

令和 6 年 4 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14584

研究課題名（和文）赤外プラズモン増強場による高振動励起を基盤とした金属表面反応制御

研究課題名（英文）Controlling metal-surface reactions via vibrational excitation by plasmon-enhanced infrared near-fields

研究代表者

森近 一貴（Morichika, Ikki）

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：60885391

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：高強度中赤外フェムト秒レーザーを光源とした高分解能ポンプ・プローブ分光実験系を構築し、気相および液相CO₂分子の振動・回転励起を試みた。高強度パルス電場を分子に作用させることで、振動量子数10に迫る多段階励起が可能であることを示した。特に気相分子の場合は、吸収変化がポンプ・プローブ遅延時間に対して振動する様子が観測され、非線形応答関数理論により、ポンプ照射によって生成された回転コヒーレンスによるものであることを明らかにした。さらには、赤外域でプラズモン共鳴を示す金属ナノ構造を設計・作製し、プラズモン励起にともなう増強電場により、金属表面分子の高効率な振動励起が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、高強度赤外パルス電場を作用させることで、CO₂分子の振動量子数10に迫る多段階励起を達成した。この振動エネルギーは、金属触媒を利用したCO₂還元反応の活性化障壁を十分に超えており、振動励起による反応制御実現の可能性を示す成果である。特に、高振動励起状態に回転コヒーレンスを生成した例は過去になく、赤外光により分子の振動・回転を同時に制御できることを実験的に示した点は学術的に意義がある。また、金属ナノ構造のプラズモン増強電場により、金属表面の分子を高効率に振動励起できることが本研究課題により明らかとなり、本手法を金属表面反応へ応用することで、高効率な反応制御法の実現が期待される。

研究成果の概要（英文）：A high-resolution pump-probe spectroscopy system using an intense mid-infrared femtosecond laser has been constructed for the rovibrational excitation of molecules in the gas and liquid phases. Through the strong interaction of the molecules with the intense pulsed electric field, multi-step excitation approaching a vibrational quantum number of 10 is demonstrated. For the gas-phase molecules, oscillations of the absorbance changes with respect to the pump-probe delay time are observed, which are found to result from rotational coherence generated by the pump irradiation using nonlinear response function theory. Moreover, to enhance interactions between molecules and mid-infrared pulses, we have designed and fabricated metallic nanostructures exhibiting plasmon resonance in the mid-infrared range. It has been demonstrated that the enhanced electric field associated with plasmon excitation enables efficient vibrational excitation of molecules on a metal surface.

研究分野：光量子科学

キーワード：振動回転励起 回転波束 赤外フェムト秒レーザー プラズモニクス 反応制御 表面科学

1. 研究開始当初の背景

多くの化学反応は、加熱により活性化エネルギーの壁を越えることで進行する。ここで加熱によって与えた熱エネルギーは、反応に関わらないものも含めてあらゆる運動エネルギーに等分配されるため、多くのエネルギーは無駄になっている。特に、複数の反応が起こり得る系の場合は、目的とする反応以外の反応も促進されてしまう。また、加熱できる温度にも限界があり、溶媒の沸点や固体触媒の融点以上に温度を上げることができないという問題もある。

加熱により活性化障壁を越える際の鍵が分子振動の励起にあるという原理に立ち返ると、加熱に代わる方法として「赤外光で反応に関わる分子振動を選択的に励起する」というアプローチが着想される。この手法は「Molecular Surgery (分子手術)」と呼ばれ、分子レベルで化学反応を自在に操作する究極的な手法の一つとして期待されている[J. Phys. Chem. 100, 12725 (1996)].

これまで、中赤外域の超短パルスレーザー技術の発展によって、分子の高振動励起が可能となり、化学結合の解離や生成・構造異性化・電子移動などの、結合選択的な反応制御が達成されてきた[J. Am. Chem. Soc. 141, 11730 (2019)]. しかし、通常、分子振動の吸収断面積は非常に小さいために励起効率に乏しく、その応用範囲は未だ限定的である。

この課題を解決するべく、我々は、表面プラズモン共鳴の利用に着目して研究を進めている。金属ナノ構造に赤外光を照射すると、自由電子の集団振動モード(表面プラズモン)が励起され、表面に増強近接場が生じる。これにより、金属表面近傍の分子と赤外光の相互作用が増幅される。このような着想に基づき、これまで我々は、液相 $W(CO)_6$ 分子の CO 解離反応に対して赤外プラズモン増強場を適用し、高振動励起の高効率化、さらには解離反応の誘起・観測を実現した[Nat. Commun. 10, 3893 (2019)]. 本研究では、さらに歩を進めて、金属表面を舞台とする化学反応に対して本手法を適用し、赤外振動励起による化学反応制御の新たな応用の可能性を拓く。

2. 研究の目的

本研究では、赤外プラズモン増強場による高振動励起を基盤とした、金属表面反応の制御手法の創出を目的とした。具体的には、CO₂資源化の有力な手法の一つである金属(触媒)表面におけるCO₂還元反応をターゲットとし、振動励起による還元反応の促進・制御の実現に向けて、赤外フェムト秒レーザーおよびプラズモニクスを活用したCO₂分子の高振動励起に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) CO₂分子の振動・回転励起ダイナミクス測定系の構築

CO₂分子の振動励起効率を定量的に評価するべく、赤外フェムト秒レーザーを光源としたポンプ・プローブ分光系を構築する。特に、気相CO₂分子の場合は、振動遷移に付随して回転遷移も同時に起こるため、回転線を分離して測定するためには高分解能な分光測定が必要となる。

(2) 赤外フェムト秒レーザーによるCO₂分子の多段階振動励起

構築した光学系を用いて、CO₂分子の多段階振動励起を試みる。金属触媒を用いたCO₂還元反応の典型的な活性化障壁は0.5~1.0eV程度であり、CO₂の逆対称伸縮モードの第3振動励起状態のエネルギーに相当する。よって、第3振動励起状態以上の振動準位へ励起できるかが、反応制御の実現に向けた重要な指標となる。

(3) 赤外プラズモン増強場による CO₂ 分子の多段階振動励起

赤外共鳴プラズモン構造上の CO₂ 分子に対して、増強近接場による高振動励起を試みる。赤外フェムト秒パルスを増強するための金属ナノ構造を数値計算により設計し、電子線描画などの微細加工により設計した構造を作製する。作製した金属ナノ構造上の CO₂ 分子に対してポンプ・プローブ分光実験を行い、過渡反射率変化スペクトルから励起効率を評価する。

4. 研究成果

(1) CO₂ 分子の振動・回転励起ダイナミクス測定系の構築

赤外フェムト秒レーザーをポンプ光とプローブ光の2つに分け、それぞれを試料に集光し、透過したプローブ光を分光器により検出するシステムを構築した(図1, 図2)。大気中の分子による光吸収を避けるため、系全体を囲うアクリルボックスを自作した。ガスセルは、光路長をポンプ光とプローブ光のオーバーラップ長である1 mmに合わせる必要があったため、凸型の光学窓を特注し、光路長1 mmのガスセルを独自に設計・作製した。また、気相分子の吸収スペクトルに現れる回転線の間隔は1 cm⁻¹程度と非常に狭いため、高い周波数分解能が必要となる。そこで今回、焦点距離の長い分光器を新規導入し、ビームエキスパンダにより回折格子におけるスポット径を大きくすることで、およそ0.5 cm⁻¹の周波数分解測定を達成した。

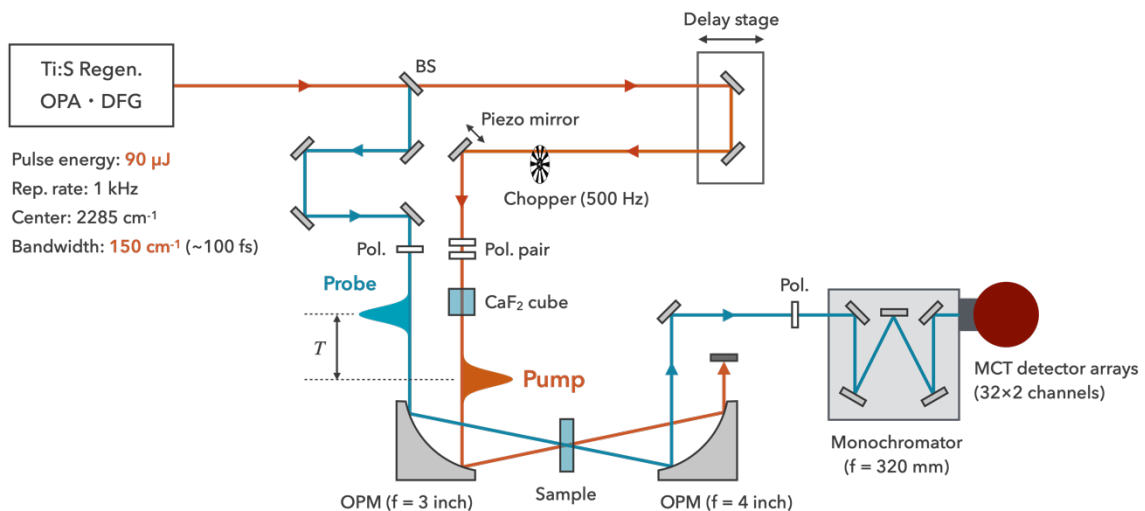


図1 構築したポンプ・プローブ分光光学系の概念図。

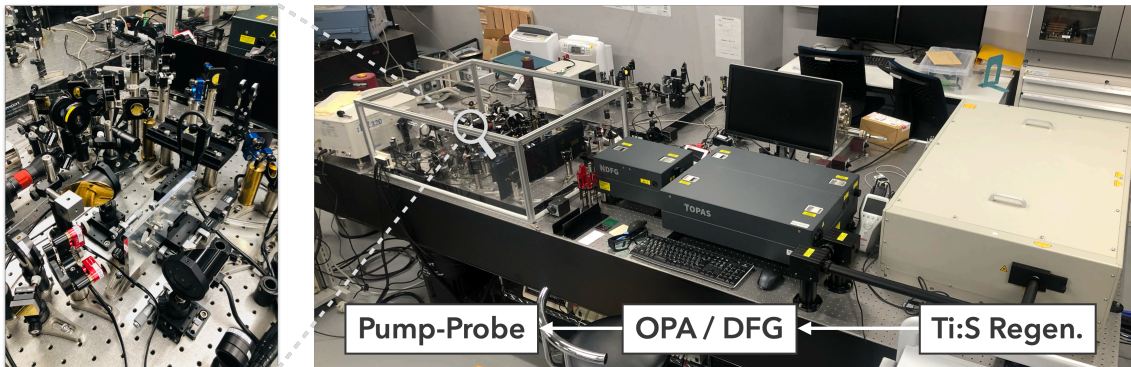


図2 構築したポンプ・プローブ分光光学系の写真。

(2) 赤外フェムト秒レーザーによる CO₂ 分子の多段階振動励起

上記の光学系を用いて、まずは液相 CO₂ 分子に対して、赤外フェムト秒レーザーによる高振動励起を試みた。測定試料は、ポリエチレングリコールに 1 気圧の CO₂ ガスを溶解させ、光路長 25 μm の組立セルに封入したものを使用した。この試料の線形吸収スペクトルを図 3 上部に示す。中心周波数 2337 cm^{-1} に観測された強いピークが、今回ターゲットとする CO₂ の逆対称伸縮モードである。

この試料に対して赤外フェムト秒レーザーを照射し、過渡吸収変化スペクトルを測定した。図 3 下部に示すように、CO₂ 分子の第 1~9 振動励起状態までの振動励起にともなう過渡吸収変化スペクトルと、その振動緩和ダイナミクスが観測された。第 9 振動励起状態のエネルギーはおよそ 2.5 eV に相当し、金属触媒を用いた CO₂ 還元反応の典型的な活性化障壁 (0.5~1.0 eV) を十分に超えており、反応を促進する上で十分な振動エネルギーを与えることに成功した[I. Morichika et al., J. Phys. Chem. Lett. 15, 4662 (2024).].

次に、気相 CO₂ 分子に対しても、赤外フェムト秒レーザーによる高振動励起を試みた。自作のガスセルに 0.3 気圧の CO₂ ガスを封入したものを測定試料とした。図 4 上部に示すように、液相の場合とは異なり、回転線に起因する複数の吸収線が現れていることがわかる。

この試料に対して赤外フェムト秒レーザーを照射し、過渡吸収変化スペクトルを測定した。図 4 下部に示すように、CO₂ 分子の第 1~10 振動励起状態までの振動励起にともなう過渡吸収変化が観測された。特に、吸収変化がポンプ・プローブ遅延時間に対して振動する様子が観測され、これは液相では見られなかった新たな振る舞いである。フーリエ解析の結果、観測された吸収変化の振動は回転コヒーレンスの振動数と一致し、赤外フェムト秒レーザー照射により、高い振動励起状態に回転波束が生成されていることが明らかとなった。

以上の結果から、高強度赤外フェムト秒レーザーを照射することで、液相・気相 CO₂ 分子の振動量子数 10 に迫る多段階振動励起を実証した。特に気相においては、赤外光により振動と回転の両方を同時に制御できることを示したという点で、学術的に意義のある成果である。

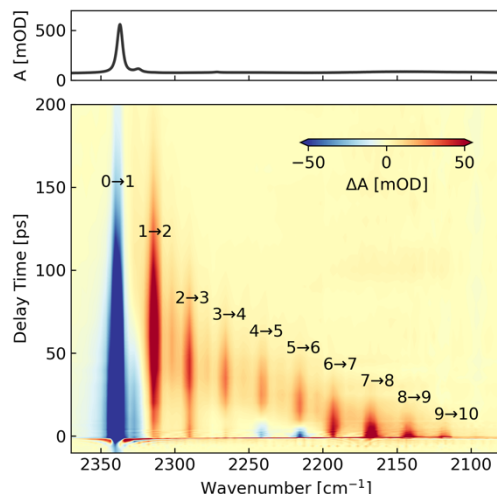


図 3 液相 CO₂ 分子の線形吸収スペクトル (上部) と過渡吸収変化スペクトル (下部)

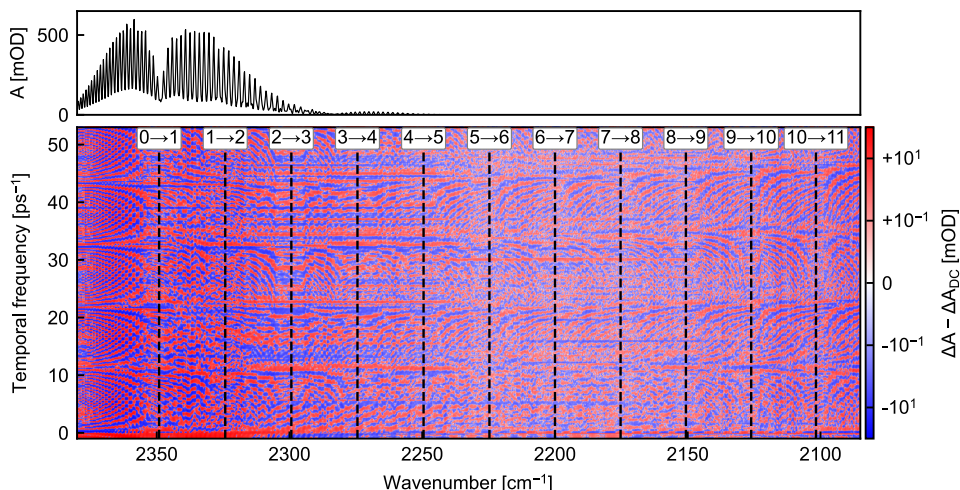


図 4 気相 CO₂ 分子の線形吸収スペクトル (上部) と過渡吸収変化スペクトル (下部)。

(3) 赤外プラズモン増強場による CO₂ 分子の多段階振動励起

金属表面反応への応用を見据えて、金属表面分子と赤外光との相互作用を増幅するためのプラズモン構造の設計を行った。赤外域でプラズモン共鳴を示す構造はいくつか考えられるが、本研究では、電気化学反応などの電極としても利用可能かつ、単結晶金属でも作製可能なナノスリット構造に着目した。有限差分時間領域法 (FDTD 法) に基づく電磁場解析により、CO₂ 分子の逆対称伸縮モードの吸収帯においてプラズモン共鳴を示す金ナノスリット構造を設計した。

次に、数値計算により得られた金ナノスリット構造の作製に取り組んだ。フッ化カルシウム基板の上にスパッタにより金薄膜を形成し、電子線描画およびドライエッチングプロセスにより、金ナノスリット構造を作製した (図 5 左図)。これらの微細加工プロセスは、東京大学武田先端知ビルスーパークリーンルームの共用装置を用いて行った。

作製した金ナノスリット基板の上に、液相 CO₂ 試料を作製した。測定試料は、イオン液体に 1 気圧の CO₂ ガスを溶解させたものを用いた。この試料に対して、赤外フェムト秒レーザーを照射し、過渡反射率変化スペクトルを測定した。図 5 右図に示すように、CO₂ 分子の第 1 振動励起状態への励起にともなう過渡反射率変化スペクトルと、その振動緩和ダイナミクスが観測された。解析の結果、およそ 50% の CO₂ 分子が振動励起状態に励起されていることがわかった。理論上は、第 2 振動励起状態以上の準位にも励起されている可能性が高いが、低い測定感度のために計測には至らなかった。CO₂ 試料の高濃度化、あるいは金ナノスリット構造の電場増強効果を向上させることにより、金属表面 CO₂ 分子の高振動励起を実証できると考えられる。

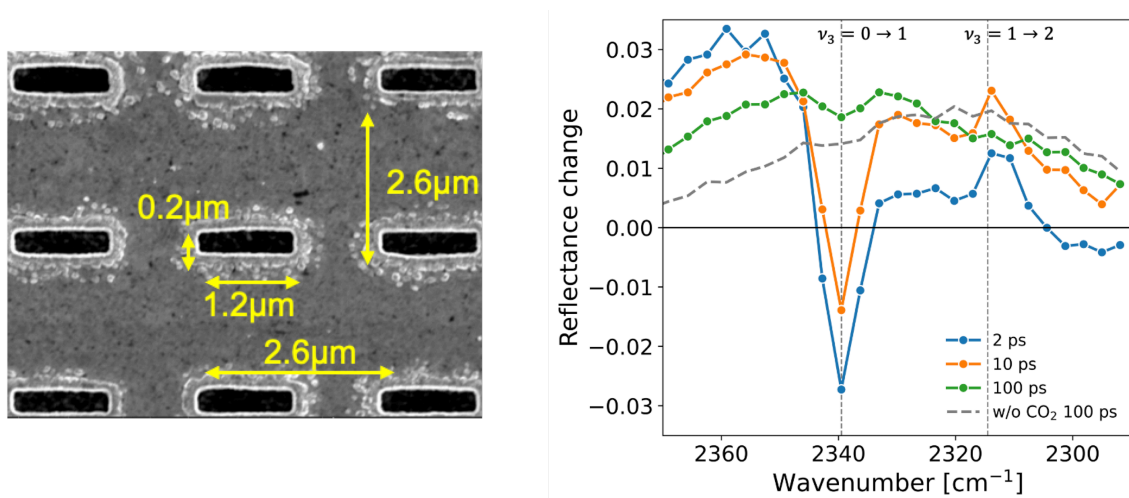


図 5 (左図) 作製した金ナノスリット構造の電子線顕微鏡写真。(右図) 金ナノスリット上の液相 CO₂ 分子の過渡吸収変化スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ikki Morichika and Satoshi Ashihara	4. 巻 2022
2. 論文標題 Ultrafast infrared plasmonics advances vibrational spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Photonics Review	6. 最初と最後の頁 202204
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11470/photo.220204	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoshi Ashihara and Ikki Morichika	4. 巻 6
2. 論文標題 Ultrafast Infrared Plasmonics - A Novel Platform for Spectroscopy and Quantum Control	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 37 ~ 70
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/978-3-030-71516-8_2	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 森近 一貴, 芦原 聡	4. 巻 7(3)
2. 論文標題 赤外フェムト秒レーザーとプラズモニクスの融合がもたらす振動分光の新たな展開	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 フォトニクスニュース	6. 最初と最後の頁 129 ~ 133
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 津坂 裕己, 森近 一貴, 芦原 聡
2. 発表標題 赤外ポンプ・プローブ分光法による気相CO2分子の振動回転励起状態の観測
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 津坂 裕己, 森近 一貴, 芦原 聡
2. 発表標題 赤外フェムト秒パルスによる気相CO ₂ の振動回転励起II
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 津坂 裕己, 森近 一貴, 芦原 聡
2. 発表標題 赤外フェムト秒パルスによる気相CO ₂ 分子の振動回転波束の生成
3. 学会等名 日本光学会年次学術講演会OPJ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森近 一貴, 津坂 裕己, 万 秋明, 芦原 聡
2. 発表標題 赤外フェムト秒レーザーによる液相CO ₂ 分子の振動ラダークライミング
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第43回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津坂 裕己, 森近 一貴, 芦原 聡
2. 発表標題 赤外フェムト秒レーザーによる気相CO ₂ 分子の振動回転コヒーレンスの形成
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第43回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森近 一貴, 津坂 裕己, 万 秋明, 芦原 聡
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津坂 裕己, 森近 一貴, 芦原 聡
2. 発表標題 赤外フェムト秒パルスによる気相CO2分子の振動回転状態の時間分解観測
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森近 一貴
2. 発表標題 中赤外フェムト秒プラズモニクスを利用した超高速分光・分子反応制御
3. 学会等名 第15回若手研究者による先端的レーザー分光シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 津坂 裕己, 森近 一貴, 芦原 聡
2. 発表標題 波形整形した赤外パルスによる気相分子の振動ラダークライミング
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 10p-N107-10
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 津坂 裕己, 森近 一貴, 芦原 聡
2. 発表標題 気相分子の振動ラダークライミングのための赤外電場波形の設計
3. 学会等名 日本光学会年次学術講演会 OPJ2021, 29pD3
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 津坂 裕己, 森近 一貴, 芦原 聡
2. 発表標題 赤外フェムト秒パルスによる気相 CO2 分子の振動回転励起
3. 学会等名 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-D316-5
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関