.kazuma@riken.jp