

赤外フェムト秒プラズモニック増強場による化学反応制御

Chemical reaction control with plasmonically-enhanced infrared femtosecond pulses

東大生研¹、[○](D)森近 一貴¹, 櫻井 敦教¹, 芦原 聡¹

IIS, The Univ. of Tokyo¹, [○]Ikki Morichika¹, Atsunori Sakurai¹, Satoshi Ashihara¹

E-mail: m-ikki@iis.u-tokyo.ac.jp

赤外域に共鳴をもつ金属ナノアンテナに赤外フェムト秒パルスを照射すると、自由電子の共鳴的な集団振動（局在表面プラズモン）が励起され、アンテナ近傍には増強近接場が発生する。アンテナはこの近接場を介して近傍の分子と強く相互作用するため、結果として赤外光と分子の相互作用を強める働きを示す。我々はこれまでに、アンテナのつくる増強近接場を赤外非線形分光計測に適用することで、アンテナ近傍で 10^6 - 10^7 倍もの信号増強を達成した[1,2]。現在我々は、このような赤外プラズモニック増強場による化学反応制御の可能性を検討し、その実現へ向けた取り組みを行っている。この増強場では、強い赤外電場ゆえにモード選択的な多段階振動励起が可能である。さらには、金属表面という環境ゆえに分子の吸着・配向および電子移動が起こりうるため、さまざまな化学反応の可能性が期待できる。

今回我々は、液相中の金属錯体分子 $W(CO)_6$ を対象に、共鳴ナノアンテナ近傍に生成される赤外フェムト秒増強場による反応制御を試みた (Fig. 1)。測定試料は、電子線リソグラフィーにより CaF_2 基板上に金ナノアンテナアレイを作製後、 $W(CO)_6$:ヘキサン飽和溶液を厚さ $130\ \mu m$ のスペーサーと CaF_2 窓板で閉じ込めたものを用いた。Fig. 2 は中心周波数 $1945\ cm^{-1}$ 、パルスエネルギー $200\ nJ$ のポンプ光を用いた反射ポンプ・プローブ分光測定で得られた反射率変化スペクトルである。 $W(CO)_6$ 分子の T_{1u} CO 伸縮モードのブリーチングに起因する正の反射率変化 ($1973\ cm^{-1}$) の他に、 $1925\ cm^{-1}$ 付近にややブロードな正の反射率変化が観測された。Pump 光を 1 時間照射した後の反射スペクトルを見ると、照射前には存在しなかった新たなディップがやはり $1925\ cm^{-1}$ 付近に現れていることがわかった。その中心周波数と線幅が Fig. 2 に見られる正の反射率変化と一致していることから、信号の起源はポンプ光照射によって生じた生成物であると結論づけた。今後はこの反応メカニズムの詳細を明らかにするとともに、本手法の適用範囲を探る。

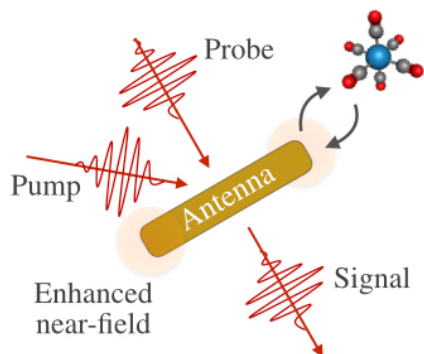


Fig. 1 Schematic of chemical reaction control with plasmonically-enhanced infrared femtosecond pulses

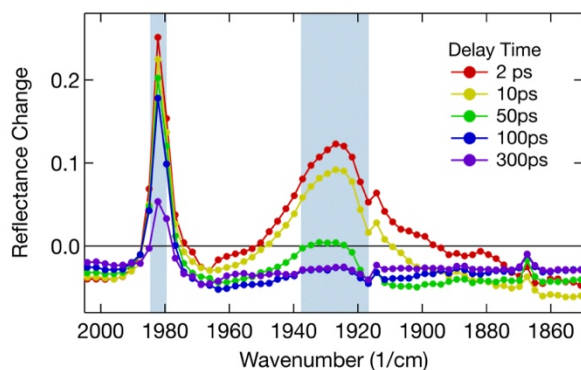


Fig. 2 Transient reflectance change spectra for the antenna arrays with $W(CO)_6$:hexane solution

[1] I. Morichika, F. Kusa, A. Takegami, A. Sakurai, S. Ashihara, *J. Phys. Chem. C* **121**, 11643 (2017).

[2] F. Kusa, I. Morichika, A. Takegami, S. Ashihara, *Opt. Express* **25**, 12896 (2017).