

新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による
革新的反応技術の創出
2020年度採択研究代表者

2021年度 年次報告書

吉信 淳

東京大学 物性研究所
副所長・教授

時空間で精密制御した輻射場による表面反応プロセス

§ 1. 研究成果の概要

東京大学・吉信グループでは、2021 年度後期に超短パルス再生増幅器 (Ti サファイア; 800nm) と波長変換器としてツインの光パラメトリック増幅器 (OPA) を導入し、広帯域 THz パルス光源と狭帯域 THz 光源の開発を開始した。800nm 光の一部を 400nm に変換し、お互いの偏光とタイミングを揃えて空気中で絞り込み、プラズマ生成することにより、広帯域 THz パルスを発生する光源を構築した。800nm と 400nm の位相関係を調整することで、正負非対称電場の広帯域 THz パルスを生成できた。一方、ツイン OPA により 800nm 光を 2 つの近赤外光に変換し、これらから差周波発生により狭帯域 THz パルスを発生する光源を構築中である。これらの THz パルスにより駆動する表面プロセスとして、モデル触媒表面における二酸化炭素の吸着・脱離と水素化、ホルメート種の水素化の研究を行った。実験と並行して、輻射場中の分子動力学シミュレーションを行うための多次元ポテンシャルエネルギー面の構築を進めている。ファンデルワールス力を含めた DFT 計算により、Pt(111) 表面における $\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ について反応経路エネルギーダイアグラムの作製と分子動力学計算を行ない、そのトラジェクトリーから構造とエネルギーに関する約 9 万件のデータベースを構築した。

京都大学・渡邊グループでは、深紫外プラズモン共鳴探索測定システムを構築し、超高真空下でグラフェン基板上へのインジウム蒸着による深紫外プラズモン応答の観測に成功した。また、グラフェン基板上への銀蒸着により紫外域に銀クラスターの局在プラズモンに起因する巨大光学応答が生じることを見出し、 C_{60} を共吸着することで強結合状態が生成することを明らかにした。走査トンネル顕微鏡を用いた構造観察により、Rh(111) 表面に作製したグラフェンに対して銀蒸着するとナノクラスターが形成されることを確認し、その構造が蒸着時の試料温度に強く依存することがわかった。Ir(111) 表面に作製したグラフェンに対しても同様に銀蒸着と観察を行った。Rh と Ir でグラフェンの凹凸高さが異なるため、形成される銀の構造も影響を受けることがわかった。並行して理論計算を用いて深紫外局在プラズモンとメタンや水分子との強結合形成条件の探索を行った。

§ 2. 研究実施体制

(1) 東京大学グループ

- ① 研究代表者: 吉信 淳 (東京大学物性研究所 教授)
- ② 研究項目
 - ・狭帯域 THz パルス光源の開発と低エネルギー振動励起による表面反応の駆動
 - ・広帯域 THz パルス光源の開発とポテンシャル変調した表面反応の駆動
 - ・ポラリトン形成構造をもつモデル触媒における THz 駆動表面プロセス

(2) 京都大学グループ

- ① 主たる共同研究者: 渡邊 一也 (京都大学大学院理学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・深紫外プラズモン発現金属薄膜作製
 - ・レア・イベント観測時空間分割計測手法の確立
 - ・深紫外プラズモンによる反応場構築

【代表的な原著論文情報】

1. Y. Wong, Y. H. Choi, S. Tanaka, H. Yoshioka, K. Mukai, H. H. Halim, A. R. Mohamed, K. Inagaki, Y. Hamamoto, I. Hamada, J. Yoshinobu and Y. Morikawa, "Adsorption of CO₂ on Terrace, Step, and Defect Sites on Pt Surfaces: A Combined TPD, XPS, and DFT Study", J. Phys. Chem. C, 125, 23657 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05228>
2. N. Kanda, Y. Murotani, T. Matsuda, M. Goyal, S. Salmani-Rezaie, J. Yoshinobu, S. Stemmer and R. Matsunaga "Tracking Ultrafast Change of Multiterahertz Broadband Response Functions in a Photoexcited Dirac Semimetal Cd₃As₂ Thin Film", Nano Lett., 22, 2358 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04890>
3. Tatsuya Yoshida and Kazuya Watanabe, "Spectral Diffusion of Excitons in 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic-diimide (PTCDI) Thin Films", J. Phys. Chem. B, 125, 9350–9356 (2021).
4. Shunsuke Tanaka, Tatsuya Yoshida, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto, Tomokazu Yasuike, Dino Novko, Marin Petrovic, Marko Kralj, "Ultrafast Plasmonic Response Ensured by Atomic Scale Confinement", ACS photonics, 9, 837–845 (2022).