

電極界面における赤外分光と和周波発生分光の比較

(北大・触媒セ) 山方 啓・大澤雅俊

【序】

表面反応や電極反応のメカニズムを理解するには、表面吸着種の構造とダイナミクスを調べる必要がある。赤外分光法と和周波発生分光法 (SFG) は単分子吸着層の振動スペクトルを測定する手法として広く利用されている。しかし、これらの手法には選択性に違いがあり、スタティックな測定においてスペクトルの挙動が若干異なることが報告されている[1]。我々は、これらの二つの手法をCOが吸着したPt電極表面の光照射過程の測定に応用したところ、時間分解スペクトルに大きな違いが現れることを見いだした。そこで本研究では、ポンプ光照射の影響がそれぞれの分光法の選択性の違いにより、どのように特徴づけられて観測されるのかを考察する。

【実験】

SFG測定と赤外分光測定には、ピコ秒YAGレーザー(Ekspla 2143A, 20 Hz, ~20 ps)からの基本波をOPG/OPA, DFGで発生した赤外パルス (< 1 mm in dia., 30 $\mu\text{J}/\text{pulse}$) と二倍波の 532 nm (~ 3 mm in dia., 50 $\mu\text{J}/\text{pulse}$) の光を用いた。ピコ秒赤外分光測定では、ATR-Siプリズムの反射面にPtを無電解メッキしたものを作用電極に用い、電極は厚い溶液層で囲まれている。一方、SFG測定では、赤外測定と条件を同じくするためにPtを無電解メッキしたSiウェハを作用電極に用いた。この場合、溶液による赤外吸収を抑えるため電極をCaF₂窓板に押しつけて溶液層の厚さを 10 μm 以下にした。いずれも電解液には 0.1 M HClO₄ aq、Ag/AgClを参照電極、Ptメッシュを対極に用いた三電極系で実験を行い、ポンプ光 (532 nm, 1~2 mJ/cm^2 , ~ 7 mm in dia.) を照射した際の変化を時間分解観察した。また、溶液にCOガスをバブリングすることで電極表面にCOを吸着させた。

【結果と考察】

我々は、COが吸着したPt電極界面にポンプ光を照射した際の変化を赤外吸収分光法で測定すると、2082 cm^{-1} にあるon-topのCOが約 200 ピコ秒かけて 2076 cm^{-1} に低波数シフトすることを報告している[2]。このCOの波数シフトは図 1 のように、金属基板の温度変化と一致する成分 (~ 2 cm^{-1}) とそれに遅れ 200 psほどかかる成分 (~ 5 cm^{-1}) で構成され、それぞれ、束縛振動モードとカップリングすることによる波数シフトと、界面水分子の加熱によって電極電位が変化したことによるものに帰属している。

同じ実験をSFGを用いて測定した結果が図 2 である。ポンプ光照射によりスペクトルの非対称性が増すとともに強度が著しく減少する。振動数も低波数シフトするが、この様子を一般的なSFGの式でカーブフィットして得られた結果が図 2 (b) である。ポンプ光照射によりポンプ光のパルス幅 (~ 20 ps) で 10 cm^{-1} ほど低波数側にシフトすることが分かる。CO/Pt電極をポンプ光照射した際の変化はすでに野口らにより報告されており[3]、ポンプ光照射によりon-top COが熱運動で揺らされて、2055 cm^{-1} の吸収強度が減少し、1980 cm^{-1} 付近に新しいピー

クを与えると報告されている。本研究の結果でもポンプ光照射により低波数側の相対強度が増えており、野口らの報告とは矛盾しない。

これらの赤外と SFG で測定した時間分解スペクトルを比較すると、以下の点が異なる。

1. CO の吸収強度は SFG で著しく小さくなるのに赤外ではそれほど大きく変化しない。
2. CO の振動数の低波数シフトは SFG ではパルス幅で -10 cm^{-1} シフトするのに、赤外だと 200 ps かけて -6 cm^{-1} しかシフトしない。
3. 赤外ではスペクトル形が左右対称なのに対して、SFG ではポンプ光照射により低波数側の相対強度が大きくなる。

赤外分光と SFG 測定では、溶液層の厚さの違いが溶液抵抗を 9 から 140 に増加させ、電気化学的応答に違いを与えるが、スペクトルの形状そのものにも根本的な影響を与える。前者が分子の双極子モーメントの変化に応答するのに対して、後者は電極基板の電子密度や分子のラマンテンソルにも影響を受けるため、非共鳴項の寄与と選択律が異なる。特に時間分解測定では、摂動に対する変調成分が強調されてみえるため、二つの分光法の違いがより強調される。ポンプ光を照射すると、温度上昇に伴い、CO の吸着構造や分子間の双極子相互作用、電場強度や電子状態も変化する。講演では、これらの変化がそれぞれのスペクトルにどのような影響を与えるのか、その特徴を考察する。

References

1. (a) A. Bandara et al., *Chem. Phys. Lett.* **290**, 261 (1998). (b) E. H. G. Backus and M. Bonn, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 152 (2005). (c) F. Vidal et al., *J. Chem. Phys.* **119**, 12492 (2003).
2. A. Yamakata et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 6423 (2006), *J. Phys. Chem. C* **112**, 11427 (2008).
3. H. Noguchi et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 15055 (2006).

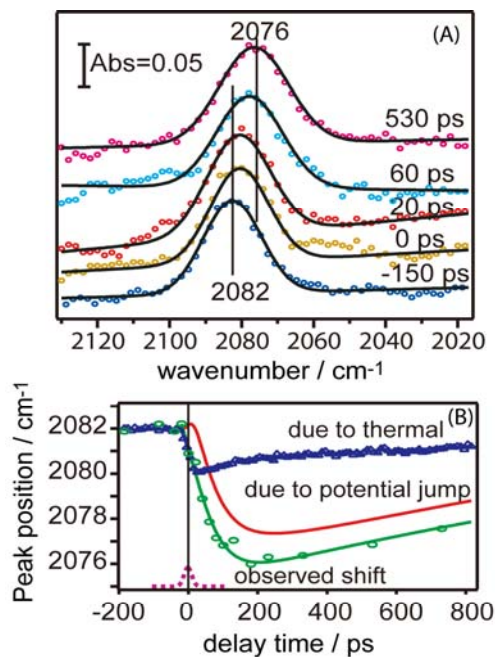


Fig. 1
(A) Time-resolved IR spectra of CO/Pt electrode by the 532 nm pump pulse irradiation. (B) Observed peak shift, and deconvoluted ones by the substrate heating and the electrode potential jump.

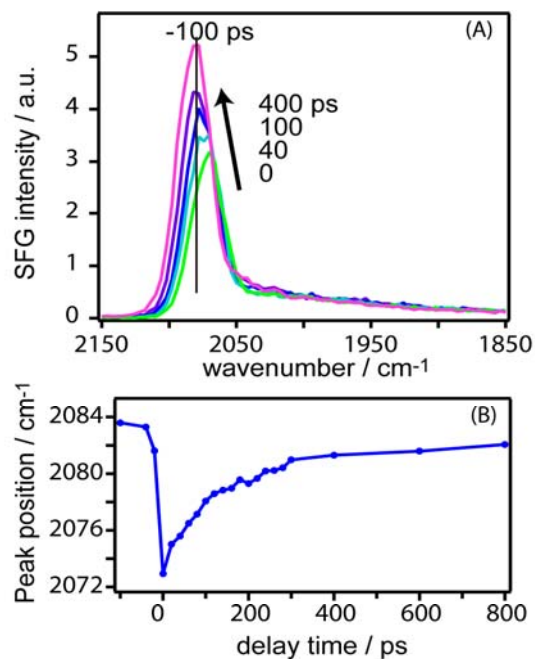


Fig. 2
(A) Time-resolved SFG spectra of CO/Pt electrode by the 532 nm pump pulse irradiation. (B) Observed peak shift estimated by the curve fitting.