

超短パルス光励起による Pt(111)上に吸着した CO の分子内振動と束縛振動の非調和結合

(京大院理¹, JSTさきがけ², 分子研³) ○渡邊一也^{1,2}, 井上賢一¹, 中井郁代¹, 松本吉泰^{1,3}

【序】金属表面上の CO の振動ダイナミクスは、吸着系ダイナミクスの典型として、新しい表面振動分光法が開拓される度に研究の対象とされてきた。近年では特に、フェムト秒時間分解和周波発生 (TR-SFG) 振動分光による、CO の脱離やサイトホッピング過程の研究が注目されている[1]。近赤外パルス光により生成した高温基板電子の多重非弾性散乱により束縛並進モードや束縛回転モードが励起され、その結果脱離や拡散が引き起こされる。過去の研究では、これら束縛モードとの非調和結合による C-O 伸縮振動バンドの形状変化をホモダイン検出 SFG により測定し、その解析から束縛モードの励起過程を考察するアプローチがとられてきたが、信号の位相情報が得られないため議論に曖昧さが残った。今回我々は、ヘテロダイン検出 TR-SFG を適用することにより、C-O 伸縮振動分極の時間領域プロファイルを再現することを試み、基板電子励起に伴う CO 分子のダイナミクスについて報告する。

【実験】光学系の略図と実験におけるパルスタイミングを図1に示す。実験は既報の超高真空下TR-SFG測定システム[2]をヘテロダイン検出型に改変して行った。通常の手順で清浄化したPt(111)単結晶表面に 100 KでCOを曝露し、on-top COについて測定を行った。ヘテロダイン検出・解析のスキームは理研・田原分子分光研究室で開拓されたブロードバンド型測定手法に従った[3]。時間分解測定ではPump光(400 nm, 150 fs, 1 kHz)とIR光 (2100 cm⁻¹, 150 fs) の時間間隔(t_a)を変化させ、IR 光と'可視光'(800 nm, 1.0 ps) のピーク間隔は 600 fsに固定した。Pt基板からのSFGと真空槽外でGaAsから発生させたSFG (local oscillator) の干渉信号をCCDにより検出した。Pump光の吸収フルエンスは 13 mJ/cm²であり、COの脱離が起きるため、真空槽内にCOを 5×10^{-7} Torr満たして再吸着により測定中の平均被覆率を一定にした。 $E_{sig}(\omega)$, $E_{LO}(\omega)$ をそれぞれ、PtからのSFG信号電場のフーリエ変換, local oscillatorの電場のフーリエ変換として、次式で表される複素スペクトルを得た。

$$\frac{|E_{sig}(\omega) \cdot E_{LO}^*(\omega)|}{|E_{ref}(\omega) \cdot E_{LO}^*(\omega)|} \cdot \exp\{i(\theta_{sig}(\omega) - \theta_{ref}(\omega))\} \quad (1)$$

$E_{ref}(\omega)$ は、真空中でPtをGaAsに置き換えて得た参照信号電場のフーリエ変換, $\theta_{sig}(\omega)$, $\theta_{ref}(\omega)$ はそれぞれ $E_{sig}(\omega)$, $E_{ref}(\omega)$ の位相である。 $E_{ref}(\omega)$ は観測している赤外領域で ω に依存しないと考えられるため、(1)式から試料の $\chi^{(2)}$ の実・虚部に比例するスペクトルが得られる。今回の測定では $\theta_{ref}(\omega)$ が未知であるが、観測波数領域に存在するピークはon-top サイトのC-O伸縮のみであるので、吸収成分がないと期待される (pump光未照射の場合の) 2000

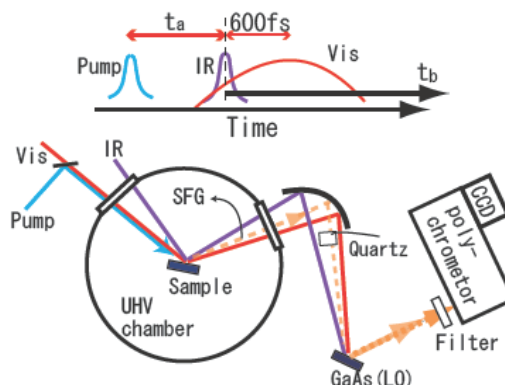


図1 (上) パルスタイミング
(下) 光学系の略図

～2050 cm^{-1} での $\theta_{sig}(\omega) - \theta_{ref}(\omega)$ の平均値がゼロとなるように位相のオフセットを加えた。

【結果】図2に $\chi^{(2)}$ の虚部の t_a 依存性を示す。 $t_a \geq 0$ psにおいて、C-O伸縮と逆位相のバックグラウンドが生じ、C-O伸縮バンドはレッドシフトおよびブロードニングを示した。このバックグラウンド成分は、基板電子温度の上昇に伴い基板電子系のIR領域の応答が変化したため現れたと考えられる。Pump光照射により、C-Oピークは非対称な形状を示し、前述の束縛モードとの非調和結合に加え、基板電子の赤外応答とのFano干渉が起きていると考えられる[4]。

図3に $E_{sig}(\omega)$ を逆フーリエ変換することで得られるSFG信号電場の時間領域波形の時分割フーリエスペクトルを示す。横軸はIR光のピークからの時間(t_b , 図1参照)である。用いた可視光(800nm)の時間幅が十分長く、また単色と近似される場合、SFG信号電場の時間領域波形の包絡線や瞬時振動数の変化はC-O伸縮振動分極の時間変化と対応していると考えられるため、図では縦軸を赤外光の振動数に変換している。信号の立ち上がりはIR光によるC-O伸縮振動分極(および基板電子による分極)の生成に対応し、また、 $t_a \geq 0$ psで $t_b = 50$ fs付近に現れる2130 cm^{-1} 付近のdipは前述の基板電子系との干渉による効果である。 $t_a = -0.3$ psでは、 $t_b = 0.3$ psでpumpが照射され、それに伴いC-O分極の振幅の減衰が速くなり、ピークのレッドシフトが観測される(白線)。これは束縛モード励起による位相緩和速度の増大に対応しており、励起パルス幅内で束縛モードの励起が起きていることが明らかとなった。

【参考文献】[1] E. H. G. Backus et al., *Science* **310**, 1790 (2005). [2] M. Nagao et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 11712 (2009). [3] S. Nihonyanagi et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009). [4] D. C. Langreth, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 126 (1985). [5] Schweizer et al., *Surf. Sci.* **213**, 49 (1989).

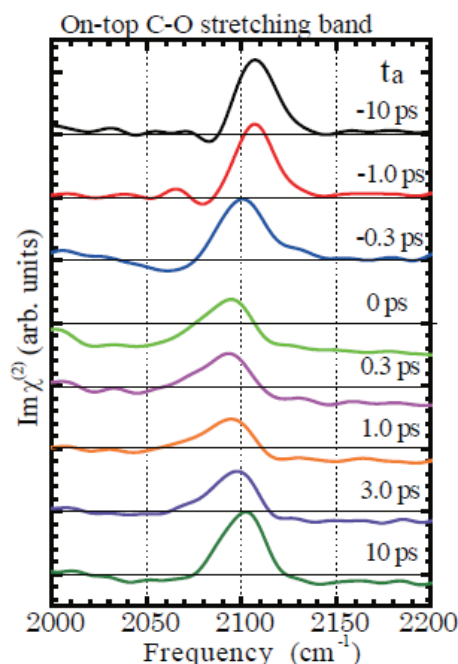


図2: C-O伸縮振動領域の $\chi^{(2)}$ の時間分解虚部スペクトル

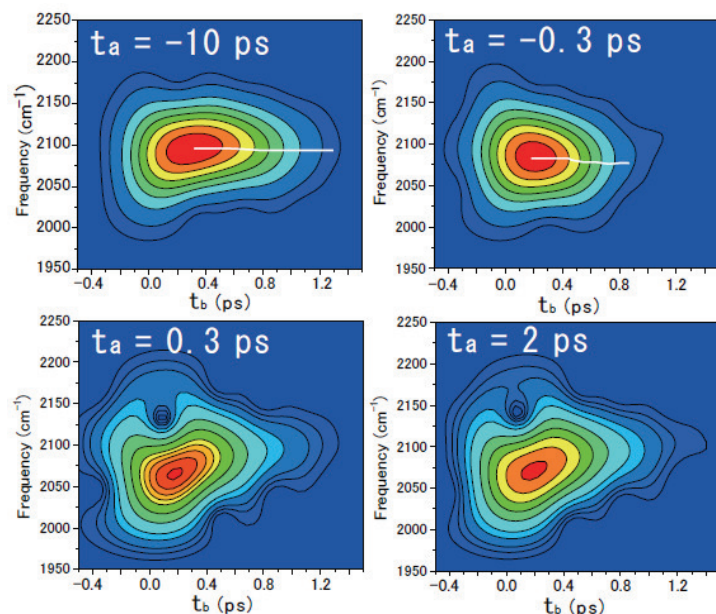


図3: C-O伸縮振動分極の時分割フーリエスペクトル