

## プラズモン増強場を利用した超高速振動分光

<sup>1</sup>東大生研

○森近一貴<sup>1</sup>, 櫻井敦教<sup>1</sup>, 芦原聡<sup>1</sup>

### Ultrafast vibrational spectroscopy employing plasmonically-enhanced near-fields

○Ikki Morichika<sup>1</sup>, Atsunori Sakurai<sup>1</sup>, Satoshi Ashihara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan*

#### 【Abstract】

We have recently demonstrated surface-enhanced nonlinear vibrational spectroscopy using infrared-resonant nanoantenna arrays, where plasmonic near-fields brought about local signal enhancements of  $10^6$ - $10^7$  times. In this contribution, we study surface-enhanced light-matter interactions at higher excitation regime, demonstrating efficient vibrational ladder climbing and chemical reaction control. We excite the  $T_{1u}$  CO stretching mode of  $W(CO)_6/n$ -hexane solution using the plasmonic near-fields and observe population distribution up to  $\nu=6$  level by transient pump-probe reflection spectroscopy. Furthermore, we observe the emergence of new vibrational signals after illumination at the excitation fluence of  $1 \text{ mJ/cm}^2$  level, which suggests the possibility of molecular dissociation induced by plasmonic near-fields of infrared pulses.

【序】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、アンテナ近傍には顕著に増強された近接場が発生する。アンテナはこの近接場を介して表面近傍の分子と強く相互作用し、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、個々のアンテナ共鳴に加え、アンテナ同士の集団的共鳴条件を満たすアレイ構造を適用することにより、赤外非線形分光計測においてアンテナ近傍で  $10^6$ - $10^7$  倍もの信号増強が得られることを示した[1,2].

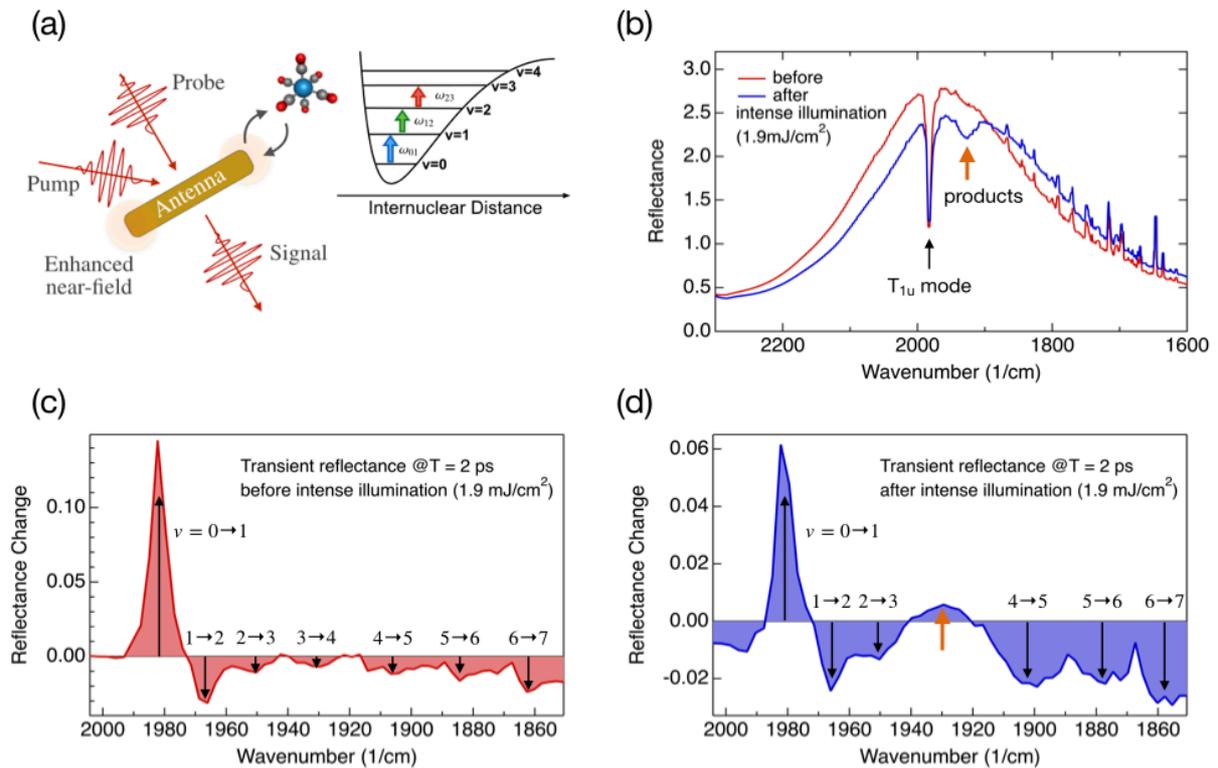
現在我々は、このような赤外プラズモニク増強場による化学反応制御へ向けた取り組みを行っている (Fig. 1a)。この増強場では、強い赤外電場ゆえに高効率かつモード選択的な多段階振動励起が可能である。さらには、金属表面という環境ゆえに分子の吸着・配向および電子移動が起こりうるため、さまざまな化学反応の光誘起の可能性が期待できる。

【実験】液相中の金属錯体分子  $W(CO)_6$  を対象に、赤外共鳴ナノアンテナ近傍に生成されるフェムト秒増強場による反応制御を試みた。測定試料は、電子線リソグラフィ・リフトオフプロセスにより、 $CaF_2$  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  $2.0 \mu\text{m} \times 2.8 \mu\text{m}$ ）を作製後、 $W(CO)_6/n$ -ヘキサン飽和溶液を厚さ 130  $\mu\text{m}$  のスペーサーと  $CaF_2$  窓板で閉じ込めたものを用いた。

【結果・考察】まず作製した試料に対して反射 FT-IR 測定を行った。その反射スペクトルを Fig. 1b に示す（黒線）。プラズモン共鳴に起因するブロードなスペクトルの中に、 $W(CO)_6$  の  $T_{1u}$  CO 伸縮モードの信号 ( $1983 \text{ cm}^{-1}$ ) がファノ共鳴によるディップとして観測された (Fig. 1b 黒矢印)。

次に、中心周波数  $1945\text{ cm}^{-1}$ 、線幅  $180\text{ cm}^{-1}$ 、フルエンス  $0.5\text{ mJ/cm}^2$  の励起光を用いて反射ポンプ・プローブ分光測定を行った。  $T_{1u}$  モードのブリーチングおよび誘導放出に起因する正の反射率変化 ( $\omega_{0\rightarrow 1}=1983\text{ cm}^{-1}$ ) と、励起状態吸収に起因する負の反射率変化 ( $\omega_{1\rightarrow 2}=1966\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{2\rightarrow 3}=1950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{3\rightarrow 4}=1929\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{4\rightarrow 5}=1907\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{5\rightarrow 6}=1882\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{6\rightarrow 7}=1858\text{ cm}^{-1}$ ) が観測された (Fig. 1c). 過去に  $W(\text{CO})_6/n$ -ヘキサン溶液に対して、フルエンス  $50\text{ mJ/cm}^2$  の励起光により  $v=5$  準位まで強励起した例が報告されているが[3], 本研究では、そのおよそ 100 分の 1 の励起光フルエンスにも関わらず、プラズモン増強場を利用することで  $v=6$  準位への強励起を実現した。

最後に、さらに強いフルエンス ( $1.9\text{ mJ/cm}^2$ ) の光を 1 時間照射し続けた後、先程と同様、フルエンス  $0.5\text{ mJ/cm}^2$  の励起光を用いて反射ポンプ・プローブ分光測定を行った。すると、先程は見られなかったややブロードな正の反射率変化が  $1925\text{ cm}^{-1}$  に観測された (Fig. 1d 橙矢印)。FT-IR により反射スペクトルを測ったところ (Fig. 1b 青線), 照射前には存在しなかった新たなディップがやはり  $1925\text{ cm}^{-1}$  付近に現れていることがわかった (Fig. 1b 橙矢印)。その中心周波数と線幅が Fig. 1d に見られた正の反射率変化のそれと一致していることから、信号の起源は光照射によって化学反応が誘起された結果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.** (a) A schematic of chemical reaction control with plasmonically-enhanced near-fields. (b) The reflectance spectra for the nanoantenna arrays with  $W(\text{CO})_6/n$ -hexane solution before (red line) and after (blue line) intense illumination ( $1.9\text{ mJ/cm}^2$ ). (c,d) The transient reflectance change at 2 ps for  $T_{1u}$  mode interacting with the nanoantennas before (c) and after (d) intense illumination ( $1.9\text{ mJ/cm}^2$ ).

### 【参考文献】

- [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).
- [3] T. Witte, J. S. Yeston, M. Motzkus, E. J. Heilweil, and K. L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 156 (2003).