

## 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(II)

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

東大生研<sup>1</sup> ○(D)森近 一貴<sup>1</sup>, 櫻井 敦教<sup>1</sup>, 芦原 聡<sup>1</sup>IIS, The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Ikki Morichika<sup>1</sup>, Atsunori Sakurai<sup>1</sup>, Satoshi Ashihara<sup>1</sup>

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、アンテナ表面近傍には増強近接場が発生する。我々はこれまでに、この増強近接場を赤外非線形分光計測に適用し、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、共鳴ナノアンテナ表面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。測定試料は、 $CaF_2$  基板上に金ナノアンテナアレイ(長さ 1300 nm, 幅 200 nm, 厚み 100 nm, 周期  $2.0 \times 2.8 \mu m$ ) を作製後、 $W(CO)_6/n$ -ヘキサン溶液(20mM)を、厚さ 25  $\mu m$  のスペーサーを挟み  $CaF_2$  窓板で閉じ込めたものを用いた。Fig. 1 は中心周波数 1945  $cm^{-1}$ , フルエンス 0.6  $mJ/cm^2$ , チャープ-24000  $fs^2$  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・誘導放出に起因する正の反射率変化と、励起状態吸収に起因する負の反射率変化がそれぞれ観測され、W-C の解離エネルギーに近い  $\nu = 6$  準位までの強励起を実現した。さらにポンプ光を 1 時間照射し続けると、元の信号と重畳する形で、正の反射率変化成分が表れた(Fig. 2)。1 時間照射前後の反射率変化スペクトルの差を取ると、この成分は中心周波数 1930  $cm^{-1}$ , 線幅 22  $cm^{-1}$  であることが分かった。1 時間照射後の FTIR スペクトルにも同じような特性を持った吸収が見られ、さらには、その吸収がポンプ光を照射したエリアにのみ観測された。これらの結果から、観測された信号の起源は、ポンプ光照射によって  $W(CO)_6$  の CO が解離し、金表面に吸着した分子 ( $W(CO)_5$  もしくは CO) であると結論づけた。

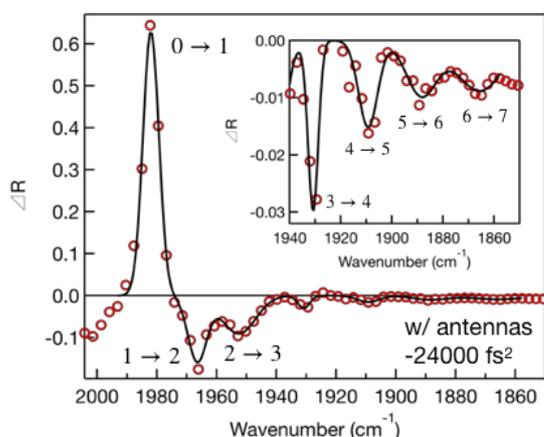


Fig. 1 The transient reflectance change spectrum for the antenna arrays with  $W(CO)_6/n$ -hexane solution.

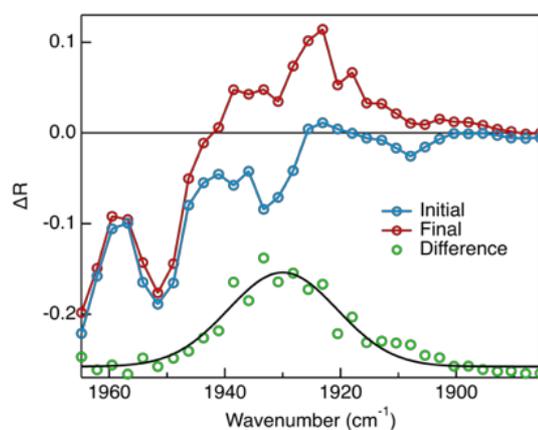


Fig. 2 Transient reflectance change spectra before and after an hour irradiation.

- [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).