

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(Ⅲ)

Chemical reaction control with plasmonically-enhanced infrared femtosecond pulses (Ⅲ)

東大生研¹ ○(D)森近 一貴¹, 村田 慧¹, 櫻井 敦教¹, 石井 和之¹, 芦原 聡¹IIS, The Univ. of Tokyo¹, ○I. Morichika¹, K. Murata¹, A. Sakurai¹, K. Ishii¹, and S. Ashihara¹

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

赤外フェムト秒パルスで分子振動を強励起することにより、化学結合の選択的な切断・生成が可能となることが知られている[1]。これまで気相においては分子種や同位体を選択した解離反応が実現されているが[2]、多くの実用的な化学反応の舞台である凝縮相では振動緩和によって反応が阻まれ、未だ実現されていない[3]。そこで我々は局在表面プラズモン励起に伴う電場増強効果に着目した。赤外域に共鳴をもつ金属ナノアンテナ構造に赤外パルスを照射すると、金属中の自由電子の集団振動が励起され、表面近傍に増強近接場が発生する。この増強パルス電場を用いて液相分子を強励起することで、解離反応を誘起できることを前回報告した。今回我々は、多段階振動励起に伴う反射ポンプ・プローブ信号を定量的に理解するために数値計算を行い、さらには、解離生成物の帰属のための理論計算を行ったので、その結果を実験結果と合わせて報告する。

測定試料は、CaF₂基板上に作製した金ナノアンテナアレイ上の W(CO)₆/ヘキサン溶液である。測定試料の反射スペクトルには、W(CO)₆の T_{1u} CO 伸縮モードの信号が表れている (Fig. 1 黒線)。この試料に対して反射ポンプ・プローブ分光測定を行ったところ、W-C の解離エネルギーに近い $\nu = 6$ 準位までの強励起に伴う励起状態吸収が観測され、緩和を取り入れた量子リウヴィル方程式に基づく数値計算結果と良い一致を示した。

さらに、ポンプ光を1時間照射した後に反射スペクトルを測定したところ、1930 cm⁻¹に新たな共鳴信号が観測された (Fig. 1 赤線)。この新たな信号は、ポンプ光照射エリア外では観測されず (Fig. 1 青線)、信号の起源が金表面に吸着した分子であることを示唆している。この信号の起源を探るため、密度汎関数理論 (DFT) に基づく数値計算を行った。Fig. 2 に計算により得られた W(CO)₆と金吸着 W(CO)₅の透過率スペクトルを示す。金吸着 W(CO)₅は、T_{1u}モードから 45 cm⁻¹ レッドシフトした周波数に A₁モードを持つことが分かった。周波数のシフト量が実験結果と良く一致することから、信号の起源はポンプ光照射により CO が解離した W(CO)₅が金表面に吸着したものであると結論づけた。

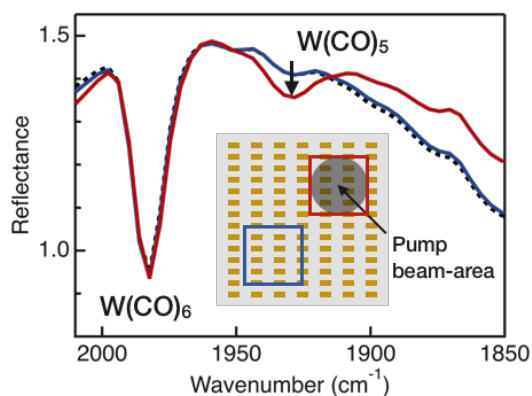


Fig. 1 Reflectance spectra for the nanoantennas with W(CO)₆/n-hexane solution.

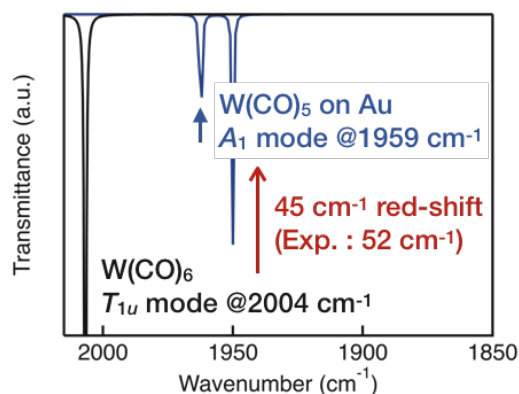


Fig. 2 Transmittance spectra for W(CO)₆ and adsorbed W(CO)₅, simulated by DFT calculations.

- [1] F. F. Crim, J. Phys. Chem. **100**, 12725 (1996). [2] L. Windhorn et al., Chem. Phys. Lett. **357**, 85 (2002).
[3] T. Witte et al., Chem. Phys. Lett. **392**, 156 (2003).