

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18550008

研究課題名（和文） 時間分解和周波発生法による氷金属界面の融解ダイナミクス

研究課題名（英文） Dynamics of melting at ice/metal interfaces studied by time-resolved SFG spectroscopy

研究代表者

久保田 純 (KUBOTA JUN)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号 50272711

研究成果の概要：

本研究は時間分解和周波発生分光法を用いて単結晶表面に吸着した分子のピコ秒領域でのエネルギー移動や構造変化のダイナミクスを明らかにするものである。特に水(氷)/金属界面における現象を中心に研究を進めた。2 ピコ秒のパルス幅の和周波発生装置を用いることによってレーザー照射を受けた金属から氷にエネルギーが移動する際、100 ピコ秒程度の時間の間は氷結晶の振動が熱平衡に達してなく振動モードによって温度差をもつことを明らかにした。また、研究対象を金属単結晶から、その表面に形成した酸化物薄膜にも広げ、光触媒として知られる二酸化チタン薄膜の表面での分子の過渡変化も明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,200,000	0	2,200,000
2007 年度	600,000	180,000	780,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	360,000	3,760,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 物理化学 表面・界面

キーワード：表面・界面、超高速分光、和周波発生、氷薄膜、表面振動分光、振動緩和、界面エネルギー移動、単結晶表面

1. 研究開始当初の背景

ピコ秒領域での表面時間分解振動分光は未だに実施例が多くない。特に超高真空下で単結晶表面を用いた表面科学的な手法と和周波発生分光などの短パルスレーザーを組み合わせて研究している研究者は少ない。氷表面の表面化学の研究は金属単結晶表面の小分子の触媒的な反応の研究や半導体表面の化学反応の研究に比べ遅れていて、通常の方法を用いても調べるべきことは多く残されている。氷と固体の界面は電気化学的な電極表面のモデルとして捉えることも

できる場であり見出された結果は、化学反応の根源に関わる物理情報を与えるものである。また、実際の氷表面での化学反応を理解するうえで重要である。特に、大気中の環境汚染物質が雲中の氷結晶上で化学反応することが地球上の汚染物質の循環に寄与していることが近年注目をされてきており、これに対しても重要な知見をあたえるものと期待できる。研究代表者はピコ秒領域での表面時間分解振動分光に以前から取り組んでいて、水/金属界面で複雑なエネルギー移動機構が存在することを示してきた。本課題でそ

それをさらに推進することを考えた。

2. 研究の目的

和周波発生法をプローブとして用いて、超高真空中の金属単結晶表面に製膜した氷薄膜の最外表面もしくは氷/金属界面の超高速ダイナミクスを、ピコ秒ポンパルス照射による時間分解測定から明らかにする。超高真空装置中で調製した金属単結晶試料を基板に用いると、その上に結晶性の優れた氷薄膜を形成できることが知られている。この表面もしくは氷/金属界面に小分子を吸着させ、近赤外ポンパルス照射によって氷を部分融解させ小分子の溶解・拡散・再析出などの現象を観察する。これらのピコ秒領域での挙動から、ピコ秒オーダーでのエネルギー移動のダイナミクスや表面分子の化学反応のダイナミクス（前指数因子や活性化エネルギー）を得る。また、氷表面という反応場でのエネルギー移動に関わる時間的な因子、例えば振動緩和機構やその寿命に関する知見を得る。

3. 研究の方法

研究には既存の和周波発生分光装置と表面分光用超高真空装置を用いた。和周波発生分光装置としては 30 ピコ秒のパルス幅をもつモードロック YAG レーザーを基にしたシステムと 2 ピコ秒のパルス幅のチタンサファイヤレーザーを基にしたシステムを使用した。本課題において真空装置の試料冷却機構を取り入れた。

4. 研究成果

(1) 氷/金属界面のエネルギー移動

氷/金属界面に近赤外のポンパルス照射すると金属の表皮付近においてそのエネルギーは吸収される。このとき、吸収されたエネルギーは数ピコ秒以内で金属のフォノン系に緩和する。また、一酸化炭素のような強く化学吸着した分子は金属との電子的な相互作用によって数ピコ秒以内に金属からエネルギーを受け取ることが知られている。一方、表面に吸着した氷の層の水分子へのエネルギー移動は数百ピコ秒かかることを研究代表者らは予備的な研究で掴んでいた。

より詳細に金属から氷の層の水分子へのエネルギー移動を調べるために 2 ps の時間分解能をもつ和周波発生分光装置を適用した。図 1 と図 2 に D₂O/CO/Pt(111) 界面に 2 ps 幅の波長 800 nm のポンパルス照射したときの氷(D₂O)のスペクトル変化と 2 つのピーク強度の過渡変化を示す。氷の ν_1 モードと ν_3 モードでポンプ光に対する応答時間が大きく異なることが明らかである。これらのモードは同じ水分子のものであり、すなわちこの時間領域内で水分子の振動温度が熱平

衡に達していないことを示すものである。この結果から、金属から氷へエネルギーが伝達される機構を図 3 のように考えた。水分子の

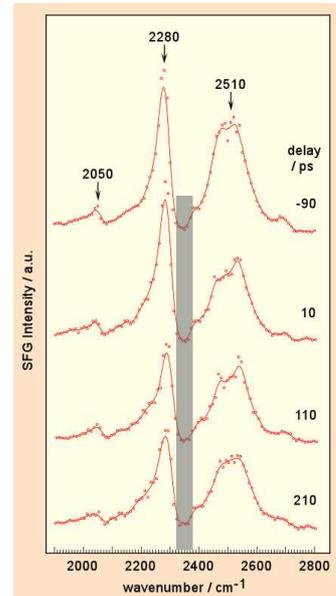


図 1 D₂O/CO/Pt(111)の時間分解和周波発生スペクトル

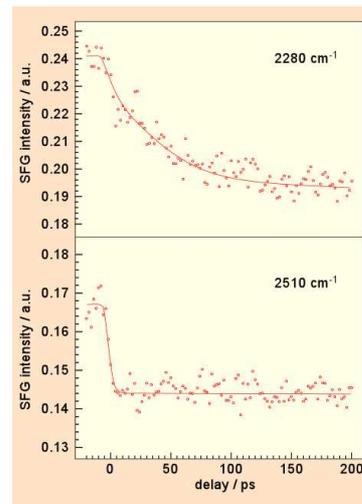


図 2 D₂O/CO/Pt(111)の時間分解和周波信号の過渡変化

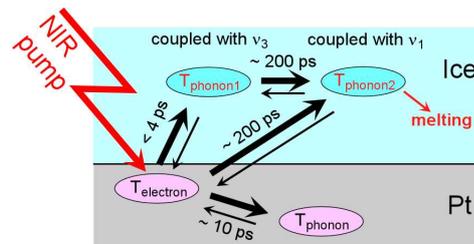


図 3 氷/金属界面のエネルギー移動

和周波信号ピークの強度は、その振動モードとカップリングしている低波数のモード、氷のフォノンモードの熱励起によって弱くなる。氷の₁モードと₃モードは対称性の異なる振動であるためにカップリングしている低波数のモードも異なるものであると推測される。これらの低波数の振動が金属からのエネルギーが移動するのに異なる時定数をもつことが本結果の要因であることが明らかとなった。

(2) 二酸化チタン表面の吸着種

二酸化チタンは熱触媒としてだけでなく近年では光触媒にも幅広く応用され、その表面における吸着種のダイナミクスの理解が期待されている。本課題では水/金属界面のダイナミクスを主に対象とすることを計画し、さらにその界面での小分子の挙動を研究することも視野に含めていた。そこで、白金基板上に二酸化チタンの数原子層の薄膜をつくり、その表面におけるギ酸イオン種の挙動を観察した。本試料は水を吸着させることによって水/固体界面でのギ酸イオン種の挙動を研究することに展開が可能である。

図4に二酸化チタン薄膜上に吸着したギ酸イオン種の時間分解和周波発生スペクトルを示す。白金単結晶基板上の二酸化チタン薄膜上ではギ酸イオン種は2種類の構造をとることが明らかとなった。また、この構造間は近赤外パルスの照射によって変化できることが過渡スペクトルより明らかになった。

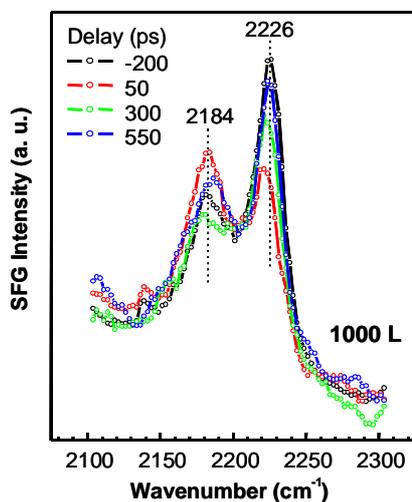


図4 DCOO/TiO₂/Pt(111)の時間分解和周波発生スペクトル

この2つのピーク強度の過渡変化を図5に示す。特に低波数側のピークは複雑な挙動が見られるが、2種類の吸着種の熱平衡と表面の過渡的な温度変化、振動バンドのブロードニングなどをモデル化しシミュレーションすることによって複雑な挙動を与える物理

的な根拠を得た。

時間分解スペクトルと信号強度の過渡変化の詳細な解析により、2つの吸着種は熱的に相互変換が可能な吸着種であることがわかった。従来の分析手法では表面に2種類の分子が存在していても、相互に変換できる種であるか独立して存在しているものなのかを調べるのが困難であったが本手法の適用により容易に知ることができるようになった。

今後、さらに水/固体界面での小分子の挙動に研究を展開する予定である。

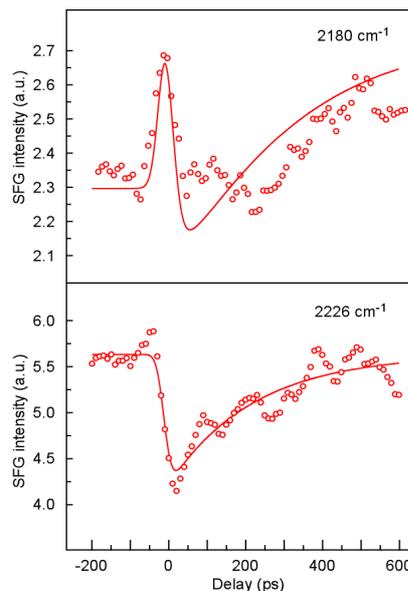


図5 DCOO/TiO₂/Pt(111)の時間分解和周波発生信号の過渡変化。実線はモデル計算によるシミュレーションの結果。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計8件)

Chen J., Kubota J., Wada A., Kondo J.N., Domen K., “Time-Resolved Sum Frequency Generation Reveals Adsorbate Migration between Different Surface Active Sites on Titanium Oxide/Pt(111)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4580–4581 (2009) 査読有

Ohnishi R., Takahashi Y., Takagaki A., Kubota J., Domen K., “Niobium oxides as cathode electrocatalysts for platinum-free polymer electrolyte fuel cells”, *Chem. Lett.* 37, 838-839 (2008) 査読有

Chen J., Kubota J., Wada A., Kondo J.N., Domen K., “Sum frequency generation spectroscopic investigation of TiOx/Pt(111): Surface active sites and reaction paths probed by formate”, *J. Phys. Chem. C*, 112, 12477-12485 (2008) 査読有

T. Hirai, K. Maeda, M. Yoshida, J. Kubota, S.

Ikeda, M. Matsumura, K. Domen, "Origin of Visible Light Absorption in GaN-Rich ($\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x$)(N_{1-x}O_x) Photocatalysts", J. Phys. Chem. C, 111, 18853-18855 (2007) 査読有

Jun Kubota Kazunari Domen, "Study of the dynamics of surface molecules by time-resolved sum-frequency generation spectroscopy", Anal. Bioanal. Chem., 388, 17-27 (2007) 査読有

Jun Kubota Kazunari Domen, "Study of the dynamics of surface molecules by time-resolved sum-frequency generation spectroscopy", Anal. Bioanal. Chem., 388, 17-27 (2007) 査読有

Akira Yamakata, Taro Uchida, Jun Kubota, Masatoshi Osawa, "Laser-Induced Potential Jump at the Electrochemical Interface Probed by Picosecond Time-Resolved Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy.", J. Phys. Chem. B, 110, 6423-6427 (2006) 査読有

Jun Kubota, Koji Kusafuka, Akihide Wada, Kazunari Domen, Satoru S. Kano, "Time-resolved sum-frequency generation spectroscopy of methoxy and deuterated methoxy on Ni(111) using near-infrared laser pulses", J. Phys. Chem. B, 110, 10785-10791 (2006) 査読有

[学会発表](計4件)

久保田純,「表面非線形分光法 SFG を用いたピコ秒ダイナミクスと時間分解 XAFS への期待」, PF 研究会「時間分解 XAFS 研究の動向と展望」, 2008/3/1, (高エネルギー加速器研究機構・つくば市)

Jun Kubota, "Dynamics of surface molecules under the irradiation with NIR pulses probed by time-resolved SFG spectroscopy" 2006/12/5-6, 第三回 SFG シンポジウム(分子研・岡崎市)

Jun Kubota, Jun Chen, Kazunari Domen, "Time-resolved SFG study on formate adsorbed on TiO₂ film on Pt(111)", 2006/10/9-13, ISSP-10, (東大・柏市)

久保田純, 和田昭英, 狩野覚, 堂免一成, 「時間分解 SFG 法による ice/CO/Pt(111) 界面のエネルギー移動過程のダイナミクス」2006/9/20-23 分子構造総合討論会(静岡市)

[図書](計1件)

久保田純(共著:他27名) 丸善、実験化学講座 24 巻 表面・界面、総ページ数 442 頁 (2007)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保田 純(KUBOTA JUN)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 50272711

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし