

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18896

研究課題名（和文）高感度非線形ラマン分光法による物理吸着水素分子の極低温量子ダイナミクスの直接観察

研究課題名（英文）Observation of Quantum Dynamics of Physically Adsorbed Hydrogen Molecules by Nonlinear molecular Spectroscopy

研究代表者

杉本 敏樹 (Sugimoto, Toshiki)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授

研究者番号：00630782

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、研究室所有のTi:サファイアレーザーを用いて、非線形振動回転分光測定を行うための光学系の立ち上げを完了した。三次非線形現象により発生させたスーパーコンティニューム光を用いたマルチプレックス方式、及びフェムト秒超短パルスレーザーを用いたインパルス励起方式、及び両者方式をハイブリットさせた方式による非線形分光を検討した。試料の極低温冷却及び吸着分子数の精密制御が可能な非線形分光チャンバーを新たに設計開発すると共に、N₂、O₂分子やH₂、D₂ガス分子などの等核二原子分子に対する振動回転線の高感度測定に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体表面のin-situ観測に由来から広く用いられてきた赤外分光法では等核二原子分子である水素分子を多くの場合検出できず、また、NMRや中性子線散乱・自発ラマン分光では表面1分子層（数密度nmol/cm²程度）以下の微量の吸着水素分子の計測が困難である。特殊な電子共鳴効果やプラズモン電場増強効果を使用すること無しに表面1分子層の吸着系に対する非線形ラマンスペクトルを測定することに成功した。これにより、固体表面吸着分子の量子ダイナミクスの差異を非破壊かつ高感度に非線形ラマン分光で直接観測する新たな方向性を開拓することができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have completed the setup of an optical system for nonlinear ro-vibrational spectroscopy based on a Ti:sapphire laser. We have investigated nonlinear spectroscopy scheme based on (1) supercontinuum light generated by third-order nonlinear phenomena, (2) impulsive excitation using femtosecond ultrashort pulse lasers, and (3) hybridization of the two schemes. Both of the two methods are feasible. A new nonlinear spectroscopy chamber was designed and developed to enable cryogenic cooling of samples and precise control of the number of adsorbed molecules, and highly sensitive measurement of vibrational rotation lines for N₂, O₂, H₂, and D₂ gas molecules was successfully performed.

研究分野：表面界面科学、分光学、分子科学、物理化学

キーワード：固体表面 非線形分光法 量子ダイナミクス 水素分子

1. 研究開始当初の背景

水素分子は核スピン 1/2 を持つ 2 個の陽子(フェルミ粒子)から成り、フェルミ統計性から合成核スピン量子数と回転量子数の偶奇性に対応関係が生じる(図 1)。こうした偶奇性の変化を伴う量子状態間の遷移は気相では禁制であるが、凝集系では遷移許容になることが見出されてきた。これまで、固体水素や液体水素などの均一な凝縮系に関してはバルクに対して適用可能な種々の分光学的手法を用いて水素分子の量子状態の観測がなされ、凝縮相における水素分子の特異な量子状態や超微細相互作用などに起因した量子状態間の遷移ダイナミクスの観測がなされてきた。一方、既存の表面科学的実験手法では物質の表面に不均一に存在する微量の水素分子の量子状態を直接的にその場観測することが極めて困難であるため、物質表面における水素の特異な量子ダイナミクスの全容は未解明であった[E. Ilisca, *Prog. Surf. Sci.* **41**, 217 (1992); K. Fukutani, T. Sugimoto, *Prog. Surf. Sci.* **88**, 279 (2013)]。

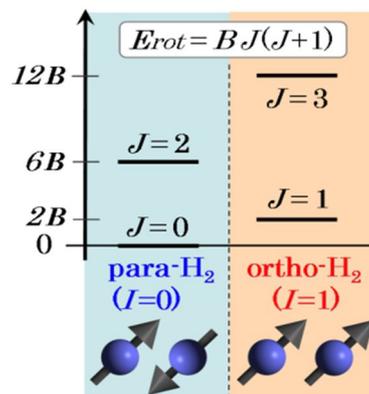


図 1. 同種粒子(フェルミオン)の波動関数の反対称性に起因した合成核スピン量子数と回転量子数の偶奇性の対応関係。

2. 研究の目的

固体表面過程のその場観測に従来から広く用いられてきた赤外分光法では『赤外不活性』な等核二原子分子である水素分子の振動や回転等の量子状態を検出することが一般に困難であり、また、NMR や中性子・通常のラマン分光では『nmol/cm²程度の極微量の表面吸着水素分子』を検出することが困難である。一方、表面界面系の水素の観測が原理的に可能な高分解能電子線エネルギー損失分光法(HREELS)や STM による非弾性トンネル分光法[T. Sugimoto et al., *Phys. Rev. B* **96**, 241409(R) (2017)]ではプローブの電子スピンの水素分子の核スピン状態遷移を誘起してしまう問題や、水素分子を脱離させてしまう(電子線刺激脱離)という計測侵襲性の問題が立ちはだかっていた[K. Fukutani, T. Sugimoto, *Prog. Surf. Sci.* **88**, 279 (2013)]。

本研究は、こうした既存の計測手法の問題点を克服し限界を突破する表面科学研究の新たな方向性の開拓に挑戦するものである。すなわち、(1)赤外不活性な分子自由度に対する感度、(2)nmol/cm²程度の微量表面吸着系に対する感度、(3)計測非侵襲性を兼ね備える非線形分光研究を展開可能とする。これにより、不均一系の水素分子が織りなす特異な量子ダイナミクスを開拓することを目的とする。

3. 研究の方法

測定の対象分子となる水素は等核二原子分子であり、測定には赤外分光は一般に利用できない。また、通常の自発ラマン分光は発生した光の収集効率が悪く、微量の分子測定に適さない。そこで三次非線形過程に立脚した分子分光法に注目した。この手法は、コヒーレント過程に基づくため指向性のあるラマン信号光が発せられ、効率的に検出器に取り込むことができ自発ラマンに対して数桁の感度上昇が見込まれる。一方で、自発ラマンよりも光学系は複雑になり、導入するポンプ光とストークス光の時間的・空間的重なり確保が必要になるとともに、安定で高強度の光源が必要となる。

研究目的を達成するため、等核二原子分子の観測に対して許容な光学的選択則を有する三次非線形分光法を観測手法として採用し、表面吸着系に対して同手法を適用するための新たな光学系の構築を行う(図 2)。更に、ヘリウム希釈冷凍機を用いて基板試料表面を極低温まで冷却可能な超高真空システムを構築し、非線形分光系に組み込む(図 2)。

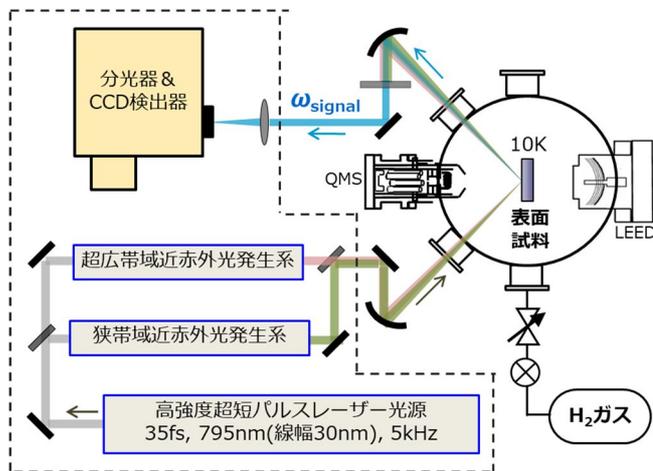


図2. 超高真空極低温表面非線形分光システムの全体図。1例として、795nmの狭帯域 ω_1 光(12580 cm^{-1})と800~1300nmの広帯域 ω_2 光(12500~7690 cm^{-1})により、 $\omega_1-\omega_2=80\sim 4890\text{cm}^{-1}$ の範囲の運動励起をカバーする。

4. 研究成果

光源は795nm中心波長の超短パルスレーザー(Spitfire Ace PA, Spectra-physics 16W, 5kHz)を分岐し適宜減光して使用した。ポンプ光及びプローブ光はパルス時間幅を伸ばすことで帯域を狭め(図3上)、ストークス光は透明媒質を通過させて発生させたスーパーコンティニューム光(図3下)あるいは減光したブロードバンドな基本波を用いた。前者の光の組み合わせによるマルチプレックス方式と超短パルスインパルス方式をそれぞれ使い分け可能な光学系を構築した。

同非線形コヒーレント分光システムを用いて、大気中の N_2 , O_2 分子や H_2 , D_2 ガス分子に対する振動回転線・核スピン状態の測定に成功した。同セットアップにてこれらのガス分子の自発ラマン測定を行ったところ、非線形コヒーレントラマン信号は自発ラマン信号に比して 10^5 倍以上も高感度に検出できている事が確かめられた。

同分光システムを用いて物質基板上の分子系の観測を試みた結果、真空窓材由来の共鳴・非共鳴信号が極めて大きいことが発覚したが、非同軸配置での分光システムに改良することでその問題を克服することができた。その結果、極低温星間ダストを覆う氷の典型的な厚さである10nm程度の薄い結晶氷試料の非線形分光測定感度を達成し、星間ダストのモデル系であるアモルファス氷が100-1000秒のスケールで結晶化相転移する挙動を分光学的に捉えることに成功した。これにより、星間ダスト表面上で100-1000秒の時間スケールで進行することが予想される水素分子の偶奇状態間遷移ダイナミクス[T. Sugimoto et al., *Nature Phys.* 7, 307 (2011)]の*in-situ* CARS計測を展開する準備が整った。

物理吸着分子系に対しては1nm以下の厚さの単一分子層への計測感度を達成することが重要な技術要素課題であるが、基板の電子応答に起因する非共鳴信号が本質的にその妨げとなる。我々は、電子応答と分子の振動・回転応答の時間スケールの違いに着目し、時間領域分光スキームと周波数領域分光スキームの基礎に立ち返り、それぞれ長所を組み合わせながら、1000 cm^{-1} 以下のモードに特化した2-color非線形分光スキーム、及び1000 cm^{-1} 以上のモードに特化した3-color非線形分光スキームシステムの構築に舵を切った。これにより、特殊な電子共鳴効果やプラズモン電場増強効果を一切使用すること無しに、サブナノメートル厚さの表面1分子層の分子吸着系に対する非線形ラマンスペクトルを測定することに成功した[論文投稿中]。これにより、固体表面吸着分子

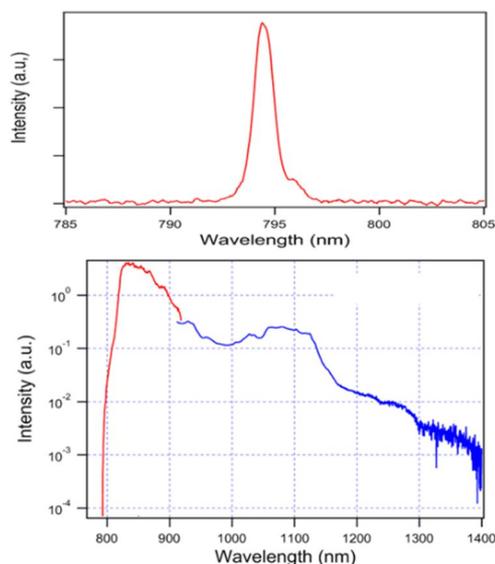


図3.(上)狭帯域ポンプ光及びプローブ光の波長プロファイル(下)発生させたスーパーコンティニューム光の波長分布。

の量子ダイナミクスの差異を非破壊かつ高感度に直接的にその場分光計測する新たな方向性を開拓することができた。現在、試料の極低温冷却及び吸着分子数の精密制御が可能な非線形分光チャンバーの構築も概ね完了し、吸着分子の量子ダイナミクスの観測を粛々とすすめている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 モデル星間氷のレーザー分子分光で拓く星間塵の新奇物性と機能
3. 学会等名 自然科学における階層と全体シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 物質表面吸着水の水素配置・配向特性に迫る和周波発生(SFG)振動分光研究
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshiki Sugimoto
2. 発表標題 Nuclear-spin conversion of molecular hydrogen physisorbed on cryogenic surface
3. 学会等名 Pacifichem 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 固体表面における分子吸着種のコヒーレント非線形分光
3. 学会等名 第13回放射光学会若手研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshiki Sugimoto
2. 発表標題 Elucidation of H-up/H-down Orientation of Water Molecules in Interfacial Hydrogen-Bond Network: Non-Linear Molecular Spectroscopy of Water Adsorbed on Metal Surfaces
3. 学会等名 18th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2022) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市井智章, 櫻井敦教, 杉本敏樹
2. 発表標題 金属表面単分子膜の高感度非線形ラマン分光観測
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野口直樹、櫻井敦教、杉本敏樹
2. 発表標題 線形・非線形分光で迫るアモルファス氷の相転移ダイナミクス
3. 学会等名 第5回日本表面真空学会若手部会研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市井智章, 櫻井敦教, 杉本敏樹
2. 発表標題 コヒーレントラマン分光による金属表面上サブナノメートル分子膜の観測
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野口直樹、櫻井敦教、杉本敏樹
2. 発表標題 線形・非線形振動分光によるアモルファス氷の相転移機構の解明
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 固体表面水分子凝集系の構造物性に迫る非線形振動分光
3. 学会等名 量子科学技術研究開発機構セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉澤龍、市井智章、櫻井敦教、杉本敏樹
2. 発表標題 非線形ラマン分光法を用いた非晶質シリカにおける中距離構造秩序の研究
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春山潤、杉本敏樹、杉野修
2. 発表標題 Pt(111)/表面H ₂ O吸着層の二次非線形感受率の第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鶴岡和幸, 野口直樹, 櫻井敦教, 杉本敬樹
2. 発表標題 単結晶表面上の分子吸着種の非線形ラマン分光観測
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

分子科学研究所・杉本グループ https://sugimoto.ims.ac.jp/ 分子科学研究所・杉本グループ(研究インターンシップ) https://sites.google.com/view/sugimotogroup-internship 物質分子科学・量子計測研究室(杉本G)@分子科学研究所 twitter https://twitter.com/SugimotoGroup
--

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	國貞 雄治 (KUNISADA YUJI) (00591075)	北海道大学・工学研究院・准教授 (10101)	

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
---------	---------