

赤外フェムト秒パルスによる液相 CO₂ 分子の多段階振動励起

Multiquantum Vibrational Excitation of Liquid-Phase CO₂ Molecules

with Infrared Femtosecond Pulses

東大生研 ○ 森近 一貴, 津坂 裕己, 万 秋明, 芦原 聡

IIS, The Univ. of Tokyo, ○Ikki Morichika, Hiroki Tsusaka, Qiuming Wan, and Satoshi Ashihara

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多段階に励起することで、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]。これまで我々は、金属ナノ構造の表面プラズモン励起に伴う電場増強効果を利用し、金属錯体分子の多段階振動励起および解離反応制御を実現した [2]。現在我々は、電極表面における CO₂ 還元反応を対象に、このようなプラズモン増強場による反応制御の実現へ向けた研究を行っている。前回の発表では、赤外フェムト秒パルスによる液相 CO₂ 分子の第 1 振動励起状態への励起について報告した [3]。今回の発表では、溶媒や励起光フルエンスを改善することで、さらに高い振動励起状態への励起を実現したので、その結果について報告する。

今回の実験では、CO₂/ポリエチレングリコール溶液（平均分子量 300, 分圧 1 気圧, 光路長 25 μm）を測定試料とした。この試料の吸収スペクトルを図 1 に示す。CO₂ 分子の逆対称伸縮モード（中心周波数 2337 cm⁻¹, 半値全幅 4.1 cm⁻¹）およびそのホットバンド（中心周波数 2324 cm⁻¹, 半値全幅 3.5 cm⁻¹）の吸収ピークがそれぞれ観測された。この試料に対して、中心周波数 2230 cm⁻¹, 周波数幅 170 cm⁻¹, 繰り返し周波数 1 kHz, パルスエネルギー 30 μJ の赤外フェムト秒レーザーを用いて、ポンプ・プローブ分光実験を行った。遅延時間 4 ps における過渡吸収変化スペクトルを図 2 に示す。周波数 2337 cm⁻¹ の負の吸収変化ピークを基準に、およそ 25 cm⁻¹ の間隔で正の吸収変化ピークが観測された。負の吸収変化は逆対称伸縮モードのブリーチング ($\nu = 0 \rightarrow 1$) および誘導放出 ($\nu = 1 \rightarrow 0$)、正の吸収変化は励起状態吸収 ($\nu = n \rightarrow n+1$) によるものと考えられ、最高で $\nu = 10 \rightarrow 11$ までの励起状態吸収が観測された。また、周波数 2324 cm⁻¹ の負の吸収変化ピークを基準に、およそ 25 cm⁻¹ の間隔で正の吸収変化ピークが観測されており、これらはホットバンドのブリーチング・誘導放出・励起状態吸収によるものだと考えられる。以上の結果から、赤外フェムト秒パルス照射により液相 CO₂ 分子の $\nu = 10$ 準位 (2.76 eV に相当) までの多段階振動励起を達成した。このエネルギーは金属表面における CO₂ 還元反応の活性化障壁 (~1.5 eV) を十分に超えており、多段階振動励起による CO₂ 還元反応の促進が期待される。

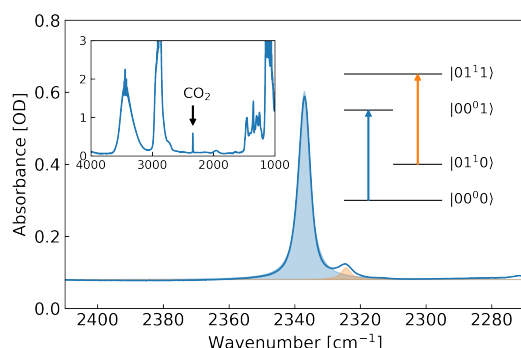


Fig 1. The absorption spectrum for the CO₂/PEG300 solution.

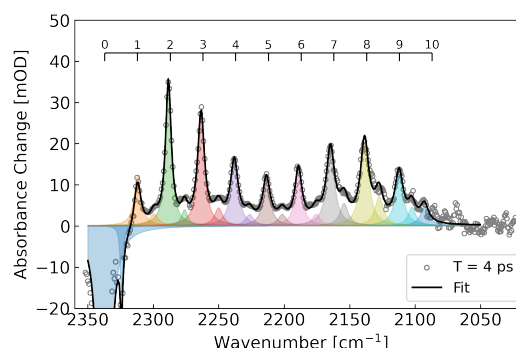


Fig 2. The transient absorbance change spectrum for the CO₂/PEG300 solution.

[1] K. Heyne, O. Kuhn, J. Am. Chem. Soc. 141, 11730 (2019).

[2] I. Morichika, K. Murata, A. Sakurai, K. Ishii, and S. Ashihara, Nat. Commun. 10, 2893 (2019).

[3] 森近 一貴, 津坂 裕己, 芦原 聡, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-D316-4 (2022).