

令和 3 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01942

研究課題名(和文) 過渡加熱法と界面敏感振動分光法による水/固体界面の水素結合ダイナミクス解明

研究課題名(英文) Hydrogen bond dynamics at water-solid interface by using transient heating and interface sensitive vibrational spectroscopy

研究代表者

渡邊 一也 (Watanabe, Kazuya)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：30300718

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超高真空下での位相敏感検出和周波発生振動分光法にバランス検出を取り入れ測定効率化を実現した。これを用いて、Pt微斜面におけるステップサイトに吸着した水の振動スペクトルを分子の配向情報を含めて取得することに成功した。加えて、超高真空下の有機薄膜中に初めて二次元電子分光を適用し、フェムト秒スケールの励起子エネルギー揺動ダイナミクスを明らかにした。また、微小共振器中の分子の電子励起状態ダイナミクスを調べ、ポラリトン形成による一重項励起子分裂速度変調を捉え、その微視的起源を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属や半導体表面での水素発生およびその逆反応、酸素発生およびその逆反応は、燃料電池や水分解光触媒の重要な素過程であり、反応の微視的機構について多くの研究の蓄積がある。しかし、界面の水の分光情報、特に振動分光の知見が乏しいため本質的な理解に至っていない。本研究で開拓・発展させた計測手法の適用により、ヘテロ界面の微視的構造、特にやわらかい構造をもつ分子集合体の界面での構造やダイナミクスの特異性を明らかにすることが可能になると期待され、電気化学や触媒化学等広い分野に波及効果を及ぼすと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have improved the sensitivity of the phase-sensitive sum-frequency generation vibrational spectroscopy under ultra-high vacuum by incorporating balanced-detection scheme. We have successfully obtained the vibrational spectrum of water adsorbed on the step site on a Pt vicinal surface. In addition, we applied two-dimensional electron spectroscopy to an organic thin film under ultra-high vacuum for the first time to reveal the exciton energy fluctuation dynamics on a femtosecond scale. We also investigated the excited state dynamics of molecules in microcavities that leads to a modulation of singlet fission rate due to the polariton formation.

研究分野：物理化学、表面化学

キーワード：表面・界面 振動分光 超高速分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属や半導体表面での水素発生およびその逆反応，酸素発生およびその逆反応は，燃料電池や水分解光触媒の重要な素過程であり，反応の微視的機構について多くの研究の蓄積がある．しかし，界面の水の分光情報，特に振動分光の知見が乏しいため本質的な理解に至っていない．固液界面での水分子の吸着構造や上述の様々な反応経路，それにかかわる水和構造や水素結合ダイナミクスについて微視的な知見を得るための新しい分光手法を開拓する必要がある．

2. 研究の目的

本研究では，組成・構造が良く規定された固体表面と水との界面を対象とし，酸素・水素発生反応に関わる反応中間体と界面液体水とが形成する水和構造・水素結合ダイナミクスを明らかにし，反応の活性化エネルギーと過電圧を支配する微視的要因を解明する．

3. 研究の方法

超高真空下の金属表面に吸着した水分子薄膜を対象として，位相敏感検出和周波発生振動分光を先鋭化した新規分光手法を開拓し，複雑な固液界面の原子レベルのダイナミクスを明らかにする．

4. 研究成果

研究期間内に主に以下の成果を得た．

(1) 位相敏感検出 (ヘテロダイン検出) と周波発生振動分光法の高感度化

位相敏感検出和周波発生振動分光法は，界面敏感な振動分光法であり，界面の非線形感受率の位相情報も含めて取得できることから，界面振動スペクトルの高感度測定，界面分子の絶対配向決定のための有力な計測手法として知られている．研究代表者のグループはこの手法を初めて超高真空下の界面に適用し，金属表面吸着種の構造やダイナミクスについての研究を行ってきた．位相敏感計測においては，試料表面からの和周波信号と，別に発生した局所発振光を干渉させる必要がある．これまで我々は，和周波発生のための赤外光と 800 nm のパルス光を同軸に配置し，光路中に設置した局所発振光発生素子と超高真空チェンバー中の試料の間に，位相制御用の BaF₂ 素子を配置し，その実効光路長を変化させることで局所発振光と試料からの和周波光の相対位相を制御し，目的の信号位相情報を取得していた．本研究では，その位相情報取得手法として新たに以下に述べるバランス検出法を採用し，計測の高感度化を図った．

バランス検出法は，局所発振光の偏光方向と試料からの和周波信号の偏光方向を直交させておき，両者が同軸に混在した光信号を偏光ビームスプリッターにより 2 つに分け，これらを同時に CCD 付分光器に投影して検出する手法である．偏光ビームスプリッターを局所発振光の偏光面に対して 45° (つまり和周波信号光に対しても 45°) 傾けるように設定することで，2 つに分かれた光には目的の干渉信号の位相が互いに 180° ずれた状態で含まれることになり，これらを減算することで干渉信号のみを抽出することができる．バランス検出を用いることで，レーザパルスのショットごとのスペクトル形状や強度の揺らぎを相殺することが可能となり，計測時間の大幅な短縮が実現された．

(2) Pt 微斜面における水の吸着構造の研究

金属表面におけるステップなどの低配位数サイトは，様々な触媒反応の活性点となりうることが知られており，吸着種の吸着構造やダイナミクスの低配位数サイトにおける特異性を明らかにすることは重要である．白金表面は水素発生や酸素発生 of 電極反応場として重要であるが，その反応活性はステップの存在により大きく上昇することが知られており，ステップサイトの活性点としての微視的起源は古くから研究の対象とされてきた．本研究では，Pt(533) 単結晶表面を対象として，水吸着条件下での位相敏感和周波発生振動分光法を適用し，水分子の OH 伸縮振動領域の非線形感受率を位相情報も含めて取得することで，ステップサイトに吸着した水分子の振動スペクトル同定および吸着構造に関する知見を得た．

図 1 に Pt(533) 表面に HD₂O 分子を吸着させた系での，OH 伸縮振動領域の非線形感受率スペクトルを示す．同位体希釈した水分子を使用することで，OH 基間の共鳴効果を分離し，スペクトルの解釈を容易にしている．また感受率の符号は，別に観測されたダングリング OD 基 (氷薄膜

の表面で真空側に向けた OD 基) の信号を内部参照として決定している。

水分子が表面 1 層吸着した状態では 3360 cm^{-1} 付近に負のピークが観測されたが、被覆率を減少させてステップのみに水が存在すると考えられる 0.43 ML では、3320 cm^{-1} に負の信号、3420 cm^{-1} 付近に正の信号が観測された。Pt (533) 上の水吸着構造についてはいくつかの密度凡関数法による研究が報告されており、ステップに平行に水分子が水素結合した一次元鎖構造が予測されている。既報の構造を勘案すると、負の信号はステップにおいて金属原子に配位した OH 基に、正の信号は一次元鎖内で分子間水素結合している OH 基に帰属されると考えられる。

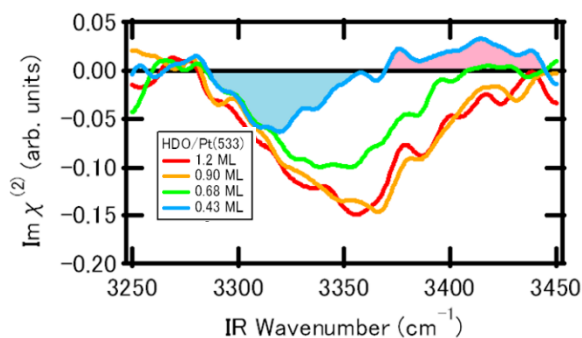


図 1 Pt(533)に HDO 分子を吸着させた系の非線形感受率虚部スペクトル. 分子の被覆率は図中に示す.

(3) 有機薄膜中の励起子エネルギー揺動ダイナミクス

本研究から派生した成果として、超高真空中の金属基板上に作製した有機薄膜の電子励起状態におけるエネルギー揺動を明らかにした。可視域のフェムト秒パルスで液晶変調素子により位相制御したパルス対に変換し、これを励起光源とした過渡反射率測定により、分子の励起子吸収帯の 2 次元電子分光 (2DES) 測定を行った。

超高真空中に保持した Ir (111) 単結晶基板上に化学気相蒸着法によりグラフェンを作製し、このグラフェン膜の上に同じチャンパー中でテトラセン分子を蒸着し、テトラセン薄膜を作製した。低速電子線回折像の解析から、蒸着膜においてはテトラセン分子の長軸が表面垂直方向に向けた配向をとっていることが示唆された。2.34 eV に最低エネルギー励起子の吸収帯が観測され、このエネルギーに共鳴する波長のフェムト秒レーザーパルスを用いて、2DES を行った。図 2 に温度 186 K における 2DES 測定結果を示す。

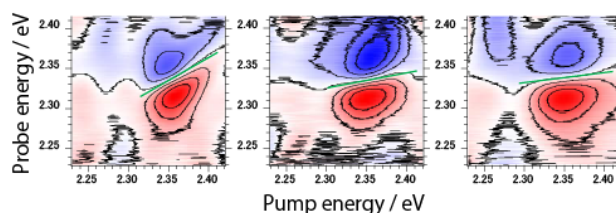


図 2 テトラセン薄膜の 2DES 測定結果. Population time は左から 50 fs, 200 fs, 1000 fs. 赤は基底状態の褪色, 青は励起状態吸収を表す.

基底状態の褪色と励起状態吸収の間に現れる節線の傾きが、遅延時間とともに変化しており、これは、系が光励起時の励起状態エネルギーの記憶を時間とともに失っていく過程を表している。即ち、格子振動による揺動によって、励起子のエネルギーが揺らぎスペクトル拡散が起きている過程を観測していることになる。このスペクトル拡散挙動の温度依存性を計測すると、エネルギー揺動の相関関数の減衰挙動が時定数 400 fs および 80 fs の 2 つの成分から構成されることがわかった。さらに、前者の成分の振幅の温度依存性は、従来からよく用いられてきた熱浴を調和振動子で近似し、励起子と格子振動の結合に線形結合を仮定するモデルでよく説明できるのに対し、後者の成分の振幅は、同モデルで予測されるよりもはるかに強い温度依存性を示すことがわかった。この特異な挙動を説明するモデルとして、新たに、低い振動数を有する格子振動が高振動数の分子内振動に非調和結合し、前者の熱揺動により後者由来の励起子エネルギー揺動の振幅が増大するモデルを提案した。非調和結合により前者の占有数の 2 乗に比例した振幅の増大が予測され、これが観測された実験結果を良く説明することを示した。

本成果で確立したエネルギー揺動計測技術を、界面の水分子に適用できるように拡張することで、電極界面の水素結合ダイナミクスの直接観測が可能になると期待される。

(4) 微小共振器中の分子の電子励起状態ダイナミクス

本研究から派生した成果として、光の波長オーダーの間隔を有する微小共振器内で、分子集合体の励起子と輻射場との強結合状態を形成し、それによる励起状態ダイナミクスの変調を明らかにした。

真空蒸着法により、石英基板上に銀薄膜で有機分子（ルブレン）非晶質膜を挟んだ微小共振器構造を作製した。銀薄膜の間隔は共振器の定在波モードのエネルギーがルブレン分子の励起子遷移に近くなるように設定し、蒸着時の膜厚不均一性を利用して一枚の基板上に連続的に共振器長を変化させた試料が実現するようにした。図3に一連の共振器長における試料の吸収スペクトルを示す。共振器長の変化に伴い、定在波光子エネルギーが変化し、吸収スペクトルも変化する。この形状を理解するため、Holstein-Tavis-Cummings モデルを用いたスペクトルシミュレーションを行った。分子の遷移を1つの振動自由度のみ考慮した変位調和振動子モデルで近似し、振電ポラリトン固有状態を近似基底を用いた行列対角化で求めた。その結果が図3の棒スペクトルおよび黒実線であり、単純なモデルでありながら、実験結果を良く再現することが分かった。

次にこれらの一連の共振器試料に対して過渡吸収測定を行い、ルブレン薄膜中の一重項励起子分裂過程が、共振器長にどのように依存するのかを調べた。図4に得られた結果を示す。膜厚に依存して一重項励起子分裂の速度と収率が変化する様子が観測された。図3のシミュレーションにより推定した最低ポラリトンエネルギーとその状態における振動波動関数の用法を用いて、図4の速度変調機構を考察した結果、ポラリトン形成により電子励起状態での核の平衡位置が基底状態のそれに近くなる「ポラロン結合消失」が起きており、これが励起状態での非断熱過程の速度変調に大きな役割を果たしていると結論された。

本成果を発展させることで、界面における局在プラズモン場と分子の電子遷移の結合状態の形成による反応変調を開拓することができると期待される。

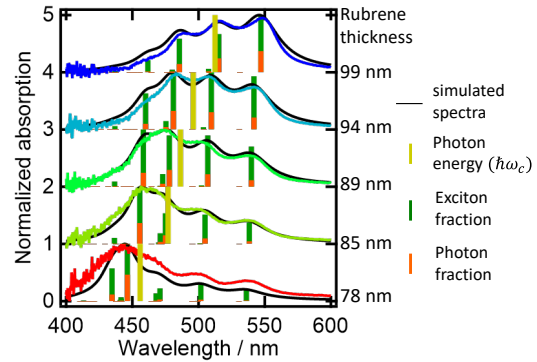


図3 微小共振中のルブレン薄膜の吸収スペクトル。共振器長は右に示す。

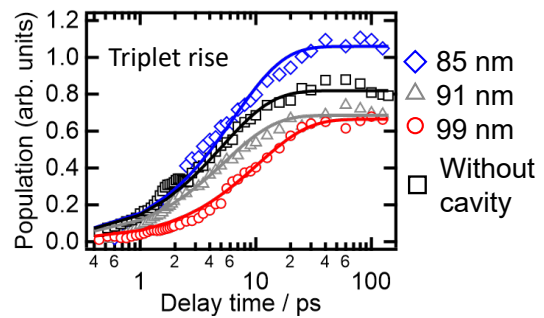


図4 微小共振器における一重項励起子分裂速度の共振器長依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshida Tatsuya, Watanabe Kazuya, Petrovi? Marin, Kralj Marko	4. 巻 11
2. 論文標題 Anomalous Temperature Dependence of Exciton Spectral Diffusion in Tetracene Thin Film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5248 ~ 5254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c01537	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 Tanaka Shunsuke, Yoshida Tatsuya, Watanabe Kazuya, Matsumoto Yoshiyasu, Yasuike Tomokazu, Petrovi? Marin, Kralj Marko	4. 巻 125
2. 論文標題 Linewidth Narrowing with Ultimate Confinement of an Alkali Multipole Plasmon by Modifying Surface Electronic Wave Functions with Two-Dimensional Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 126802
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.125.126802	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 Otsuki Yuji, Watanabe Kazuya, Sugimoto Toshiki, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 21
2. 論文標題 Enhanced structural disorder at a nanocrystalline ice surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 20442 ~ 20453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP07269H	査読の有無 有
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 Takahashi Shota, Watanabe Kazuya, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 151
2. 論文標題 Singlet fission of amorphous rubrene modulated by polariton formation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 074703 ~ 074703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5108698	査読の有無 有
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 Takahashi Shota, Watanabe Kazuya	4. 巻 11
2. 論文標題 Decoupling from a Thermal Bath via Molecular Polariton Formation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1349 ~ 1356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b03789	査読の有無 有
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15件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 吉田龍矢
2. 発表標題 テトラセン薄膜における励起子エネルギーギャップ揺動ダイナミクス
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 渡邊一也
2. 発表標題 有機薄膜の超高速スペクトル拡散
3. 学会等名 レーザー学会第41回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 渡邊一也
2. 発表標題 分子と輻射場の強結合による励起状態ダイナミクス変調
3. 学会等名 第12回 Qコロキウム (招待講演)
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 高橋 翔太, 渡邊 一也, 松本 吉泰
2. 発表標題 微小共振器内でのポラリトン形成によるポーラロン結合消失
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安武 祐太, 高橋 翔太, 渡邊 一也
2. 発表標題 微小光共振器中の非晶質tetraphenyldibenzoperiflanthene薄膜における振電構造と緩和ダイナミクス
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊一也
2. 発表標題 界面・微小共振器中における非断熱過程
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊一也
2. 発表標題 表面コヒーレント振動
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田龍矢
2. 発表標題 テトラセン薄膜における超高速スペクトル拡散
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー-2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Growth of ice film on Rh(111) studied by sum-frequency generation
3. 学会等名 8th SFG Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋翔太, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰
2. 発表標題 微小光共振器中の非晶質ルブレン薄膜における シングレットフィッションダイナミクス
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田龍矢, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰
2. 発表標題 二次元物質によるアルカリ単原子層プラズモン応答の変調
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大槻友志, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰
2. 発表標題 Rh(111)上に作製した氷薄膜のヘテロダイン検出と周波発生振動分光
3. 学会等名 表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田龍矢, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰
2. 発表標題 h-BN によるセシウム単原子層プラズモン応答の変調
3. 学会等名 表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 駿介, 渡邊 一也, 安池 智一, 杉本 敏樹, 松本 吉泰
2. 発表標題 二次元物質とIr(111)の間に層間挿入されたCs単原子層のプラズモン共鳴
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大槻 友志・渡邊 一也・杉本 敏樹・松本 吉泰
2. 発表標題 Rh(111)表面上の氷表面構造の膜厚依存性
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2019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
研究 分 担 者	奥山 弘 (Okuyama Hiroshi) (60312253)	京都大学・理学研究科・准教授 (14301)	

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			
クロアチア	Institute of Physics			