

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05030

研究課題名(和文) 時空間極限における表面水素ダイナミクス計測法の開発

研究課題名(英文) Dynamics of hydrogen at surfaces in space-time limit

研究代表者

奥山 弘 (Okuyama, Hiroshi)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60312253

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：銅の表面に水酸基 $[(OH)_2]$ を吸着させ、パルスレーザーを照射することでO-Hの運動(フリップ運動)を誘起した。さらにフリップの反応速度をパルスレーザーの遅延時間の関数として計測し、約400 fsの減衰挙動を観測した。これはフリップ運動が多光子過程で進行していること、振動励起状態の寿命が約400 fsであることを示唆している。加えて、一酸化窒素の光脱離反応を局所的に観測し、非断熱過程で進行すること、反応速度が吸着環境に強く依存することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体表面における水素原子やプロトンの反応、運動を解明することは、燃料電池や触媒による水素化反応のメカニズムを理解する手掛かりとなる。本研究では燃料電池で重要な表面水酸基(OH)の超高速励起ダイナミクス計測を行い、光によって水酸基が反応する様子を捉えることで、その励起状態が400 fsで失活することを明らかにした。電極表面で起こる水素のエネルギー失活は電池の性能に直結するため、より性能の高い電池を開発する上で重要な知見になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：O-H flip motion was induced for a hydroxyl dimer on Cu (110) by irradiating it with a pulse laser. The reaction rate of the flip motion was measured as a function of the delay time of the pulses, where the damping behavior of about 400 fs was observed. This suggests that the flip motion proceeds in the multi-photon process and that the lifetime of the vibration excited state is about 400 fs. In addition, the photoelimination reaction of nitric oxide was observed by STM, and it was clarified that it proceeds in a non-adiabatic process and that the reaction rate strongly depends on the molecular environment on the surface.

研究分野：表面化学

キーワード：水素 走査トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

表面・界面におけるエネルギー・物質移動を理解し、触媒や電池の開発に新しい原理やアイデアを提供することは、現代のエネルギー問題、環境問題を解決する糸口となりうる。特に水素原子やプロトンの表面反応を解明することは、燃料電池やオレフィンの水素化反応のメカニズムを理解する手掛かりとなる。一方、表面の水素原子は、明確な価電子を持たないこと、質量が最も小さいことにより、通常の表面科学的手法に敏感ではなく、その計測手法は限定されたものとなっていた。研究代表者は走査トンネル顕微鏡(STM)の測定技術を高めることにより、水素原子や水素結合を単分子レベルで観測し、表面反応の可視化を可能にしてきたが、これらは反応前後の状態観察から反応過程について推察するものであり、水素原子のダイナミクスを直接追跡するものではない。一般にSTMの時間分解能は低く(1 ms)、そのままでは励起状態のダイナミクスを追跡することは不可能であった。STMにパルスレーザーを組み合わせた研究は多数存在するものの、単一分子レベルで時間分解計測に成功した例はほとんど存在しておらず、これらを同時に達成することは学術的に重要であるだけでなく、触媒の活性サイトを理解する上で有用な手掛かりとなりうる。例えば、表面水酸基(OH)のO-H振動励起はO-H結合解離を引き起こし、さらに水の生成反応 $[(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}]$ に関与する。従って表面上の様々な吸着サイトにある水酸基の振動励起ダイナミクスを明らかにすることで、その知見を基に反応収率や反応経路を制御できる可能性がある。このように、単一分子計測に時間分解能を付与し、時空間極限において水素の計測手法を開発することは学術と応用、両面から望まれている。

2. 研究の目的

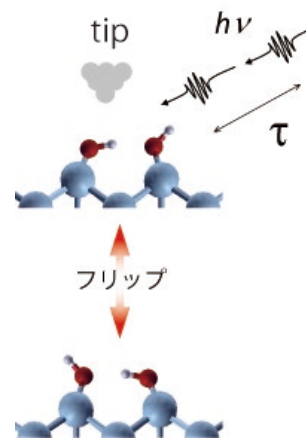
表面水素の振動励起ダイナミクスの計測手法を提案、確立すること、およびCu(110)に吸着した水酸基の振動励起ダイナミクスを単一分子レベルで計測すること、を目的とした。さらに水素以外の吸着分子ダイナミクスへの拡張を踏まえて、一酸化窒素の光誘起反応の観測とダイナミクス計測を行う。

3. 研究の方法

保有する低温STM(5 K)は装置に組み込まれた可動レンズを通してSTM接合にレーザー照射できるように設計されている。本研究ではこれを用いて、遅延時間(1-5 ps)を制御した一組のパルスレーザー(532 nm, パルス幅 120 fs, 2 mW, 40 MHz)を新たに導入し、時間分解計測を行った。パルスレーザーは1064 nmの近赤外レーザーを非線形光学素子により調整し、パルスビームスプリッターにより2つに分け、ステッピングモータ駆動のミラーステージにより光学遅延をかけたのち同軸に重ねて真空チェンバに入射した。

Cu(110)表面に水酸基2量体(OH)₂を吸着させ実験対象とし、O-H伸縮振動のダイナミクスを計測した(右下図)。以前の研究において(*Phys. Rev. B* 79, 035423, 2009), STM探針からの~0.4 eVのトンネル電子が、Cu(110)に吸着した(OH)₂のフリップ運動を誘起することを示しており、フリップ運動が誘起されるメカニズムは十分に議論されている。まず(OH)₂のO-H伸縮振動モード(394 meV)がトンネル電子により励起され、次にモード間の非調和カップリングにより、(OH)₂のフリップ運動が誘起される。同様の現象をトンネル電子の代わりにレーザーに誘起されたホット電子によって行った。

フリップ運動は主にO-H伸縮モードの基本音励起を介して進行するが、倍音励起によりフリップ反応効率が增大する。すなわち、最初のレーザーパルスによる振動励起状態が緩和する前に二つ目のパルスが来ると、多段励起状態となりフリップ運動がさらに促進される。従ってフリップ運動の頻度を、遅延時間の関数として計測することにより、O-H伸縮振動の励起が緩和するまでの時間、すなわち振動励起寿命に関する情報を得る。高次過程によるフリップ効率の増加を測定した。



4. 研究成果

(水酸基ダイナミクス)

図1は2組のパルスレーザー照射下における水酸基のフリップ運動の観測結果である。フリップ運動に対応して探針の高さが変化しており、2状態をとることがわかる。「高(H)」と「低(L)」状態の滞在時間の分布(図2)からフリップの反応速度を求めることができる。この実験を2パルスの遅延時間を変化させて計測することで、遅延時間に対して反応速度の変化を測定した(図3)。反応速度が遅延時間 ~ 400 fsまで弱く減衰する様子が観測されており、当初予想した振動励起状態からの2光子過程に起因するフリップ運動である可能性がある。各計測のばらつきが大きい、3回行った独立した実験において毎回減衰挙動は観測されたことから、測定した ~ 400 fsが振動励起状態の寿命を反映していると考えた。一般に表面吸着種の振動励起寿命はpsオーダーと報告されており、矛盾はない。すなわち、一つ目のパルスで励起されたCu基板のホット電子が水酸基の振動励起を誘起し、二つ目のパルスでさらに高振動状態に励起されてフリップ運動に至ると考えられる。最初の励起のあと、約400 fsで励起が失活することで、遅延時間が増加するに従って、反応頻度が低下する。振動モードについては明確に決定できないが、フリップ運動と相関するOH変角モードの可能性が高い。今後の理論計算との共同研究で明らかにしていく。

実験データ(反応頻度)のばらつきの原因は不明である。各遅延時間における反応速度の計測は非常に精度よく行える(図2)。従って、遅延時間の制御に問題がある可能性がある。また、各遅延時間に対する測定において測定時間が非常に長いため(~ 6 h)、用いたレーザー強度のふらつきもデータのばらつきの1つの要素と考えられる。今後、レーザーの安定性を向上することで、より質の高い測定を行うことが必要である。

(NO 光反応)

Au(110)に吸着した一酸化窒素に光を照射することで、光反応の観測と制御を行った。NOは表面にオントップ、ブリッジの2状態で主に吸着し、さらにアイランドを形成することから、吸着サイトに応じて、さらに波長に応じて光反応がどのように影響を受けるか、について検討した。まず、光子エネルギーが1.8 eVを閾値として、光誘起脱離反応が進行することを見出した。次に、He-Neレーザー(633 nm)を用いて、吸着状態への依存性について検討した。その結果、オントップ種の脱離はブリッジ種と比べて遅く、アイランドの境界の分子は内部の分子に対して10倍ほど脱離速度が速いことが明らかとなった。吸着状態の熱力学的な安定性についてはブリッジ種の方が高いことが加熱反応の観測からわかっており、今回の光脱離の結果は安定性と逆の傾向であることがわかる。光励起に起因する基板のホット電子を介した非断熱過程では、脱離ポテンシャルの形状などが反応速度に大きく関与していることを表している。また、アイランドの境界と内部ではエネルギーの脱励起過程が反応速度に影響を与えると予想され、内部の分子は速いエネルギー緩和により、反応速度が遅く抑えられたと考えられる。

NOの非断熱反応過程は表面化学で古くから研究されているが、局所的な観点から実験はほとんど行われていない。本研究課題で進めてきたSTMの空間分解能とパルスレーザーを組み合わせる方法により、より一般に吸着分子の非断熱過程を原子レベルで解明することが可能になると考えられる。

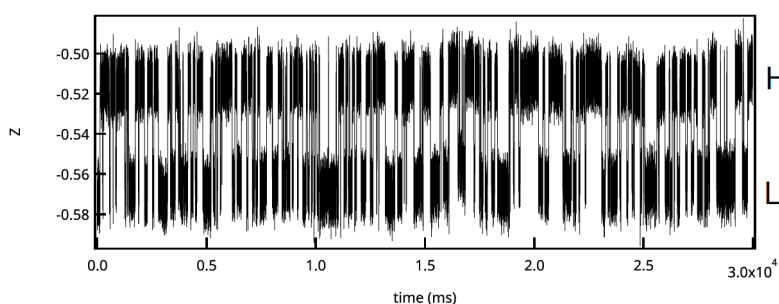


図1
OHフリップ運動の時間計測。
HとLの2状態間の変化が観測されている。

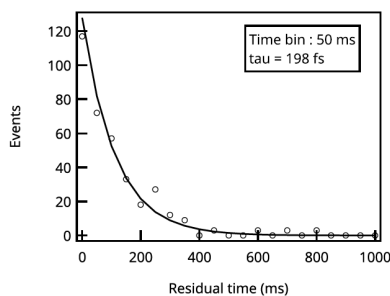


図2 フリップ運動の反応速度の決定

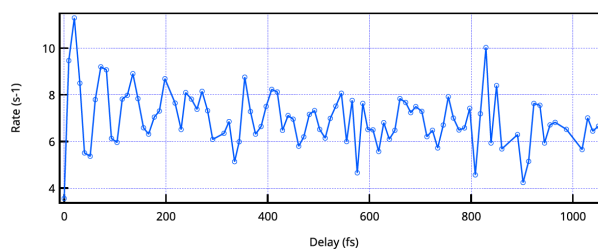


図3 各遅延時間に対して計測した反応速度。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hatta Shinichiro, Obayashi Ko, Okuyama Hiroshi, Aruga Tetsuya	4. 巻 11
2. 論文標題 Metallic conduction through van der Waals interfaces in ultrathin Bi ₂ Te ₃ films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5742-5742
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-85078-9	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 Shiotari Akitoshi, Koshida Hiroyuki, Okuyama Hiroshi	4. 巻 76
2. 論文標題 Adsorption and valence electronic states of nitric oxide on metal surfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface Science Reports	6. 最初と最後の頁 100500 ~ 100500
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfrep.2020.100500	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 Koshida H., Okuyama H., Hatta S., Aruga T., Hamamoto Y., Hamada I., Morikawa Y	4. 巻 124
2. 論文標題 Identifying Atomic-Level Correlation between Geometric and Electronic Structure at a Metal-Organic Interface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17696 ~ 17701
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c04678	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 S. Terakawa, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga	4. 巻 100
2. 論文標題 Structure and phase transition of a uniaxially incommensurate In monolayer on Si(111)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 115428
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.100.115428	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 奥山 弘	4. 巻 68
2. 論文標題 金属表面に吸着した一酸化窒素の単分子分光研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 分光研究	6. 最初と最後の頁 1-9
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 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 H. Koshida, S. Hatta, H. Okuyama, A. Shiotari, Y. Sugimoto, T. Aruga	4. 巻 122
2. 論文標題 Water-NO complex formation and chain growth on Cu(111)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phem. Chem. C	6. 最初と最後の頁 8894-8900
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b12447	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 H. Okuyama, H. So, S. Hatta, T. Frederiksen, T. Aruga	4. 巻 678
2. 論文標題 Effect of adsorbates on single-molecule junction conductance	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Surf. Sci.	6. 最初と最後の頁 169-176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2018.04.024	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 A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Frederiksen, T. Aruga	4. 巻 20
2. 論文標題 Atomic-scale study of the formation of sodium-water complexes on Cu(110)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 12210-12216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP01237G	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 S. Terakawa, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga	4. 巻 30
2. 論文標題 Identification of single-layer metallic structure of indium on Si(111)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys.: Condens. Matter	6. 最初と最後の頁 365002/1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/aad7c5	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9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 黒石健太, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 Cu(100)表面上の一酸化窒素の反応と電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒石健太, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 Cu(100)における一酸化窒素の反応
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 黒石健太, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 Cu(100)における一酸化窒素の反応
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Koshida, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga
2. 発表標題 Kondo resonance of NO on Au(110)-(1x2)
3. 学会等名 DPG Spring Meetings of the Condensed Matter Section (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Koshida, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga
2. 発表標題 Kondo resonance of NO on Au(110)-(1x2)
3. 学会等名 81st Okazaki Conference "Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Okuyama, H. Koshida S. Hatta, T. Aruga
2. 発表標題 Interaction of CuPc with Au(110) studied by STM
3. 学会等名 81st Okazaki Conference "Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥山弘, 越田裕之, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 金属表面におけるCuPcの吸着構造と電子状態
3. 学会等名 第10回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥山弘, 越田裕之, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 Au(110)におけるCuPcの吸着構造と電子状態
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 越田裕之, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 NO/Au(110)-(1x2)における近藤共鳴の観測
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

〔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	渡邊 一也 (Watanabe Kazuya) (30300718)	京都大学・理学研究科・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
---------	---------