

表面非線形分光法 SFG を用いたピコ秒ダイナミクスと 時間分解 XAFS への期待

東京大学大学院工学系研究科 久保田 純

【緒言】ピコ秒からサブナノ秒の時間領域での固体表面の化学現象は振動緩和やエネルギー移動などの興味深い現象を含み、これらは表面反応の素過程を理解する上で重要な知見になる。ピコ秒領域の時間分解能による表面観察はパルスレーザーを用いた分光法が主なものである。本来、放射光は数十ピコ秒のパルス光源であるため高い時間分解能を有するが、このパルス幅を時間分解測定に積極的に利用する例は多くなく、ほとんどの場合は連続光として使われている。近年、さらにレーザーサライジング等の手法により放射光のフェムト秒領域での利用法も見出されていて超高速時間分解法への放射光の応用が期待されている。

界面和周波発生(SFG: Sum-frequency Generation)分光はパルスレーザーによる非線形分光法の一つであり、波長固定の可視光と波長可変の赤外光を組み合わせることで表面に吸着した分子の振動スペクトルを測定することができる手法である。時間分解分光のポンプ光として金属表面に非共鳴のパルス光を照射すると、パルス光は金属電子に吸収された後、数ピコ秒で格子振動に緩和し、表面の急激な温度上昇を引き起こす。このエネルギーは数百ピコ秒程度で金属内部に散逸し表面の温度は初期温度に戻る(図1)。このような過渡変化を与えたときの表面分子の挙動は、静的に温度変化を与えたときの挙動と異なる例が多く、それらから吸着分子の高速ダイナミクスを理解することができる。本手法の時間分解測定はポンプ光、プローブ光ともパルスレーザーを用いたものであるが、プローブ光に放射光を用いポンプレーザーを同期制御する技術を用いれば、XAFS などの放射光を用いた分光を同様な時間分解能で行なうことが可能である [1]。

本講演では界面和周波発生分光法を時間分解分光法として固体表面のダイナミクスの研究について述べ[2]、ピコ秒からサブナノ秒領域で得られる現象について考察し、その超高速時間分解 XAFS での研究の可能性について考える。

【実験】時間分解 SFG 分光のセットアップを図2に示す。光源にはパルス幅 3 ps (FWHM)の Ti: Sapphire レーザー (再生増幅器を含む) が 30 ps のモードロック Nd: YAG レーザーを用いた。これらの基本波は非線形光学結晶によって波長可変の赤外光に変換した。波長固定の可視光には Ti: Sapphire の場合には基本波の 800 nm、Nd: YAG の場合は第二高調波の 532 nm を用いた。ポンプ光には 800 nm 又は 1064 nm の光源の基本波を用い、可変遅延光路を通しプローブ光と-200 ~ 1000 ps の時間差をつけて試料に照射した。

【結果・考察】

1. CO/Ni(111)における CO 種のサイト間移動

金属表面をパルス光によって急激に加熱すると、通常なら表面吸着種が脱離や分解をして表面上にほとんど存在しないような温度でも、表面に分子種を留めておくことができる。これは加熱されている時間が数百ピコ秒と極めて短いために速度論的に脱離が起こらないためである。このときの表面種を時間分解 SFG 分光法で観察すると、低温時とは異なる構造をとることも多い。この構造は表面吸着種を熱的に励起したときにとる構造であり、表面反応の反応中間体である可能性が高い。

Ni(111)表面に被覆率 0.5 で CO を吸着させると c(2x2)構造をとり全ての CO は three-fold hollow サイトに吸着する。この構造は極めて安定であり脱離温度(300 K)まで変化はない。脱離温度以上では被覆率が減少することにより他の吸着構造の CO 種が観測される。この

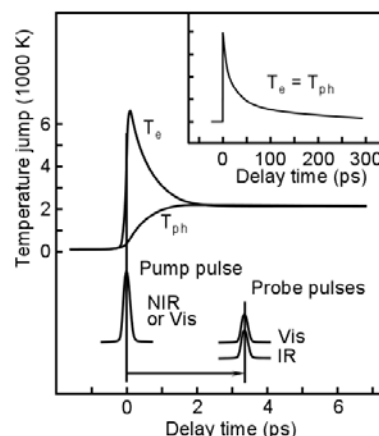
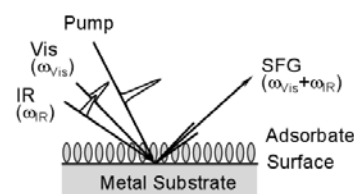


図1 非共鳴ポンプ光を用いる金属表面における時間分解 SFG 分光法の概念図。

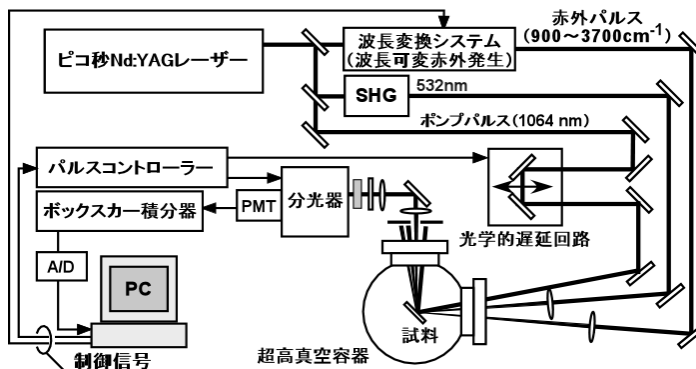


図2 時間分解 SFG 分光装置の概略図。

ように c(2X2)-CO/Ni(111)では CO は three-fold hollow サイトにのみ吸着が許されているように見えるが、パルスレーザー光によって急激に温度上昇を与えると別の準安定な吸着構造をとりうるということがわかった。

図 3 は c(2X2)-CO/Ni(111)に 1064 nm で 35 ps のポンプパルス照射して初期温度より 300 K の温度ジャンプを与えたときの SFG スペクトルの過渡変化を示した。ポンプ光照射後に最も表面温度が高くなった点では three-fold hollow サイトに吸着していた CO が on-top サイトに移っていることがわかる。すなわち、この表面においては three-fold hollow サイトに吸着した CO が最安定構造であるが、CO を熱的に励起することによって近傍の on-top サイトに存在できることを示したものである。このように準安定な CO の構造は吸着種の表面反応や表面拡散において中間的な役割を果たすものであり、この直接観察を成したことは時間分解分光法の大きな成果といえる。

2. Ice/Pt(111)間のエネルギー移動

固体と水（氷）との界面は電気化学、触媒化学の分野で重要な反応場であり、そこにおける超高速ダイナミクスの解明には興味もたれている。近年、幾つかのパルスレーザーを用いた手法で固体と水との界面のエネルギーダイナミクスが明らかにされつつある[4,5]。Si(111)表面と氷の界面でパルスレーザーによって加熱された Si から氷にエネルギーが伝播し氷の結晶が変化の様子がフェムト秒の電子線回折によって明らかにされ[6]、Pt 電極に吸着した CO の時間分解赤外スペクトルによって Pt 電極にパルスレーザーを与えた際に吸着 CO の近傍の水分子にエネルギーが移る過程が時間分解観察されている[7]。興味深いことは固体表面から水（氷）にエネルギーが伝播する時間スケールは表面のエネルギー移動過程の中でも比較的遅く数百ピコ秒のオーダーの過程が存在することである。これは放射光のパルス幅で十分追従できる時間オーダーである。

CO/Pt(111)上に D₂O を 30 層吸着させ時間分解 SFG スペクトルを測定した結果を図 4 に示した。氷結晶に特徴的な v₁ と v₃ バンドがスペクトルには明確に観察される。ポンプ光照射によってエネルギーを吸収した Pt(111)表面から D₂O にエネルギーが移動したためそれぞれの SFG 強度に変化が現れた。特に v₁ バンドはポンプ光照射から 200 ps 後に応答が最大となった。これは v₁ モードがカップリングしている低波数振動（格子振動）にエネルギーが移動するのに 200 ps かかっていることを示している。しかし v₃ バンドは照射直後に応答していることから、この時間範囲では氷の各振動モードが熱平衡に達していないことがわかる。

【総括】固体表面で数十から数百ピコ秒の時間範囲で時間分解 SFG によって観察された例を紹介した。これらはパルスレーザーと放射光パルスの同期運転を行えば時間分解 XAFS によって観察できることが期待できる。赤外吸収法や SFG 法による時間分解振動分光法と時間分解 XAFS 法を相補的に用いることによってピコ秒領域の化学現象が明らかになることを期待する。

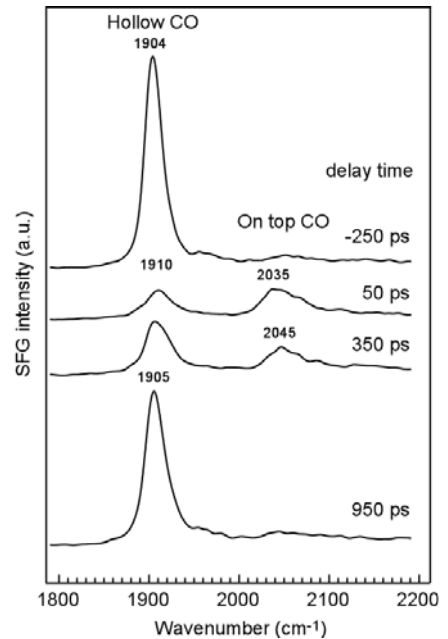


図 3 c(2x2)-CO/Ni(111)の時間分解 SFG スペクトル。

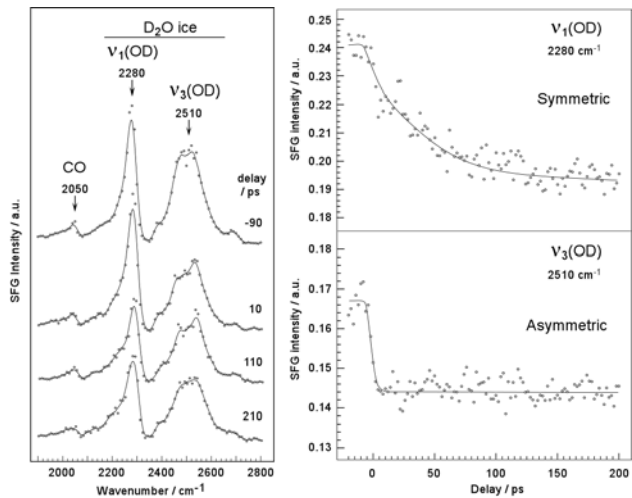


図 4 30 BL-D₂O/CO/Pt(111)の時間分解 SFG スペクトルと D₂O 氷結晶のピークの過渡変化。

[1] 足立伸一、田中義人、放射光 20 (2007) 1

[2] J. Kubota, K. Domen, Anal Bioanal. Chem. 388, 17 (2007).

[3] J. Kubota, E. Yoda, N. Ishizawa, A. Wada, K. Domen, S.S. Kano, J. Phys. Chem. B 107, 10329 (2003).

[4] J. Kubota, A. Wada, K. Domen, S.S. Kano, Chem. Phys. Lett. 362, 476 (2002).

[5] J. Kubota, A. Wada, S.S. Kano, K. Domen, Chem. Phys. Lett., 377, 217 (2003).

[6] C.-Y. Ruan, V.A. Lobastov, F. Vigliotti, S. Chen, A.H. Zewail, Science 304 (2004) 80.

[7] A. Yamakata, T. Uchida, J. Kubota, M. Osawa, J. Phys. Chem. B, 110, 6423 (2006).