

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15226

研究課題名(和文)モノサイクルテラヘルツ光を用いた表面化学反応の制御

研究課題名(英文)Control of surface chemical reactions by a monocycle THz pulse

研究代表者

田中 駿介(Tanaka, Shunsuke)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10822744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超高真空条件下でCs/PtやO+CO/Ptなどの規定された表面を用意し、その表面に最大電場183kV/cmの単サイクルTHzパルス照射することで、THzパルスによる化学反応が誘起されるかどうか検討した。四重極型質量分析計による脱離種の検出、第二高調波発生分光法による吸着種変位の測定を試みたが、THzパルスによる吸着種変位やTHzパルス誘起化学反応を観察できなかった。このことから、化学反応を誘起するためには、より強い電場を持つテラヘルツパルスが必要であると結論づける。本研究で、私は金属表面からの第二高調波光を利用してTHzパルスの時間波形を検出する新しいTHz電場波形検出方法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

私はair-metal-coherent-detection(AMCD)というTHzパルス検出方法を開発した。この方法は、THz電場が誘起する空気分子からの第二高調波光と金属表面からの第二高調波光の干渉を利用する。THz電場が作用する対象が空気分子であるため、AMCDは広帯域THzパルスのギャップレス検出を可能にする。広帯域THzパルス光の検出方法として、air-biased-coherent-detection(ABCD)が有名であるが、ABCDに比べて、AMCDは空気分子と金属薄膜だけでよい。その簡便性から、AMCDは広帯域THzパルスの時間波形計測方法の一つとして普及するものと考えている。

研究成果の概要(英文)：We prepared well-defined surfaces such as Cs/Pt and O+CO/Pt under ultrahigh vacuum conditions, and the surfaces were irradiated by monocycle THz pulses with the maximum electric field of 183 kV/cm to investigate whether chemical reactions could be induced by the THz pulses. Although we tried to detect desorbed species by a quadrupole mass spectrometer, and measure the displacement of the adsorbed species by second harmonic generation spectroscopy or sum frequency generation spectroscopy, we could not observe neither the displacement of the adsorbed species nor the THz pulse-induced chemical reactions. Thus, we concluded that THz pulses with a stronger electric field are necessary to induce the chemical reactions.

In the above research, we could develop a new method to observe the waveform of THz pulses by using second harmonic lights from metal surfaces.

研究分野：表面非線形分光

キーワード：THz-induced reactions TFISH metal surface Gapless THz detection

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまで、気相中の化学反応について、分子(始状態)の特定のモードにエネルギーを供給し、その後の反応物(終状態)を観測することで反応素過程を理解する試みが行われてきた。これは「状態間化学」と呼ばれており、固体表面でおこる化学反応にも適用できる考えである。そのため、表面化学反応についても状態間化学の観点から研究が行われ、いくつかの反応素過程が明らかにされてきた。しかし、これらの研究は分子が表面に衝突する時に反応が進行する系(Eley-Rideal 機構)に対してのみであった。Eley-Rideal 機構の反応において、表面に衝突する前の分子は気相状態であるため光や超音速分子線技術により準備された特定のエネルギー始状態は緩和することなく反応の進行に関与することが可能である。一方、固体表面に吸着した原子・分子のエネルギー緩和はピコ秒程度と非常に速いため、光により選択的に特定の振動モードを励起したとしても、その後反応が進行することは難しいと考えられている。そのため、固体表面に吸着した二分子が会合する Langmuir-Hinshelwood(L-H)機構の反応を状態間化学の観点から調べた研究はなく、L-H 機構の反応ダイナミクスは十分に理解できていない。実用触媒反応のほとんどが L-H 機構であるため、状態間化学の観点から L-H 機構表面反応の反応素過程について考察することは大きな意義がある。

2. 研究の目的

本研究では L-H 機構反応において重要な基板-吸着種間振動に注目し、光による吸着種振動の制御を実現する。さらに、基板-吸着種間振動の光励起により L-H 型表面反応を誘起し生成物を検出することで、反応機構の解明と表面反応の制御を目指す。

基板-吸着種間振動を制御する光として THz 光を用いる。現在、高強度で電場の周期が 1 周期程度のモノサイクル THz 光を研究室で発生させることができる。このようなモノサイクルパルス光の尖頭値の電場方向を制御することで、吸着種-基板間の振動方向を制御できると考えた。尖頭値の電場の向きを反転させることで、吸着種の基板に対する運動方向を反転させることを試みる。

3. 研究の方法

原子レベルで規定された固体表面を超高真空装置内で作製し、その表面にアルカリ原子や酸素(O)、一酸化酸素(CO)などの原子・分子を吸着させる。これらの吸着状態はすでに調べられており、本研究では昇温脱離法や低エネルギー電子線回折法を用いてその吸着状態を確認する。原子・分子が吸着した表面に、吸着種と基板の間の振動を励起できる THz 光を照射する。その後、THz 光によって誘起された吸着種のダイナミクスを別の超短パルス光による非線形分光測定を用いて観測する。さらに、THz 光によって表面反応(脱離反応や会合反応など)が誘起されるかは脱離種を四重極型質量分析計(QMS)を用いて測定することで探索する。

4. 研究成果

(1) Cs/Pt(111)表面; 第二高調波発生分光による原子核変位の測定

セシウム(Cs)原子が吸着した白金(Pt)表面を最初の対象とした。Pt-Cs 振動(約 2.3 THz)は、表面での第二高調波発生(SHG)を用いることで非常に敏感に測定できることが分かっている。これは Cs 原子と Pt 表面の間の距離の変調に伴い、非線形感受率が変わるためである。そこで、Cs/Pt 系は Cs-Pt 間の距離の変調を SHG 検出により調べることができると考え、Pt-Cs 振動を THz 光により励起し、SHG 検出により Cs 原子の運動を実時間で追跡する実験を行った。しかし、THz 照射により Pt 表面 SHG の強度が 0.3 % (検出可能な最小変化量)程度も変化することができず、Pt-Cs 振動を励起したことによる Cs 原子のふるまいを検出することはできなかった。

また、この実験過程で空気分子から THz 電場誘起第二高調波光が効率的に発光することが分かった。この光を Pt 表面から発生する第二高調波と干渉させると THz 電場の時間波形が得られることも分かった。この現象は当初予想していたものではないが、成果(3)にまとめたような新しい THz 時間波形に利用できると考え、成果(3)で詳細についてまとめる。

(2) O₂/Pt(111)表面、O+CO/Pt(111)表面; THz パルス誘起反応の観測

次に、O₂/Pt(111)表面または CO+O/Pt(111)表面を作製し、そこに THz パルス光を照射することで、O₂分子脱離や CO₂会合脱離が誘起されるか調べた。本研究で準備できた最大電場強度は 183 kV/cm であったが、この強度の THz 電場を Pt 表面上の吸着種に照射しても脱離種を観測することはできなかった。そこで、別の近赤外パルス光によって、O₂分子脱離や CO₂会合反応を誘起しておいて、そこに THz パルス光を照射することで、これらの反応がアシストされるかを検討した。THz 照射の影響は小さいものであり、現状では THz 照射の影響の有無について判断できない

状況である。今後さらなる精緻な実験が必要となる。

(3) 広帯域 THz パルスの時間波形測定方法の開発

研究成果(1)の実験過程で、THz 電場誘起第二高調波(THz field-induced second harmonic; TFISH)光が空気分子から効率的に発生し、金属第二高調波(second harmonic generation; SHG)光と干渉することが分かった。この現象は広帯域 THz パルスを評価する方法としてよく知られている air-metal-coherent-detection (ABCD)の原理とよく似ている。ABCD では、空気分子からの TFISH 光と、電極により空気分子に高電場を印加することで発生させた電場誘起第二高調波(electric field-induced second harmonic; EFISH)光を干渉させる。そのため、空気 TFISH 光と金属 SHG 光の干渉を利用しても、広帯域 THz を評価することができるのではないかと考えた。これを実証したのが図 1 である。図 1(a)は GaP 結晶を用いた電気光学(EO)サンプリング法により評価された広帯域 THz パルスの時間波形である。それをフーリエ変換して得られた周波数スペクトルが図 1(c)の赤線である。EO サンプリング法は、数 THz 領域を評価する手法として最も普及している手法であるが、固体を用いるため固体のフォノン吸収や位相整合条件による制約を避けることができない。図 1(c)の赤線が 7 THz 以上評価できていないのもそれらが理由である。対して、空気 TFISH 光と金属 SHG 光の干渉から評価した THz 光の時間波形が図 1(b)であり、それに対応した周波数スペクトルは図 1(c)の青線である。EO サンプリング法で評価された赤線に比べて、約 20 THz までギャップがなく評価できていることが分かる。同様の原理である ABCD は電極や高電圧電源を必要とすることに比べて、本手法は金属薄膜を準備するだけでよいという非常に簡便な THz 時間波形評価方法になる。そこで、私たちはこの手法を air-metal-coherent-detection (AMCD)と名付けて学術論文として報告した。

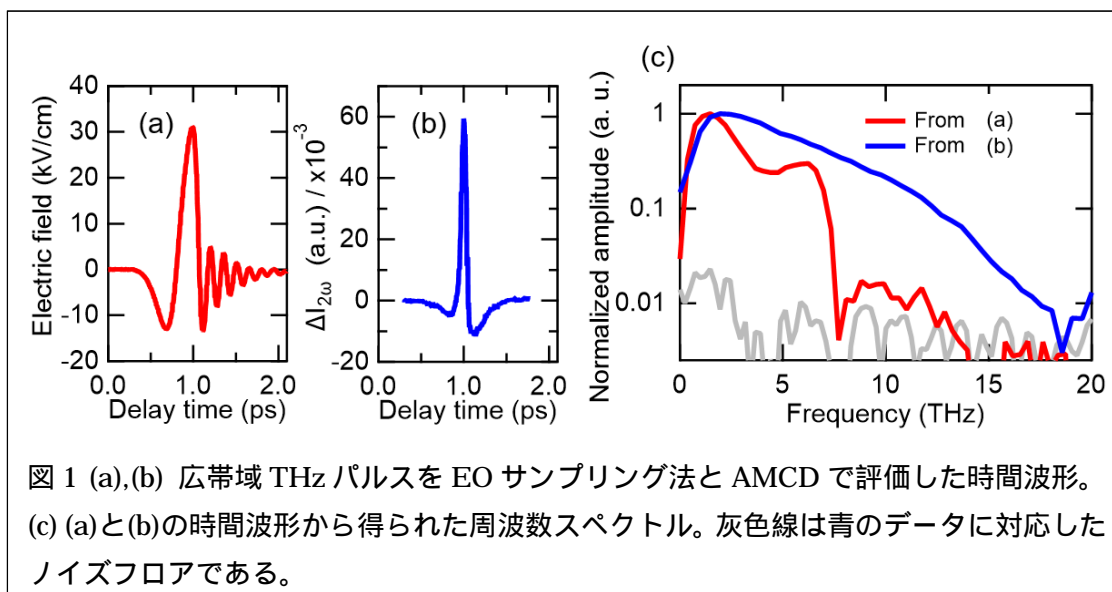


図 1 (a),(b) 広帯域 THz パルスを EO サンプリング法と AMCD で評価した時間波形。
(c) (a)と(b)の時間波形から得られた周波数スペクトル。灰色線は青のデータに対応した
ノイズフロアである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Fumihiko Ozaki, Shunsuke Tanaka, Wataru Osada, Kozo Mukai, Masafumi Horio, Takanori Koitaya, Susumu Yamamoto, Iwao Matsuda, Jun Yoshinobu	4. 巻 593
2. 論文標題 Functionalization of the MoS ₂ basal plane for activation of molecular hydrogen by Pd deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 153313-153320
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2022.153313	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 Shunsuke Tanaka, Yuta Murotani, Shunsuke A. Sato, Tomohiro Fujimoto, Takuya Matsuda, Natsuki Kanda, Ryusuke Matsunaga, Jun Yoshinobu	4. 巻 122
2. 論文標題 Gapless detection of broadband terahertz pulses using a metal surface in air based on field-induced second-harmonic generation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 -
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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shunsuke Tanaka, Tomohiro Fujimoto, Yuta Murotani, Natsuki Kanda, Ryusuke Matsunaga, and Jun Yoshinobu
2. 発表標題 Surface electron dynamics on clean and chemisorbed Pt(111) surfaces studied by terahertz-field-induced second harmonic light
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中駿介, 藤本知宏, 神田夏輝, 松永隆佑, 吉信淳
2. 発表標題 THzパルス光によるPt表面における第二高調波発生の変調
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中駿介, 藤本知宏, 神田夏輝, 松永隆佑, 吉信淳
2. 発表標題 Pt(111)表面におけるTHz光により誘起された第二高調波の観測
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコープ-2020
4. 発表年 2020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
---------	---------