

**最も先進的な計測と理論の協奏による革新的界面研究の推進**

**Exploring Interface Science by Concerted Use of  
Advanced Spectroscopy and Theory**

課題番号：18H05265

**田原 太平** (TAHARA, TAHEI)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員



研究の概要（4行以内）

最も先進的な計測と理論を駆使して、① 液体界面の超高速振動ダイナミクスの解明、② 液体界面構造と界面分子の反応性の解明、③ 埋もれた界面への展開と現実界面の基礎分子過程の解明、の3つの課題を中心に、液体界面における基礎現象から応用に近い複雑現象までの静的・動的分子過程を観測・解析してその機構を明らかにする革新的な界面研究を実現する。

研究分野：物理化学

キーワード：界面、非線形分光、超高速分光、分子動力学計算、分子科学

1. 研究開始当初の背景（10行）

界面は広範な科学・技術分野で大きな役割を果たしており、その研究は重要であるが、界面現象、特に液体界面の理解は遅れている。田原らは界面でのみ発生する非線形信号光の電場の位相と振幅を決定できる「ヘテロダイン検出振動和周波発生（HD-VSFG）」分光を開発し、赤外吸収スペクトルやラマンスペクトルと直接比較できる界面の振動スペクトルを測定可能にした。また森田らは分子動力学計算と非線形分光スペクトルをつなぐ基礎式を提出し、振動和周波スペクトルを理論的に計算する道を拓いた。これによって界面選択的非線形分光と分子動力学計算の直接比較によって界面を研究する枠組みが作られ、液体界面研究は新しい段階に入った。

2. 研究の目的（10行）

独自の研究方法論を開発してきた実験と理論の研究者が最も先進的な計測と理論を駆使し、① 液体界面の超高速振動ダイナミクスの解明、② 液体界面構造と界面分子の反応性の解明、③ 埋もれた界面への展開と現実界面の基礎分子過程の解明、の3つの課題を中心に、液体界面の基礎現象から応用に近い複雑現象までの静的・動的分子過程を観測・解析してその機構を明らかにする革新的な界面研究を推進する。

3. 研究の方法

理研のグループが定常および時間分解HD-VSFG分光を駆使した実験を行い、東北大と富山大の理論グループが分子動力学計算を用いて理論計算を行い、両者が連携・協力して研究を協奏的に推進する。

4. これまでの成果

①液体界面の超高速振動ダイナミクスの解明

2D HD-VSFG 測定によって、帯電した単分子膜／水界面の水分子の超高速振動ダイナミクスを研究した。正に帯電した水素結合する単分子膜と水素結合しない単分子膜の水界面では、ともに水分子は酸素を単分子膜側に向けて配向するが、前者では単分子膜との水素結合によって約 100 fs で起る水素結合の揺らぎが顕著に抑制されていることが分かった[1]。また正と負の電荷をもつ芳香族分子の疎水性界面の振動ダイナミクスを比較し、 $\pi$ 水素結合している孤立した OH を持つ界面水を発見した[2]。さらに赤外励起光をバンド幅の広い赤外パルス対に変え、その時間間隔を変えながら時間分解測定を行ないフーリエ変換によって二次元振動スペクトルを得る干渉型 2D HD-VSFG 装置を製作し、従来法を遥かに超える時間分解能 100 fs、励起振動数分解能 25  $\text{cm}^{-1}$  を達成した。

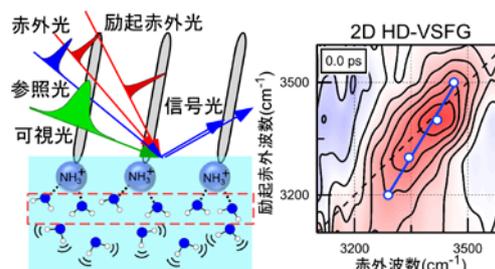


図 1. 2D HD-VSFG で明らかになった界面水素結合の不均一性と超高速振動ダイナミクス

## ②液体界面構造と界面分子の反応性の解明

実験グループと理論グループの以前の共同研究で界面溶媒和構造を明らかにした空気/水界面の芳香族分子に対し、紫外光励起によって反応を開始させ、その界面での光化学ダイナミクスをフェムト秒時間分解 HD-VSFG 測定で追跡することに成功した。この界面での反応が水溶液中の反応と全く異なる速度で進行することを見出した。

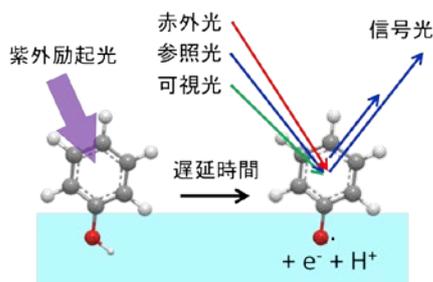


図2. 紫外励起フェムト秒時間分解 HD-VSFG による界面の超高速反応ダイナミクスの追跡

## ③埋もれた界面への展開と現実界面の基礎分子過程の解明

HD-VSFG 測定に最適化した電気化学セルを製作するとともに、それに適用できる位相校正法を開発し、電気化学 HD-VSFG 測定を初めて実現した。白金電極/0.1M LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> アセトニトリル溶液に対してその場観察を行い、正の電位下で溶媒のアセトニトリル分子が CH<sub>3</sub> 基を電極に向けて配向するなど、これまで考えられていたのとは全く異なる複雑な界面構造を解明した[3]。また電気化学系の VSFG 分光測定の基本となるフレネル係数のスペクトルへ与える影響について明らかにした[4]。さらに高効率の太陽電池の開発研究で高い注目を集めているペロブスカイトのデバイスモデル界面に HD-VSFG 分光を応用し、ペロブスカイトのメチルアンモニウムカチオン塩が正孔輸送層との界面で配向していることを初めて明らかにした[5]。

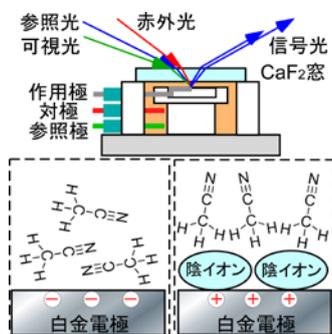


図3. 電気化学 HD-VSFG で明らかになった電極界面構造

さらに四重極機構で起こる和周波発生を実験・理論的に研究し、選択則とともにこれが界面選択性を持ちうることを指摘した[6]。

## 5. 今後の計画

課題①では時間分解 HD-VSFG 分光と 2D HD-VSFG 分光で空気/水界面を研究し、界面水分子の水素結合の不均一性とダイナミクスを明らかにし、加えて界面の振動緩和機構を解明する。課題②では紫外励起時間分解 HD-VSFG 分光によって液体界面の光化学反応を観測し、溶液中の反応との違いを解明する。課題③では埋もれた界面に最適化した測定装置を完成させ、電極/溶液界面構造と電極反応の機構を明らかにする。また酸化物/水界面の研究を進め、定常的性質に加え、超高速ダイナミクスの観測を試みる。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. K. Inoue, M. Ahmed, S. Nihonyanagi, \*T. Tahara, "Effect of hydrogen-bond on ultrafast spectral diffusion dynamics of water at charged monolayer interfaces," *J. Chem. Phys.*, **150**, 054705/1-7 (2019).
2. M. Ahmed, K. Inoue, S. Nihonyanagi, \*T. Tahara, "Hidden isolated OH at the charged hydrophobic interface revealed by two-dimensional heterodyne-detected VSFG spectroscopy," *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2020).
3. A. Sayama, S. Nihonyanagi, Y. Ohshima, T. Tahara, "In situ observation of the potential-dependent structure of an electrolyte/electrode interface by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 2580-2589 (2020).
4. L. Wang, \*S. Nihonyanagi, K. Inoue, K. Nishikawa, \*A. Morita, S. Ye, T. Tahara, "Effect of frequency-dependent Fresnel factor on the vibrational sum frequency generation spectra for liquid/solid interfaces," *J. Phys. Chem. C*, **123**, 15665-15673 (2019).
5. W. Sung, C. Müller, S. Hietzschold, R. Lovrinčić, N. P. Gallop, \*A. A. Bakulin, S. Nihonyanagi, \*T. Tahara, "Preferred orientations of organic cations at lead-halide perovskite interfaces revealed using vibrational sum-frequency spectroscopy," *Mater. Horiz.*, in press (2020).
6. K. Matsuzaki, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Nagata, \*T. Tahara, "Quadrupole mechanism for vibrational sum frequency generation at air/liquid interfaces: Theory and experiment," *J. Chem. Phys.*, **151**, 064701/1-15 (2019).

## 7. ホームページ等

<https://spectroscopy.riken.jp/>