

中国科学院物理研究所 SF9组供稿  
北京凝聚态物理国家研究中心

第85期

2019年12月17日

## 利用选择性振动激发实现单分子解离反应的动力学研究

如何选择性地控制分子的解离反应即化学键断裂是从化学反应到分子器件等诸多领域的核心问题。表面单个分子化学反应包括分子在表面的运动、化学键断裂等，都与分子的不同激发态直接相关。扫描隧道显微镜技术可以直接将非弹性隧穿电子注入到表面单个分子的电子激发态和振动激发态，并通过控制非弹性隧穿电子的能量和注入位置，实现单分子在表面的选择性激发，同时具有原子级的空间分辨率和高能量分辨率，是研究表面单分子解离反应的理想手段。

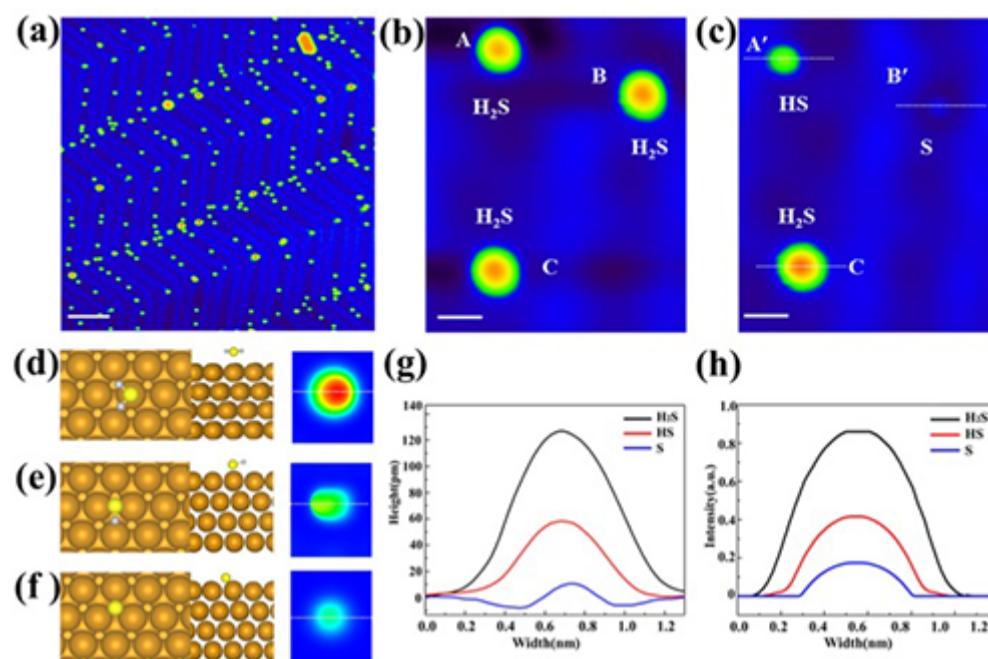
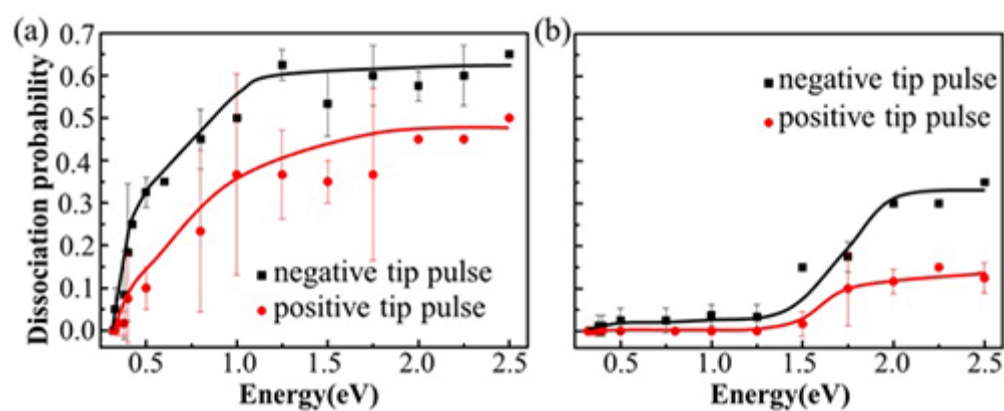
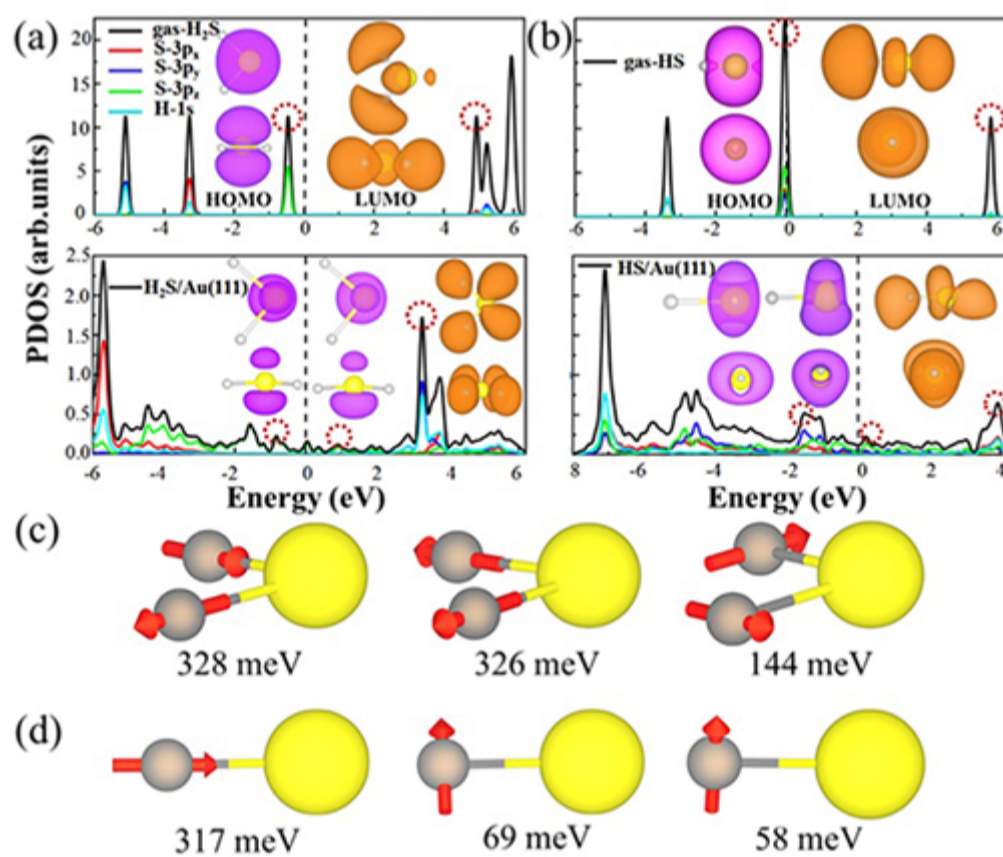
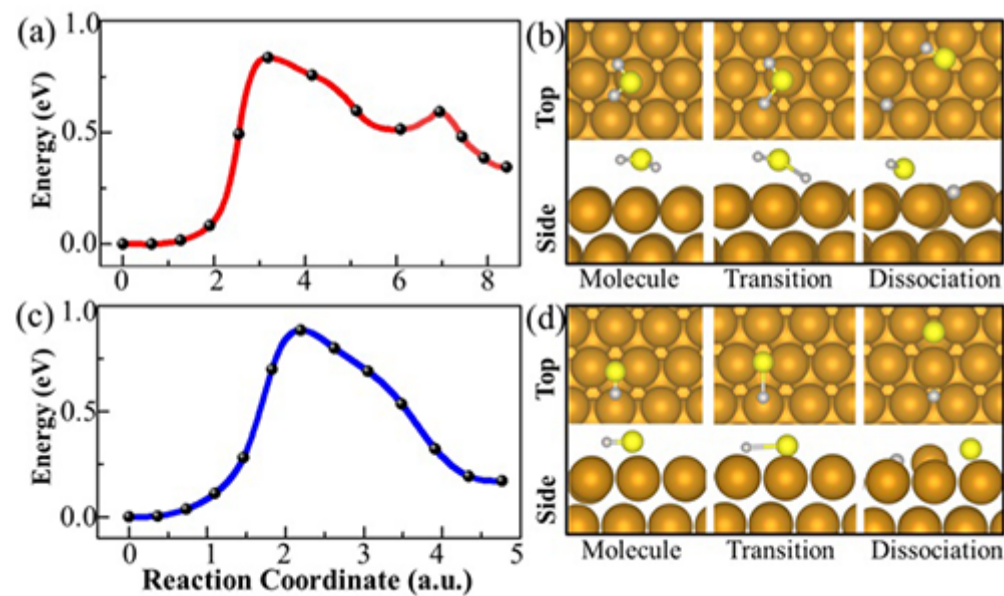
由于扫描隧道显微镜通常用于测量静态的原子和电子结构，以往利用扫描隧道显微镜对表面单分子化学反应的研究大多没有探讨化学反应的动力学过程，如电子弛豫、声子激发等。然而，单分子化学反应的结果与分子中电子和声子的相干动力学有直接的关联性。如何将分子激发态的寿命与化学反应的动力学过程在时间、空间和能量的尺度上有机地联系起来，目前还是一个巨大的挑战。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心表面物理国家重点实验室SF9组一直专注于基于扫描隧道显微镜的表征技术，如研发了具有自主知识产权的超高真空低温扫描隧道显微镜/原子力显微镜以及基于扫描隧道显微镜的针尖增强拉曼光谱技术等。最近，他们组的博士生陈彩云、孔龙娟、王宇等在陈岚研究员和吴克辉研究员的指导下，利用扫描隧道显微镜实现了Au(111)表面单个H<sub>2</sub>S分子的解离，并与中国科学技术大学的赵瑾教授、郑奇靖副教授合作，结合时间分辨的非绝热分子动力学研究了解离反应的动力学过程，揭示了分子激发态寿命与解离反应几率直接相关。

他们在扫描隧道显微镜实验中，利用隧穿电子诱导了H-HS和H-S的化学键断裂。实验研究和理论计算相结合的结果表明，隧穿电子促使分子振动被选择性激发，从而导致解离。实验上发现这两种不同解离过程的反应几率具有不同的偏压依赖性。结合从头计算的非绝热动力学模拟，可以在时间尺度上理解隧穿电子以及分子的振动激发诱导解离的整个动力学过程，并在定量上发现分子在表面的解离概率与分子激发态的寿命直接关联。

这一工作表明，扫描隧道显微镜技术和从头计算的非绝热动力学模拟可以有效结合，并被广泛地扩展，用于理解在表面注入电子诱导化学反应的动力学过程，为单分子表面动力学研究提供了新的技术手段和思路。

这项工作以“Dynamics of single-molecule dissociation by selective excitation of molecular phonons”为题在线发表在Physical Review Letters 123, 246804 (2019)，相关工作获得了科技部、国家自然科学基金、北京市自然科学基金，中国科学院先导专项的支持。研究团队特别感谢物理所表面物理实验室孟胜研究员在计算方面和新加坡国立大学Andrew Wee教授在实验数据分析方面提供的帮助。

图1.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{S}$ 在Au (111) 表面的形貌以及模拟的结构模型图2.  $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{HS}$ 解离概率分别随偏压的变化图3. 计算得到的 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}$ 局域态密度及其振动模式图4.  $\text{H-HS}$ 、 $\text{H-S}$ 沿反应路径的势垒和反应过程的结构变化。



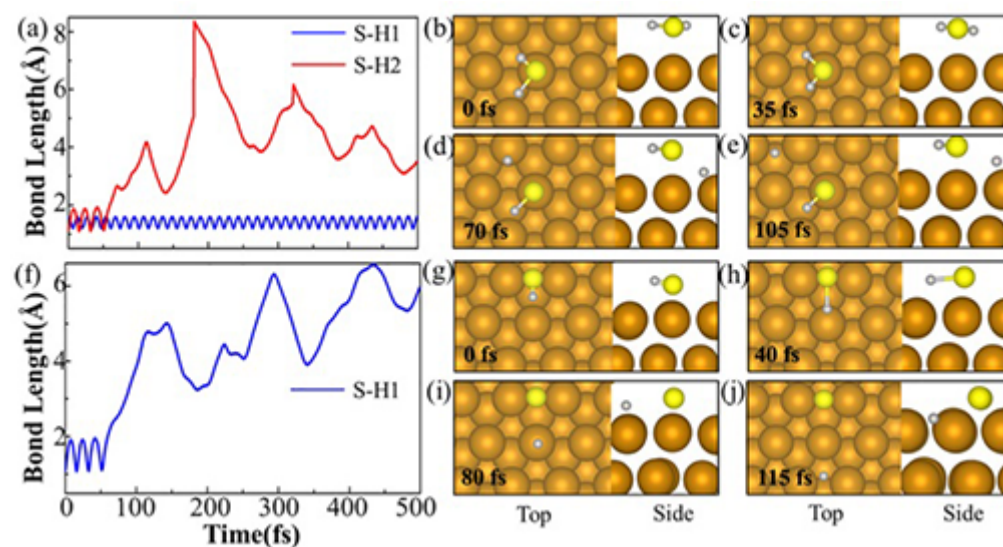
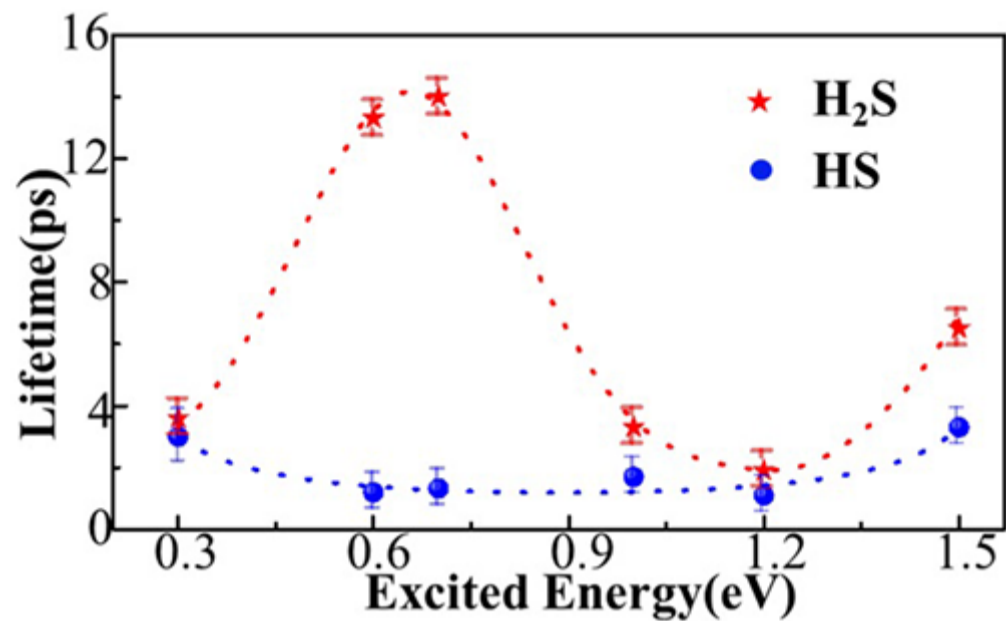


图5. 非绝热动力学模拟中H-S键随时间的演化

图6. H<sub>2</sub>S/Au(111)和HS/Au(111)体系中, 不同能量的激发态电子寿命

[PhysRevLett.123,246804\(2019\).pdf](#)

公开课 微信 联系我们 友情链接 所长信箱 违纪违法举报



版权所有 © 2015-2020 中国科学院物理研究所 京ICP备05002789号 京公网安备1101080082号 主办: 中国科学院物理研究所 北京中关村南三街8号 100190