振動ポラリトン形成による水・水和イオンのダイナミクス制御

Vibro-polaritonic Control of the Dynamics of Water and Aqueous Ions

北大院理 [1]，北大院総化 [2]　○福島 知宏 [1]，吉光 創之 [2]，村越　敬 [1]

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,

°Tomohiro Fukushima, Daiki Ashizawa, Soushi Yoshimitsu, Kei Murakoshi

E-mail: tfuku@sci.hokudai.ac.jp

【序論】分子の振動エネルギーと共振場のエネルギーが一致するときに振動ポラリトン状態が生じる。特に量子相関の指標となる真空 Rabi 分裂エネルギーが大きい場合には振動強結合と呼ばれる状態が生じ、種々の化学反応ダイナミクスの改革が起きることが知られている。[1] 一方で水分子はイオン伝導や電気化学反応において重要な役割を担うが、素過程であるイオンの動的水和や自己プロトリシスのダイナミクスが系全体の電気化学応答を律速することが知られている。そこで振動ポラリトン状態に着目し、暗条件における水和イオンのダイナミクス制御を主眼に研究を行ってきた。本発表においては、電解質水溶液における水和イオンの物性制御を中心に議論し、イオン伝導特性変調および電極触媒特性に関して議論する。

【実験】CaF_2 窓板上に Ti / Au を 10 nm 蒸着し、保護層として SiO_2 を 20 nm 蒸着し、電解質水溶液を挟み込むことにより Fabry-Perot 型共振器を作成した。共振器の厚みを、1 μm から 5 μm の範囲で制御し、赤外分光計測を行った。また Pt 電極を利用した二極式交流電気化学インピーダンス計測を行い、振動ポラリトン状態に応じたイオン伝導度の計測を行った。

【結果と考察】赤外分光計測により共振器モードが水の OH 伸縮振動 (3400 cm^{-1}) と一致した際に、ポラリトン状態に由来する準位分裂が観測され、760 cm^{-1} の真空 Rabi 分裂エネルギーを有する振動超強結合状態であることが明らかとなった。[2] 振動超強結合状態におけるイオン伝導特性に関して検討したところ、同一のセル定数を有するにも関わらず、プロトン伝導特性が 10 倍以上向上していることが観測された(Fig.)。[3] またカチオン依存性を検討したところ、負の水和を示すイオンでは特にイオン伝導特性が向上したことから、振動強結合による水和ダイナミクスの制御の可能性が示された。以上の検討から、振動強結合による水和ダイナミクスの制御を達成し、その設計指針を示した。

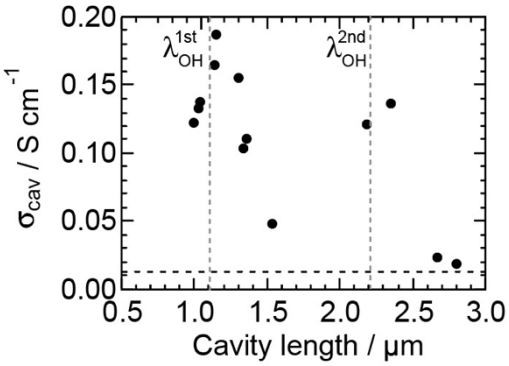

Fig. 共振器モード制御下でのプロトン伝導挙動

[1] 福島知宏、村越敬、*応用物理*、2022、*91*(11)、675.

[2] T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (46), 25832.

[3] T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (27), 12177.

© 2023年 応用物理学会