

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01896

研究課題名(和文) 界面選択的時間分解非線形分光法による電極界面の分子ダイナミクス

研究課題名(英文) Molecular dynamics at electrode interfaces using time-resolved interface-selective nonlinear spectroscopy

研究代表者

二本柳 聡史 (Nihonyanagi, Satoshi)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：30443972

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：電極溶液界面の定常スペクトル測定として、白金電極/電解質水溶液界面における電位に依存した水のヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光測定に成功した。また、可視光として基本波の倍波である400nmを使用することで金薄膜/水界面のHD-VSFG分光測定が可能であることを見出した。時間分解測定としては、まずシリカ/水界面において時間分解HD-VSFG測定を行いシリカ界面に特異的な水のOH伸縮バンドの振動緩和速度を決定した。さらに5kHz、0.4mJで運用可能な光パラメトリック増幅器を構築し、これを励起光源として電極/溶液界面に適用可能な時間分解HD-VSFG分光装置を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学の根幹である電極溶液界面において界面水のHD-VSFG分光測定に成功したことはそれだけでも界面分子科学の進展において極めて重要な一歩である。これをきっかけにして電極触媒能と界面水の配向の関係について今後さらに明確なデータに基づいて明らかとなることが期待できる。さらに、本研究で達成されたシリカ/水界面の時間分解HD-VSFG分光測定および電極界面に適用可能な時間分解HD-VSFG分光装置の構築は電極をはじめとする固液界面の動力学研究におけるブレイクスルーと呼べるもので極めて重要な成果である。これらの知見や方法論を活用して今後界面の動力学研究が飛躍的に進展することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：For steady-state spectral measurements, we succeeded in measuring heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectra of water at a platinum electrode/electrolyte solution interface. In addition, HD-VSFG measurements of water at gold/water interfaces were found to be possible, using 400 nm light as a visible incident light. For time-resolved spectral measurements, we succeeded in determining the vibrational relaxation time of water at silica/aqueous solution interfaces. Furthermore, an optical parametric amplifier was constructed for input pulses of 5 kHz, 0.4 mJ to generate infrared excitation pulses. Using this infrared excitation pulse and electrochemical HD-VSFG spectrometer, a time-resolved electrochemical HD-VSFG spectrometer was successfully constructed.

研究分野：界面分子科学

キーワード：界面水 超高速時間分解測定 電気化学

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年位相敏感な界面選択的非線形分光であるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法および時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法が我々の手によって開発され、気水界面など比較的簡単な界面に適用されてきた。しかし、固液界面への適用は、シリカ/水界面およびアクリル系高分子/水界面の水の定常スペクトル測定、ならびに白金電極アセトニトリル界面に限られており、シリカ/水界面における時間分解測定や電極界面における水の定常スペクトル測定の報告例は皆無であった。

2. 研究の目的

電極界面の分子ダイナミクスを理解することは基礎物理化学のフロンティアであるとともに、二次電池など界面と関わる他の研究分野の更なる発展のためにもその実現が強く求められている。しかしながら、電極/溶液界面に関する分子情報は、その技術的困難のため未だに非常に限られており、特にダイナミクスに関する情報はほとんど皆無である。本研究の目的は、電極/溶液界面の界面選択的時間分解非線形分光測定を実現し、これまでほとんど分かっていない電極/溶液界面の分子ダイナミクスを明らかにすることによって、電極反応をよりよく理解するために必要な知的基盤を創出することである。

3. 研究の方法

二次的非線形分光法の一つである振動和周波発生分光法をベースとして、和周波光の位相を決定するためにヘテロダイン検出を行う。このヘテロダイン検出振動和周波発生分光法をプローブとして用い、これと赤外励起光を組み合わせ、時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光装置を構築する。並行してヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を種々の電極溶液界面に適用して電気化学ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法による電極界面の分子科学研究を進める。そして、電極界面において時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光を実現する。

4. 研究成果

まず、電極溶液界面の定常スペクトル測定として、白金電極/電解質水溶液界面における電位に依存した水のヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD - VSFG) 分光測定に挑戦した。水は赤外領域の吸光係数が大きいため本研究で用いる外部反射配置測定の場合には透過率の大幅な減少があり測定が困難になることが予想された。この問題を回避するために重水で希釈した同位体希釈水 ($\text{H}_2\text{O}:\text{HOD}:\text{D}_2\text{O} = 1 : 8 : 16$) を用いた。これにより OH 伸縮の吸収を 20% に抑制することができ電気化学条件においても測定が可能となった。実際に電解質として Na_2SO_4 を含む HOD 水溶液の HD-VSFG 測定を行い、その⁽²⁾スペクトルの取得に一部成功している。未だ予備データの段階ではあるが、負電位において水素が電極に向けて配向した OH が観測される。Fig.1 に白金/0.02M Na_2SO_4 HOD 溶液界面の“Preliminary”な二次非線形感受率スペクトルの虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) を示す。電極電位は 0.6 V (緑) および 0 V (赤) である。なお、この系の開回路電位は約 0.5V である。この二つのスペクトルはともに 3300-3500 cm^{-1} 付近に負の信号を示す。

この負の信号は界面水の OH 振動バンドである可能性が高い。

しかも、両者を比較すると 0 V のスペクトルの方が 3500 cm^{-1} 付近の負の信号が大きく、OH バンドの電位依存性を反映しているものと考えられる。OH バンドが負であることは水 (HOD) の H (および D) が電極側を向いて配向していることを意味している。したがって、Fig.1 に示す実験結果は、電極電位をより負にすることによって水のダイポールがより電極側を向いて配向したものと理解できる。一方、電極電位を正にしても OH 領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルが正になる様子は今のところ明確に観測されていない。この結果についてはさらにデータを取得して論文化する予定である。

次いで、金薄膜/水溶液界面の定常スペクトル測定を実施した。可視光として基本波(800nm)を用いる既存のテロダイン検出和周波発生分光装置に本研究課題で購入した長さ 20 mm の BBO 結

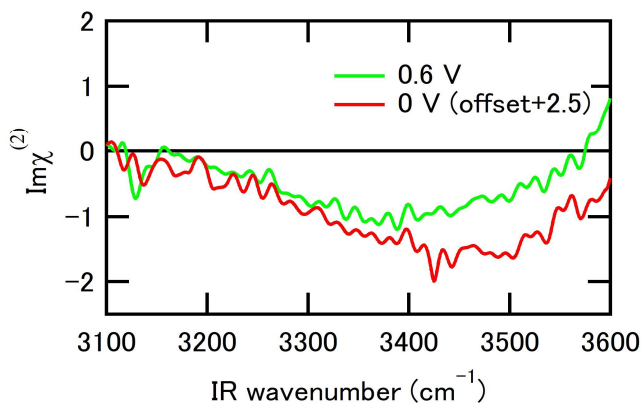


Fig. 1. Preliminary $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of water at the Pt electrode/0.02M Na_2SO_4 HOD- D_2O solution interface. The electrode potential was 0.6 V and 0 V vs. Ag/AgCl. The spectrum at 0 V was offset by +2.5 for comparison.

晶を導入した。これによって広帯域の 800nm パルスから簡便に狭帯域の 400nm パルスが得られる。これを用いて 400nm 励起の差周波発生分光装置を構築した。この装置を用いて金水界面の定常スペクトル測定を行った。なお、この実験では 10nm 程度の金薄膜を用い、内部反射配置で測定を行った。内部反射配置の場合は溶液の吸収による入射光の損失がないためスペクトル測定において有利である。この結果、金/水界面の水の和周波スペクトルを高コントラストで得ることに成功した。金/水界面のヘテロダイン検出和周波発生測定は世界初であり、この方法は金電極/水界面の和周波分光測定に極めて有効であることが分かった。

時間分解測定としては、まず電極界面の時間分解の前段階として、シリカ/水界面のフェムト時間分解スペクトル測定を行い、この測定が実現可能であることを確認した。さらに実験を重ねて、種々の pH とイオン強度でシリカ/水界面の時間分解測定を行い、pH 2、10 mM の条件で電気二重層の水よりもわずかに遅い緩和（約 0.3 ps）が検出された。この様な埋もれた固液界面の位相を制御した時間分解測定は世界で初めての成功例である。この結果について解析を進めて論文化する予定である。

電極の時間分解測定としては、まず当初から使用している Ti:S レーザーベースの装置を用いてアセトニトリル溶液/白金電極界面のポンププローブ型時間分解測定を実施したが、当該装置の励起レーザーの経年劣化により十分な出力が得られなかった。このため、別テーマに使用している Yb レーザーベースの装置を使用して研究を継続した。まず 1030 nm、5 kHz、0.4 mJ の入力パルスで運用可能な光パラメトリック増幅器を構築し、安定な赤外励起光を構築した。これをヘテロダイン検出和周波発生分光と組み合わせて、高繰り返し高エネルギー赤外励起時間分解ヘテロダイン検出和周波発生分光装置を構築した。この装置を用いて空気露出界面および電極界面における 3 次非線形応答に基づくテスト測定に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8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 3件）

1. 著者名 Singh Prashant Chandra, Ahmed Mohammed, Nihonyanagi Satoshi, Yamaguchi Shoichi, Tahara Tahei	4. 巻 126
2. 論文標題 DNA-Induced Reorganization of Water at Model Membrane Interfaces Investigated by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 840 ~ 846
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c08581	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 Ahmed Mohammed, Nihonyanagi Satoshi, Tahara Tahei	4. 巻 156
2. 論文標題 Ultrafast vibrational dynamics of the free OD at the air/water interface: Negligible isotopic dilution effect but large isotope substitution effect	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 224701/1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0085320	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 Kusaka Ryoji, Nihonyanagi Satoshi, Tahara Tahei	4. 巻 13
2. 論文標題 The photochemical reaction of phenol becomes ultrafast at the air/water interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 306 ~ 311
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41557-020-00619-5	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21件（うち招待講演 11件/うち国際学会 9件）

1. 発表者名 二本柳聡史
2. 発表標題 モデル生体膜/水界面の超高速水素結合揺らぎの直接計測と固液界面拡張への展望
3. 学会等名 揺らぎ界面研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Toward Elucidation of Electrochemical Processes using Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation
3. 学会等名 The 9th SFG workshop 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Woongmo Sung, Satoshi Nihonyanagi, Tahei Tahara
2. 発表標題 Ultrafast spectral diffusion of hydrogen-bonded OH stretch at the air/ neat water interface investigated by state-of-art interferometric 2D HD-VSFG spectroscopy
3. 学会等名 The 9th SFG workshop 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Molecular-Level Elucidation of Buried Solid/Liquid Interfaces Studied by Heterodyne-detected Vibrational Sum Frequency Generation
3. 学会等名 Structure and Dynamics of Chemical and Biomolecular Systems (SDCBS23) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Frontier of interface science by means of interface-selective nonlinear spectroscopy
3. 学会等名 Department Seminar, Indian Institute of Technology Bombay (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Frontier of interface science by means of interface-selective nonlinear spectroscopy
3. 学会等名 Department Seminar, Indian Institute of Technology Ropar (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Molecular-Level Elucidation of Buried Solid/Liquid Interfaces by the Use of Heterodyne-detected Vibrational Sum Frequency Generation
3. 学会等名 International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木下絵里加、二本柳聡史、田原太平
2. 発表標題 空気/水界面のOH伸縮の振動緩和過程の解明
3. 学会等名 新領域開拓課題「一分子の科学」秋合宿
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 二本柳聡史
2. 発表標題 その場ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発と電極/溶液界面への応用
3. 学会等名 新領域開拓課題「一分子の科学」秋合宿
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Woongmo Sung, Subhadip Roy, 二本柳聡史、田原太平
2. 発表標題 Ultrafast structural fluctuation of the hydrogen bonding network at the air/isotopically diluted water interface observed by interferometric 2D HD-VSFG spectroscopy
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Woongmo Sung, Ken-ichi Inoue, Satoshi Nihonyanagi, Tahei Tahara
2. 発表標題 Unified picture of vibrational relaxation of OH stretch at the air/water interface
3. 学会等名 The 8th Asian Spectroscopy Conference 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Development of in situ reference method for heterodyne-detected vibrational sum frequency generation and its application to electrode/electrolyte solution interfaces
3. 学会等名 The 8th Asian Spectroscopy Conference 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Feng Wei, Shu-hei Urashima, Satoshi Nihonyanagi, Tahei Tahara
2. 発表標題 Elucidation of electric double layer structure at the silica/water interface using HD-VSFG spectroscopy
3. 学会等名 The 33rd Chinese Chemistry Society Congress (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Woongmo Sung, Satoshi Nihonyanagi, Tahei Tahara
2. 発表標題 Development of interferometric 2D heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation spectroscopy applicable to the air/water interface
3. 学会等名 Time-Resolved Vibrational Spectroscopy 2023 (TRVS2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 二本柳聡史
2. 発表標題 和周波分光の現状と機能性界面研究への展望
3. 学会等名 第60回日本伝熱シンポジウム(基調講演)(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Heterodyne-detected VSFG measurements at Electrode/Electrolyte Solution Interfaces
3. 学会等名 Group seminar Max Planck Institute for Polymer Research in the department of M. Bonn (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 二本柳聡史、田原太平
2. 発表標題 その場参照法を用いた電極/電解液界面における水の振動和周波発生分光測定
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 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Studies of buried material interfaces using heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy
3. 学会等名 2022 RIKEN-NCHU Joint symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Nihonyanagi
2. 発表標題 Fundamentals of Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation and Its Extension to Solid/Liquid Interfaces
3. 学会等名 GMSI seminar at Univ. of Tokyo, School of Engineering (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 二本柳聡史
2. 発表標題 新しい非線形分光法による電極反応機構解明への挑戦
3. 学会等名 RIKEN-RAP and QST-KPSI Joint Seminar (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 二本柳聡史、万代俊彦、田原太平
2. 発表標題 界面選択的非線形分光法によるモデルMg電池界面のその場観測
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

界面非線形分光グループ
<https://spectroscopy.riken.jp/group02>
界面非線形分光グループ
<https://spectroscopy.riken.jp/group02>

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