

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18202

研究課題名（和文）生成物検出によるレアイベント分光法の開拓

研究課題名（英文）Development of rare-event spectroscopy by product detection

研究代表者

渡邊 一也（Watanabe, Kazuya）

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：30300718

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 20,000,000円

研究成果の概要（和文）：金属表面に吸着した1層以下の吸着量の分子について、その分子配向を決定できる計測システムを開拓した。これを用いて、白金微斜面におけるステップサイトにおける水分子の配向、酸素原子との反応を明らかにし、ステップサイトの微視的状態が、表面全体の吸着水の配向を支配することを見出した。さらに、有機超薄膜の励起子揺らぎ計測を可能にする温度可変二次元電子分光システムを構築し、ルブレン薄膜のスペクトル拡散挙動の温度依存性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体表面での化学反応は、電気化学や不均一触媒反応の素過程として非常に重要だが、その微視的な機構については未だ不明な点が多い。複雑な反応機構を理解するためには、実験的に界面での反応素過程を追跡する新規実験手法の開拓が必要である。本研究の成果は、既存の計測手法では不可能であった微量な吸着種の構造やダイナミクスの計測を可能にするものであり、界面での重要な反応機構の理解をもたらす礎となるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：We have developed a sum-frequency generation spectroscopy with a phase-sensitive detection utilizing a balanced-detection scheme combined with an ultra-high vacuum chamber, capable of determining the absolute orientation of a sub-monolayer adsorbate on a metal surface. By using this, water orientations and reactions with oxygen atoms at the step sites on stepped platinum single-crystal surfaces have been studied. We found that the step conditions determine the water orientations over entire surfaces. We further developed a temperature-controlled two-dimensional electronic spectroscopy combined with an ultrahigh vacuum system, which enables us to study exciton-energy fluctuations in ultrathin organic films. We studied the temperature dependence of the spectral diffusion in rubrene thin films by using this system.

研究分野：物理化学

キーワード：表面分光 和周波発生振動分光 二次元電子分光 白金 水

## 1. 研究開始当初の背景

反応機構を探ることを目的とした分光計測は、赤外振動分光や磁気共鳴分光等、数多く知られるが、その多くが電磁波などの外部摂動に対する物質の応答関数を計測するため、系のアンサンプル平均の情報を取得することになる。ところが、ほとんどの化学反応は熱活性化過程であり、その遷移状態の実現確率は著しく小さい。したがって、アンサンプル平均の信号中に占める遷移状態の寄与は検出不可能なほど小さいものとなる。この状況を打開するためには、反応などのイベントが起きる領域に検出対象を限定して、できるだけ高感度の計測手法を開拓する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、特に電極反応などの固液界面を念頭に、界面敏感な既存手法の感度をさらに向上させることで、界面特有の現象の高感度計測を可能にする新規手法の開拓を目指した。具体的には以下の2点に焦点を絞り研究を遂行した。

### (1) 超高真空下における金属表面での界面敏感振動分光法の先鋭化

研究代表者が実績を有する、超高真空下における位相敏感検出和周波発生振動分光法をさらに高感度化し、1層以下の吸着量の分子種の検出が可能なレベルまで計測感度を向上する。また、超高真空下では、現状低温下における氷の振動分光のみが可能であるが、これを比較的高い圧力領域での計測が可能な新しいシステムに拡張し、室温付近の疑似液体/固体界面の計測が可能なシステムを構築する。

### (2) 有機超薄膜における多次元電子分光法の開拓

分子集合体の励起子エネルギー揺動を時間領域で直接検出可能な手法として、二次元電子分光法が知られているが、これまでその計測対象は主に溶液中の分子種に限られてきた。ここでは、超高真空中に作製した高品質な有機超薄膜を対象として、広い温度範囲で薄膜の励起子エネルギー揺動を観測可能な計測システムを構築することを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 超高真空下における金属表面での界面敏感振動分光法の先鋭化

図1に本研究で構築した超高真空下位相敏感検出和周波発生振動分光の模式図を示す。光源にはチタンサファイアレーザーの再生増幅器を用い、150 fs の時間幅をもつその出力を2つに分け、一方をパラメトリック増幅器による波長変換と差周波発生により分子振動に共鳴した中赤外光パルスに変換し、もう一方を狭帯域化した 800 nm のピコ秒パルスとした。両者は同軸で超高真空チャンパーに入射され、チャンパー内に配置した軸外し放物面鏡により試料単結晶表面に集光される。チャンパー入射前の光路中には、局部発振光を発生する石英板と、局部発振光と試料からの和周波信号の相対位相を変調するためのフッ化バリウムプリズムを配置した。位相敏感検出(ヘテロダイン検出)には以下に述べるバランス検出の方式を採用して、高感度化を図った。試料から発生した和周波信号と局部発振光

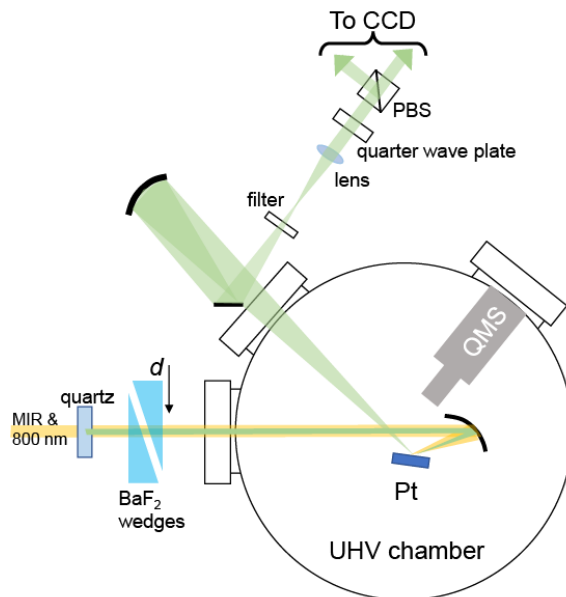


図1 バランス検出位相敏感和周波発生振動分光システムの模式図

は同軸でチャンパーから出射し、円偏光に変換されたのち、互いに直交する2つの直線偏光に分割される。あらかじめ局部発振器の和周波光と試料表面からの和周波光の偏光方向が直交するようにしておき、検出側の偏光ビームスプリッターの2つの出力において、そこに含まれる干渉光の位相が互いにずれる条件に設定する。これらの2つの光のスペクトルを2次元 CCD により同時計測することで、レーザー強度のふらつきの影響をできる限り抑えて、ヘテロダイン検出信号を抽出することが可能になり、後述するように1分子層以下の振動スペクトル検出が可能となった。

図2は室温付近の固体/疑似液体界面の振動分光を行うために、別途構築した真空装置の外観図である。幅広い圧力領域で使用可能なクリスタルゲージを用いて真空度をモニターし、ターボ分子ポンプとの間のゲートバルブを閉じて水蒸気を圧力制御しながら導入することで、100 Pa程度の圧力までの水蒸気圧を達成できる。超高真空下で白金基板表面を清浄化し、その状態に上記の比較的高い圧力の水蒸気を曝露した条件で、位相敏感和周波発生分光を計測可能なシステムを構築した。図2の手前側の入射窓から緑矢印のように、中赤外パルスと800 nmの狭帯域パルスを入射して、チェンバー中の試料に集光し、その反射方向に発生する和周波信号を図2の左側の射出窓から検出する(左側の緑矢印)。位相敏感計測用の石英板および位相変調素子を入射側の光路に挿入することで、位相敏感計測を行うことができる。

#### (2)有機超薄膜における多次元電子分光法の開拓

図2に本研究で構築した温度可変二次元電子分光システムの外観図を示す。フェムト秒非同軸パラメトリック増幅器の出力(1 kHz, 30 fs)を、液晶変調素子を用いて相対位相制御可能なパルス対に変換し、時間遅延をかけたプローブ光とともに超高真空チェンバーに入射する(図2右端の緑矢印)。真空槽内では、本補助金で購入した循環型ヘリウムクライオスタット(約20 Kまで冷却可能)の先端にとりつけた金属単結晶試料が配置されており、レーザー光はその表面に集光される。反射された光は図2手前側の窓から射出し(左端緑矢印)、マルチチャンネルCCDアレイによりそのスペクトルが検出される。励起光であるパルス対の繰り返し周期はチョッパーにより500 Hzに変調され、励起光ON-OFFの条件のプローブ光スペクトルを順次取得し信号処理することで、高感度計測を可能にした。

#### 4. 研究成果

##### (1)白金微斜面に吸着した水分子の配向決定

図4に図1のシステムを用いて得られたPt(533)表面に吸着した水の非線形感受率の虚部( $Im\chi^{(2)}$ )スペクトルを示す。図の振動数範囲は水のOH伸縮振動領域に対応しており、観測された信号は、水分子同士の水素結合あるいは水と白金基板との間の相互作用により赤方シフトした信号を表す。Pt(533)面は原子レベルのステップ構造を周期的に有する面で、そのステップサイトでの水の振る舞いを理解することは、電極反応における活性サイトの微視的役割を理解する上で重要である。図3のスペクトルは、水分子がステップに優先的に吸着する0.1 ML(MLはmonolayerの略)の被覆率において、負の信号を与えることを示している。ここで、 $Im\chi^{(2)}$ 信号は、水分子のOH基が基板側かあるいは真空側を向いているかに応じてその符号を変えることがわかっており、負の信号は、ステップサイトにおいて水分子がそのOH基を基板側に向けて吸着していることを示している。金属表面と水分子の相互作用は表面科学的手法を用いて長い間研究されてきた歴史を持つが、吸着第一層水におけるプロトンの配向を決定することは非常に難しく、これまで決定的な実験がなかった。これは、X線回折や走査トンネル顕微鏡など、ほと

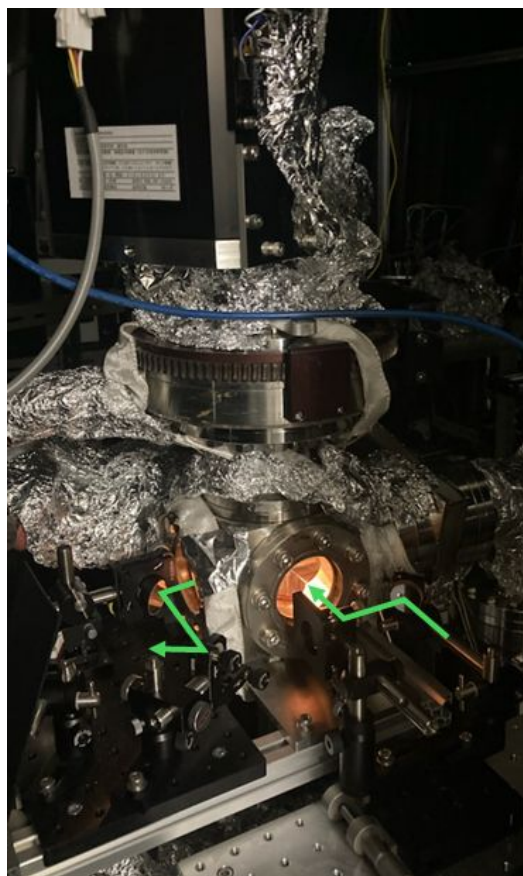


図2 雰囲気制御下和周波発生振動分光測定システムの外観図。

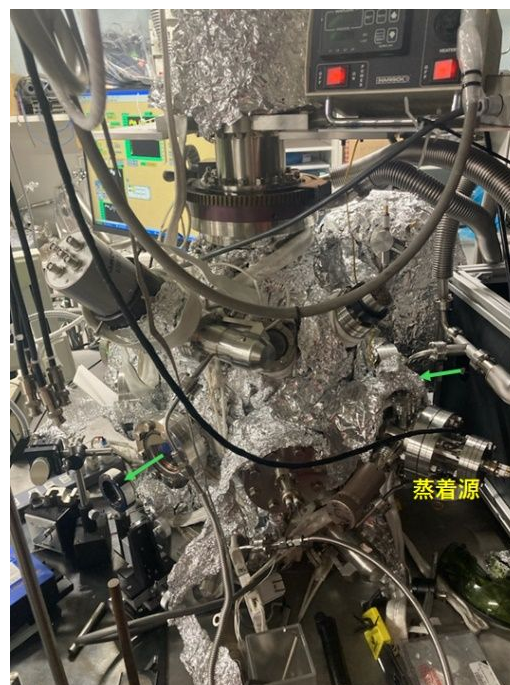


図3 温度可変二次元電子分光システムの外観図。



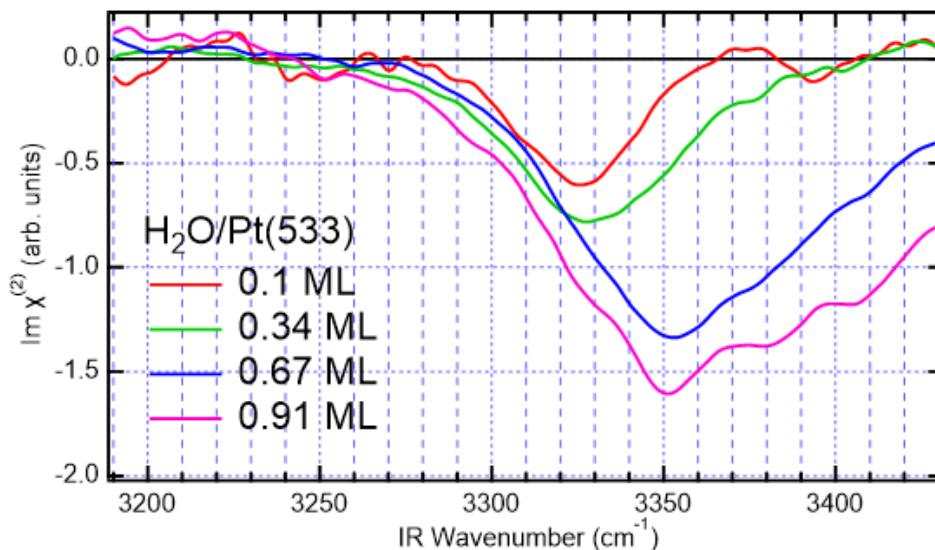


図4 白金(533)面に吸着した水の  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトル．水の被覆率は図中に示した．

ほどの表面敏感な構造決定手法は、物質中の電子密度分布に敏感な手法であるが、プロトンは化学結合形成により容易にその相手の電子を一部あるいは全部失ってしまうため、電子密度分布からプロトン配置を推定することが容易でないからである．本研究では、位相敏感和周波発生振動分光を用いることで、原子核の運動に敏感な振動スペクトルからその吸着状態についての情報を取得し、非線形感受率の虚部符号から絶対配向を決定することが可能であることを示した．従来の手法では困難であった超高真空下の界面の1分子層以下の分子種の絶対配向が決定されたことの意義は大きい．

さらに本研究では、白金の面方位を変えた場合の水の挙動にも着目し、主に以下の成果を得ている．

- ・Pt(553)とPt(533)の比較により、前者では後者よりもOH伸縮振動数がより低く、ステップサイトにおける水と白金基板との相互作用がステップサイトの基板原子のわずかな配置の違いに依存して大きく異なることを見出した．

- ・Pt(553)において、水分子と重水の吸着挙動を比較したところその  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルの被覆率依存性に大きな同位体依存性が観測された．

- ・Pt(553)において、ステップサイトにあらかじめ酸素原子を吸着させておき、そのあとに水分

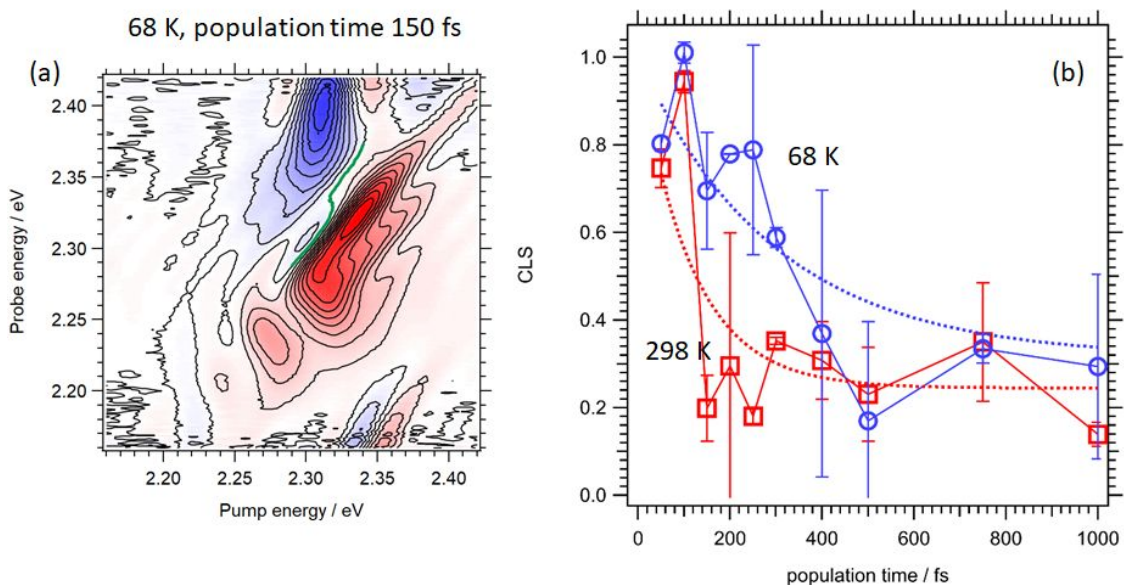


図5 超高真空下で作製したルブレン薄膜の(a)二次元電子スペクトル(赤:基底状態のブリーチ,青:励起状態吸収) (b)二次元スペクトルから抽出した Center line slope の population time 依存性.(赤)試料温度 298 K, (青)試料温度 68 K.

子を曝露すると、ステップにおいて水の解離反応が自発的に起こり、生成した水酸基に帰属される振動スペクトルが観測された。

・Pt(553)において、ステップにあらかじめ酸素を吸着させた場合と、酸素のない清浄面の場合とで、あとから吸着させた水分子のテラス部分における配向に大きな違いが生じることが分かった。これは、ステップサイトの化学修飾が界面全体の水分子の配向を制御することを示している。電極反応において、界面の水分子の配向は界面局所電場強度を左右する大きな要因であり、その配向が微視的にどのような機構で決定されるかという問題は重要である。本研究はその点について、ステップサイトがどのような役割を果たしているかを初めて明らかにした。

## (2) ルブレイン薄膜における励起子スペクトル拡散の温度依存性

図3に示したシステムを用いて取得した、超高真空下で作製したルブレイン分子薄膜の最低励起一重項状態の二次元電子分光スペクトルを図5に示す。これまでに我々は、テトラセンおよびペリレン誘導体分子(PTCDI)の薄膜について、それらの励起子スペクトル拡散の温度依存性を調べ、線形な振電結合の範囲内では説明できない、昇温によるスペクトル拡散速度の加速現象を見出してきた。今回測定したルブレインにおいては、図5(b)に示すように、若干のスペクトル拡散速度の昇温による加速が観測されたが、その程度は、上述の既報の2例よりも抑制されていると考えられる。ルブレインは、テトラセン骨格からフェニル基が張り出しているために、隣接分子間においてテトラセン骨格間の電子系相互作用が小さく、励起子結合が小さい。従って、ここで見いだされたスペクトル拡散速度の温度依存性の抑制は、当該温度依存性が、もともとの薄膜内における励起子結合の強さに依存していることを示唆するものである。

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 Nagatsuka Naoki, Kamibashira Shota, Shibata Noboru, Koitaya Takanori, Watanabe Kazuya	4. 巻 127
2. 論文標題 Hydroxyl Formation on Pt(553)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8104 ~ 8112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02010	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 Nagatsuka Naoki, Shibata Noboru, Muratani Toya, Watanabe Kazuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Proton Configuration in Water Chain on Pt(533)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7660 ~ 7666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c01378	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15件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Water Adsorption and Reactions on Stepped Pt Surfaces
3. 学会等名 19th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長塚 直樹, 柴田 昂, 神柱尚汰, 小坂谷 貴典, 渡邊 一也
2. 発表標題 ヘテロダイン検出と周波発生振動分光によるPt微斜面に形成される氷薄膜のプロトン配向
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 渡邊 一也, 吉田 龍矢, 長塚 直樹, 小板谷 貴典
2. 発表標題 有機超薄膜における励起子スペクトル拡散の温度依存性
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 大槻 琢巳, 長塚 直樹, 柴田 昂, 小板谷 貴典, 渡邊 一也
2. 発表標題 Pt微斜面に形成される氷薄膜の分子配向における同位体効果
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 Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Water Adsorption on Stepped Pt Surfaces
3. 学会等名 The 9th SFG workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大槻 琢巳, 長塚 直樹, 柴田 昂, 小板谷 貴典, 渡邊 一也
2. 発表標題 Isotope effects on molecular orientations of water on Pt vicinal surfaces
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木下 絵里加, 土屋 維智彦, 長塚 直樹, 渡邊 一也
2. 発表標題 Pt(533)面に吸着した水の水素原子曝露による反応
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 Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Ultrafast Spectral Diffusion of Excitons in Molecular Thin Films
3. 学会等名 Asian Conference on Ultrafast Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柴田昂・長塚直樹・渡邊一也
2. 発表標題 ヘテロダイン和周波発生振動分光によるPt(553)表面における水分子の構造
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 木下 絵里加, 土屋 維智彦, 長塚 直樹, 渡邊 一也
2. 発表標題 ヘテロダイン検出和周波発生振動分光によるPt(533)表面における水素と水の共吸着による反応
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 長塚直樹, 村谷 統哉, 柴田 昂, 土屋 維智彦, 渡邊 一也
2. 発表標題 Pt(533)面における水分子の吸着構造
3. 学会等名 第102日本化学会春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長塚直樹, 村谷 統哉, 柴田 昂, 渡邊一也
2. 発表標題 ヘテロダイン検出和周波発生振動分光によるPt(533)表面における水分子一次元鎖の構造
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長塚直樹, 村谷 統哉, 柴田 昂, 渡邊一也
2. 発表標題 ヘテロダイン検出和周波発生振動分光によるPt(533)表面上氷薄膜の界面構造
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋 維智彦, 長塚直樹, 渡邊一也
2. 発表標題 Pt(533)表面の水の吸着構造における水素共吸着効果
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長塚直樹, 村谷 統哉, 柴田 昂, 渡邊一也
2. 発表標題 ヘテロダイン検出和周波発生振動分光によるPt(533)表面における水分子の吸着構造
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〕

-

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	奥山 弘  (Okuyama Hiroshi)  (60312253)	京都大学・理学研究科・准教授    (14301)	

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