

電気化学反応制御に向けた 表面増強赤外フェムト秒パルスによる多段階振動励起

森 近 一 貴*

Multiphoton Vibrational Excitation by Surface-enhanced Infrared Femtosecond Pulses: Towards Controlling Electrochemical Reactions

Ikki MORICHIKA*

The strong excitation of molecular vibrations by intense mid-infrared laser pulses enables selective bond breaking and formation, making it a promising approach for controlling chemical reactions at the molecular level. Recently, we have successfully demonstrated the control of dissociation reactions triggered by multi-quantum vibrational excitation of metal carbonyls by leveraging plasmonic field enhancement in metal nanostructures. Currently, we aim to control electrochemical CO_2 reduction reactions using our approach. In this study, we demonstrate multi-quantum excitation of the anti-symmetric mode of CO_2 in ionic liquids, achieving excitation up to the tenth state using intense and broadband mid-infrared laser pulses.

1. 研究背景と目的

化学反応を原子・分子レベルで制御することは、現代物理・化学における大きな目標の一つである。この目標を達成するための有力な手法の一つとして、赤外光による結合選択的な振動励起が注目されている。従来の熱力学的手法では、系に与えた熱エネルギーは均等に分配されるため、多くのエネルギーが無駄になってしまう。一方、赤外光を用いれば、反応に関わる分子振動のみを励起できるため、効率的な反応制御が可能となると期待されている¹⁾。これまで、高強度な赤外パルスレーザー光源技術の発展にともない、化学結合の解離や異性化、電子移動反応の制御が達成されてきた。しかし、これらの研究の多くは気相で行われており、多くの実用的な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る場合が多く、その応用範囲は未だ限定的である。

我々はこの課題に対し、表面プラズモン共鳴を利用した手法を開発してきた。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することができる。これまで我々は、金属錯体分子 $\text{W}(\text{CO})_6$ に対してプラズモン増強された赤外パルスを照射することで、高振動励起による CO 解離反応の誘起・観測を液相で初めて実現した²⁻⁴⁾。近年我々は、本手法を金属表面反応、特に電極表面における CO_2 還元反応の制御に応用するべく研究を進めている。そのための第一歩として、本研究では、高強度な赤外超短パルスレーザー電場による液相 CO_2 分子の多段階振動励起を目的とした (図 1)。

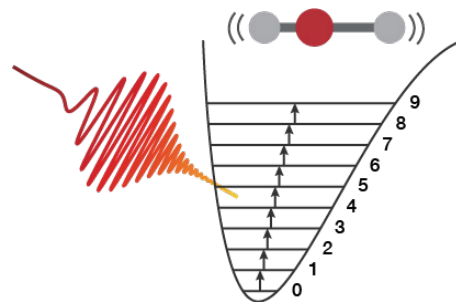


図1 赤外パルスによる CO_2 分子の多段階振動励起。

2. 実験方法

今回、 CO_2 の溶媒としてイオン液体 (1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート, EMIM- BF_4) を用いた (図 2)。イオン液体は、 CO_2 の溶解度が比較的高く、導電性を持ち、 CO_2 還元と競合する反応が起こりにくいため、電気化学的 CO_2 還元において有望な溶媒とされている。特に、EMIM- BF_4 は、今回の励起対象である CO_2 分子の逆対称伸縮モードの共鳴周波数において吸収をもたないことから、今回の実験に適した溶媒である。

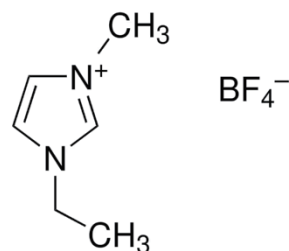


図2 EMIM- BF_4 の構造式。

2025年2月26日 受理

* 豊田理研スカラー

東京大学生産技術研究所

イオン液体と水をモル比 1:1 で混合した溶液に CO_2 を飽和溶解させ、光路長 $25\ \mu\text{m}$ の液体用組立セルに封入したものを測定試料とした。この試料の吸収スペクトルを図 3 に示す。中心周波数 $2343\ \text{cm}^{-1}$ 、半値全幅 $5.6\ \text{cm}^{-1}$ のピークが逆対称伸縮モードに起因する吸収である。その肩に現れている小さなピークはホットバンドと呼ばれ、変角振動の第 1 励起状態に励起された CO_2 分子による吸収である。

この試料に対して、繰り返し周波数 $1\ \text{kHz}$ 、中心波長 $4.4\ \mu\text{m}$ 、時間幅 $100\ \text{fs}$ 、パルスエネルギー $100\ \mu\text{J}$ の中赤外フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ分光実験を行った。ポンプ光の光路上に厚み $40\ \text{mm}$ の CaF_2 基板を挿入することで、負の群遅延分散 ($-15400\ \text{fs}^2$) を与えた。試料位置におけるビーム径から、ポンプ光のフルエンスは $50\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度と見積もられた。回転緩和の影響を避けるために、プローブ光の偏光はポンプ光の偏光に対してマジックアングル (54.7°) に設定した。

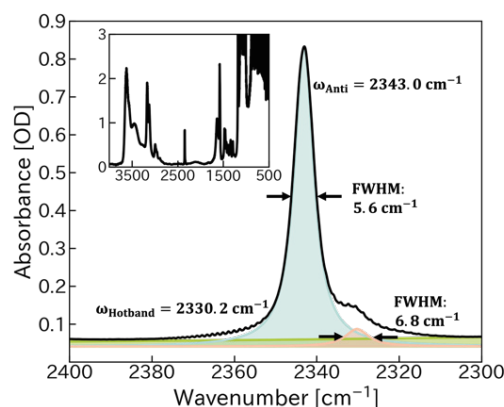


図 3 測定試料の吸収スペクトル。

3. 実験結果

ポンプ・プローブ分光実験により得られた過渡吸収変化スペクトルを図 4 に示す。基本周波数付近に CO_2 分子の逆対称伸縮モードのブリーチング ($v=0 \rightarrow 1$) および誘導放出 ($v=1 \rightarrow 0$) に起因する負の吸収変化ピークが観測され、低周波数側には励起状態吸収 ($v=n \rightarrow n+1$) に起因する正の吸収変化ピークが複数観測された。遅延時間 $0\ \text{ps}$ 付近に着目すると、 $v=5 \rightarrow 6$ 、 $6 \rightarrow 7$ 遷移では吸収変化の符号が負となっており、これは励起状態吸収よりも誘導放出の寄与が大きい、すなわち反転分布が形成されていると考えられる (図 5)。また、最高で $v=10 \rightarrow 11$ 遷移の吸収が観測されていることから、第 10 振動準位までの多段階振動励起が起きていることがわかる。これらの過渡吸収変化スペクトルに対してグローバルフィッティング解析を行い、励起効率を見積もったところ、分子に与えられた振動エネルギーはおおよそ $0.9\ \text{eV}$ であった。

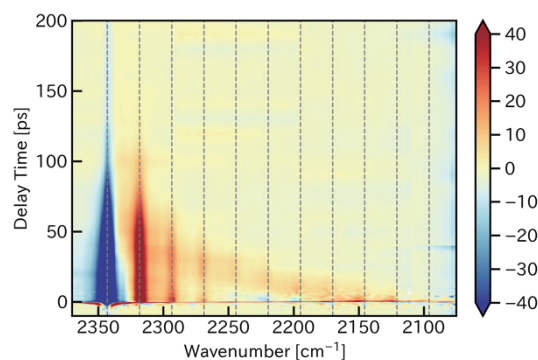


図 4 測定試料の過渡吸収スペクトル。

4. まとめと今後の展望

本研究では、高強度な赤外超短パルスレーザーによりイオン液体中 CO_2 分子の逆対称伸縮モードを励起し、第 10 振動準位までの多段階振動励起を実証した。この準位のエネルギーは CO_2 還元の活性化障壁よりも十分高く、振動励起による反応制御実現の可能性を示す結果といえる。今後は、表面プラズモン共鳴による電場増強効果を利用することで、より高効率な振動励起を目指すとともに、電気化学反応系へと適用することで、振動励起による電気化学的 CO_2 還元反応制御の実現を目指す。

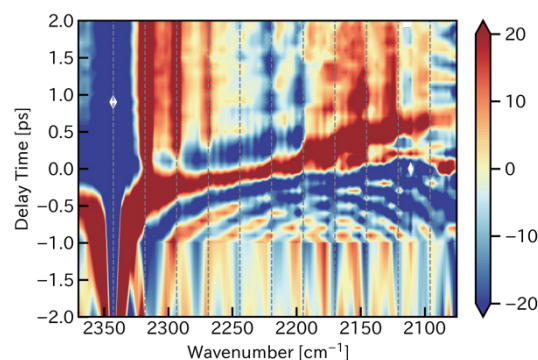


図 5 測定試料の過渡吸収スペクトルの拡大図。

REFERENCES

- 1) K. Heyne and O. Kuhn, *Journal of the American Chemical Society*, **141** (2019) 11730.
- 2) I. Morichika, K. Murata, A. Sakurai, K. Ishii and S. Ashihara, *Nature Communications*, **10** (2019) 2893.
- 3) S. Ashihara and I. Morichika, *Progress in Nanophotonics*, **6** (2021) 37.
- 4) I. Morichika and S. Ashihara, *Photonics Review*, **2022** (2022) 202204.