

令和 5 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14596

研究課題名(和文) 振動準位変調によるプロトン伝導特性制御

研究課題名(英文) Control of Proton Conductivity by Vibrational Level Modulation

研究代表者

福島 知宏 (Fukushima, Tomohiro)

北海道大学・理学研究院・講師

研究者番号：50801560

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：共振場に分子を配置することにより、量子光学相互作用である強結合状態が形成する。特に暗条件においても真空場が介在することにより、化学反応ダイナミクスが変調することが提案されている。本研究においては、振動強結合下における水和ダイナミクスの制御に基づくイオン伝導度制御を主眼として研究を行った。共振器中に水を導入し、赤外分光計測を行ったところ、ポラリトン状態に由来するスペクトルが観測され、結合強度が0.1を凌駕する超強結合状態であることを明らかとした。さらにはプロトン伝導や水和ネットワークのダイナミクスが誘起される状態においてイオン伝導度が特に向上することを見出し、イオン伝導制御を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のイオン伝導体の設計においては物質組成の制御などといった合成化学的アプローチに根ざしている。しかしながら本研究で提案する振動強結合を利用した手法においては、共振器の厚さを変調しポラリトン状態を制御することによって、動的にイオンの水和状態さらには伝導度が制御可能であることを見出した。また電極触媒に関しても制御可能であることを見出しており、イオン伝導制御のみならず、電気化学特性制御に広く活用可能な系であると考えている。また共振器構造体は制御が難しいが、赤外領域に光学モードを有する系を利用することで物性制御が可能であることを見出しており、再現良く利用できるシステムの構築も行っている。

研究成果の概要(英文)：Upon placing molecules in a cavity vacuum field, strong coupling states are formed. In particular, it has been proposed that even under dark conditions, the dynamics of chemical reactions can be modulated by intervening vacuum field. In this study, we focus on the control of ionic conductivity based on the control of hydration dynamics under vibrational strong coupling. Infrared spectroscopic measurements of water in the resonator revealed that the spectra originated from the polariton state and that the coupling strength exceeds 0.1, indicating an ultra-strong coupling state. Furthermore, we found that the ionic conductivity is particularly enhanced in the state where proton conduction and hydration network dynamics are induced, and we found ionic conduction control by polariton formation.

研究分野：物理化学

キーワード：振動強結合 水和 イオン伝導 電気化学

1. 研究開始当初の背景

光と物質の間で量子相関が誘起されることによって生じるポラリトン状態は量子光学の分野において基礎的な概念である。このような量子光学は物理分野において原子トラップやレーザー冷却などへと発展されている。近年ではポラリトン状態を形成することによって化学反応変調が生じることが知られつつあり、ポラリトン化学として認識されつつある。特に分子振動と光学モードが結合した際には、触媒効果が生じることなどが知られていた。

一方で電気化学分野においては水の物性が、プロトン共役電子移動や、イオン伝導などにおいて水が関与することが知られている。従来においては電解質のイオン強度制御にしか制御指針がなく、このような水和状態の制御やイオン伝導制御に関しては例がなかった。

2. 研究の目的

本研究においては強結合効果の電気化学応用に向けて、水の物性制御を振動ポラリトンによって達成することを目的とした。これにより多くのエネルギー変換を担い、水の動的特性制御を達成し、水の基礎学理開拓とともに、強結合下での電解システムの構築を目指している。

3. 研究の方法

共振器の作成においては CaF_2 窓板上に、Ti、Au、 SiO_2 を真空蒸着することによって、光学反射特性を有する基板を作成した。基板上に電解質水溶液を数 μL 滴下したうえで、対向基板の間隙に電解質水溶液を挟むことによって、共振器を作成した。共振器中の水の赤外分光計測を行い、ポラリトン状態の形成を確認した上で、電気化学交流インピーダンス計測によって、イオン伝導度及び誘電率の変調を確認した。

4. 研究成果

共振器中での水の強結合状態制御を行った。空気が導入された共振器においては共振器長に応じた光学モードが発生し、共振器が作成されていることが確認された。一方で共振器に水を導入することによって、OH 伸縮振動が存在した 3400 cm^{-1} 近傍において、新たな二準位の形成が確認され、振動ポラリトン状態が形成していることが明らかとなった。観測された真空 Rabi 分裂エネルギーは 760 cm^{-1} 程度であり、振動超強結合状態を示すことが明らかとなった(図 1)。特に共振器長を変化させ、真空場の定在波の次数を 1-5 の範囲で制御したところ、真空 Rabi 分裂エネルギーが一定であったことから、モード体積中の分子数は変化しないという基礎的な知見が得られた。一方で、次数に応じて基準振動の波数が変化しており、水素結合状態の違いが観測された。

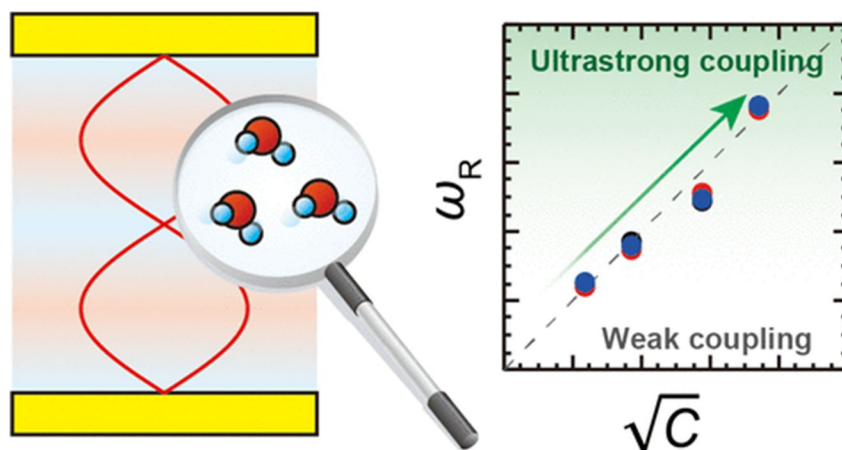


図 1. 共振器を利用した振動超強結合状態の制御

次に超強結合状態における水の電気化学特性に関して検討を行った。特に水を振動超強結合状態としたときにはイオン伝導度が向上するという実験的に見出した(図 2)。プロトン伝導においては最大で 15 倍程度プロトン伝導度が上昇しており、KCl などのイオン伝導においては数倍程度のイオン伝導度の上昇が確認された。プロトン伝導においては Grotthuss 機構に代表されるように水素結合を介したプロトンの拡散および水分子の再配向過程が重要であるとされており、KCl などのイオンに関しては水和イオンの並進拡散に由来する Vehicle 機構がその伝導機構として提案されている。OH 伸縮振動を超強結合させた際には水素結合が変調されていると考えており、そのためプロトンの移動を介する Grotthuss 機構においては劇的なイオン伝導度向上が観測されたのに対して、Vehicle 機構においては動的水和の変化によりイオン伝導度変調が得られたと考えている。また共振器中でのイオン伝導度変調は結合強度に対して指数関数的な振る舞いを示した。

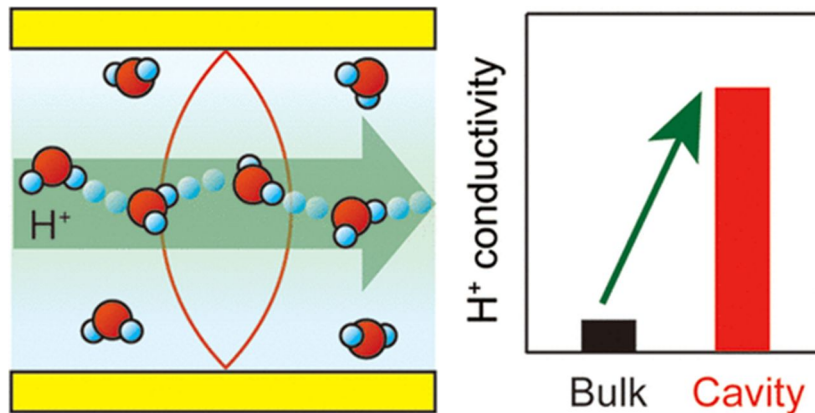


図 2. 共振器を利用した振動超強結合状態の制御

さらには本研究において得られた知見をもとに水和の制御を行えることを見出した。Li イオンなどのイオン半径が小さなイオンにおいては正の水和と呼ばれる強いイオンの水和が観測されるのに対して、Cs イオンのようなイオン半径が大きなイオンの場合には水の水素結合ネットワークを破壊する負の水和が知られている。種々のイオンに関して検討を行ったところ、正の水和の場合にはイオン伝導変動が大きいものに対して、負の水和においてはイオン伝導度の上昇が確認された。さらにはこれらの伝導度変化は動的水和数の変化に依存していることが実験的に示されており、振動強結合による動的水和ネットワークの制御が示唆された。

また共振器構造体にて温度依存性を精密に計測可能なセルを開発し、イオン伝導度の温度依存性についても検討を行った。一般に $\log(\sigma T)$ は絶対温度の逆数に対して線形的な依存性を示すが、非線形な振る舞いが観察された。見かけ上の活性化エネルギーとして検討を行ったところ、負の水和においては活性化エネルギーの現象が確認され、正の水和においては活性化エネルギーの増大が確認され、本系におけるイオン伝導度変化が前指数項であるエントロピーにおける寄与があることが示唆された。本内容に関しては現在検討中であるが、従来のイオン伝導体のメカニズム変革という観点からは振動強結合の与える効果において重要であると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 3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 Fukushima Tomohiro, Yoshimitsu Soushi, Murakoshi Kei	4. 巻 125
2. 論文標題 Vibrational Coupling of Water from Weak to Ultrastrong Coupling Regime via Cavity Mode Tuning	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25832 ~ 25840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07686	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 Fukushima Tomohiro, Hasebe Hidetaka, Murakoshi Kei	4. 巻 50
2. 論文標題 Theoretical Study on Proton Permeation Ability of Modified Single-layer Graphene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1604 ~ 1606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210285	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 Minamimoto Hiro, Zhou Ruifeng, Fukushima Tomohiro, Murakoshi Kei	4. 巻 55
2. 論文標題 Unique Electronic Excitations at Highly Localized Plasmonic Field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 809 ~ 818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.1c00593	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 福島 知宏、村越 敬	4. 巻 91
2. 論文標題 電気化学環境場における強結合現象の設計・制御・応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 675 ~ 678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.91.11_675	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 Zhou Ruifeng, Minamimoto Hiro, Fukushima Tomohiro, Murakoshi Kei	4. 巻 35
2. 論文標題 Raman spectroscopy as a probe for the electronic structure of graphene at electrified interfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 101066 ~ 101066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2022.101066	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 Fukushima Tomohiro, Yoshimitsu Soushi, Murakoshi Kei	4. 巻 144
2. 論文標題 Inherent Promotion of Ionic Conductivity via Collective Vibrational Strong Coupling of Water with the Vacuum Electromagnetic Field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12177 ~ 12183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c02991	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 Fukushima Tomohiro, Ashizawa Daiki, Murakoshi Kei	4. 巻 12
2. 論文標題 Rapid detection of donor-dependent photocatalytic hydrogen evolution by NMR spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 12967 ~ 12970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA01676A	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 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Tomohiro Fukushima, Motohiro Sai, Kei Murakoshi
2. 発表標題 Light-controlled proton conductivity by using metal nanostructure
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomohiro Fukushima, Takaha Komai, Kei Murakoshi
2. 発表標題 Molecular Modification of Graphene Surface for the Controlled Proton Permeation
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomohiro Fukushima, Soushi Yoshimitsu, Kei Murakoshi
2. 発表標題 Vibrational strong coupling of water in various hydration environment
3. 学会等名 International Conferences on Photochemistry 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomohiro Fukushima, Akira Miyachi, Kei Murakoshi
2. 発表標題 Visualization of plasmonic molecular trapping sites through surface-enhanced Raman scattering
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福島知宏、吉光創之、村越敬
2. 発表標題 振動強結合状態における電解質水溶液のイオン伝導特性変調
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 芦澤大輝、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 構造電極による酸素発生触媒特性変調
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉光創之、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 光共振器による電解質水溶液のイオン伝導性制御
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島知宏、吉光創之、村越敬
2. 発表標題 振動強結合状態下における水和イオンの構造とイオン伝導挙動の特異性
3. 学会等名 2022年 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米山伸二、芦澤大輝、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 金属ナノ粒子 / 光酸複合体の調製と光学特性評価
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島知宏、吉光創之、村越敬
2. 発表標題 振動強結合下の水の分光特性評価とイオン伝導度への影響
3. 学会等名 2021年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉光創之、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 電解質水溶液の振動強結合によるイオン伝導度の向上
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芦澤大輝、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 プラスモン誘起水素発生触媒過程の核磁気共鳴観測
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福島知宏、吉光創之、村越敬
2. 発表標題 振動強結合状態の水の電気化学特性評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福島知宏、吉光創之、村越敬
2. 発表標題 共振器マイクロ流路での電解質水溶液の電気化学特性評価
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芦澤大輝、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 構造電極による酸素発生触媒特性変調
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 崔元碩、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 プラスモニクナノ構造によるプロトン伝導能の光制御
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomohiro Fukushima, Takaha Komai, Ruifeng Zhou, Kei Murakoshi
2. 発表標題 Confinement of Hydrogen Nanobubble between Graphene and Au Surface by Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction
3. 学会等名 第61回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芦澤大輝、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 核磁気共鳴分光法による水素発生光触媒過程の解析
3. 学会等名 第36 回ライラックセミナー・第26 回若手研究者交流会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉光創之、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 振動強結合による電解質水溶液のイオン伝導度向上
3. 学会等名 第36 回ライラックセミナー・第26 回若手研究者交流会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芦澤大輝、福島知宏、村越敬
2. 発表標題 核磁気共鳴分光法による水素発生同位体選択制の評価
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021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
---------	---------