

超短パルス光誘起による CO/Pt(111)の吸着サイト移動ダイナミクス

(京大院・理¹, JSTさきがけ², 分子研³)

○井上賢一¹, 渡邊一也^{1,2}, 中井郁代¹, 松本吉泰^{1,3}

【序】超短パルス光による金属表面吸着種のダイナミクスとしては、数千 K に達する高温基板電子と吸着種との相互作用により脱離や拡散が効率よく起こる現象が知られており、その機構に興味をもたれる。これまで基板電子の多重非弾性散乱により吸着種-基板間の振動がサブピコ秒で励起される DIMET (Desorption Induced by Multiple Electronic Transition) モデルにより説明がなされてきた[1]。

Pt 上の CO のダイナミクスは古くから研究の対象とされてきたが、時間分解振動分光の適用は検出が比較的容易な on-top サイトに限られている。一方 bridge サイトでは結合エネルギーも on-top サイトに比べ小さく、脱離しやすいため、光励起による振動励起ダイナミクスに興味をもたれる。本研究では通常ホモダイン検出に比べ検出感度の高いヘテロダイン検出和周波発生分光法を用いた時間分解測定を行うことで bridge サイトの CO のレーザー誘起脱離・拡散に関してサブピコ秒オーダーの時間領域での新たな知見が得られたので報告する。

【実験】図 1 に光学系の略図と実験におけるパルスタイミングを示す。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。ヘテロダイン検出測定手法は理研・田原分子分光研究室の文献に従った[3]。通常の手順で清浄化したPt(111)単結晶表面に 100 K付近でCOを曝露して測定を行った。測定にはPump (400 nm, 150 fs)、IR パルス (1850 cm⁻¹, 150 fs)、800 nm '可視光' (800 nm, 1.0 ps) の3つのパルスを用いており、IRパルスと可視光のピーク間時間遅延は 400 fsとした。Pt基板からのSFGと真空槽外でGaAs (local oscillator) から発生させたSFGとの干渉信号をCCDにより検出し、pump-IRパルス遅延時間(t_a)の関数として測定した。Pumpのフルエンスは 8.0 mJ/cm²であり、この条件ではCOの脱離が起きるため、真空槽内にCOを 1×10⁻⁷ Torr満たして測定中の平均被覆率が一定になるようにした。真空槽中の試料をGaAsに置き換えて得た参照信号との比をとることで、試料のχ⁽²⁾の振幅と位相の情報得られる。

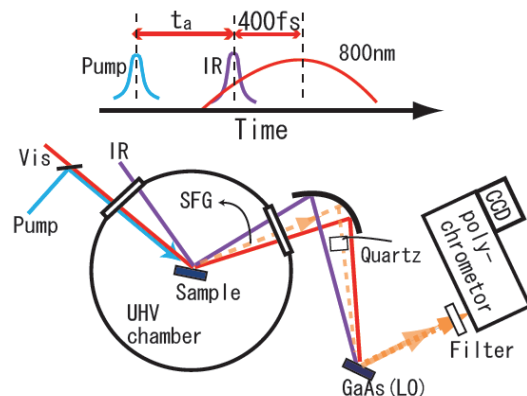


図 1 (上) パルスタイミング
(下) 光学系の略図

【結果と考察】図2に典型的なヘテロダイン検出によるbridgeサイトC-O伸縮振動領域のスペクトルを示す。ヘテロダイン検出によりホモダイン検出に比べS/Nが向上するのが確認された。

図3にヘテロダインSFG信号より得られた干渉信号の振幅成分の時間分解測定結果(t_a 依存性)を示す。 $t_a < 0$ においては 1845cm^{-1} にbridgeサイトのC-O伸縮振動バンドに対応するピークが確認される。ポンプ光が入射した $t_a > 0$ ではこのピークの強度が減少し、新たに 1890cm^{-1} にピークが現れる。このピークの強度は数ピコ秒のタイムスケールで減少し、ポンプ入射前の状態へと近づく。これは図4のようにbridgeサイトのCOがポンプ光によって励起され、サイト移動することでブルーシフトが起こっていると考えられる。この拡散機構の詳細は同時に起こっている脱離の機構と併せて当日議論する。

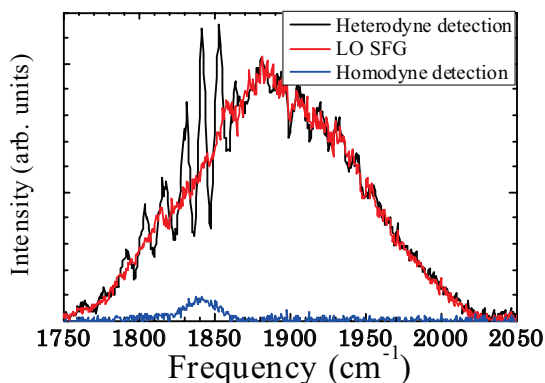


図2: Bridge サイト CO の伸縮振動領域の SFG スペクトル
(青)ホモダイン検出
(黒)ヘテロダイン検出
(赤)Local oscillator のスペクトル

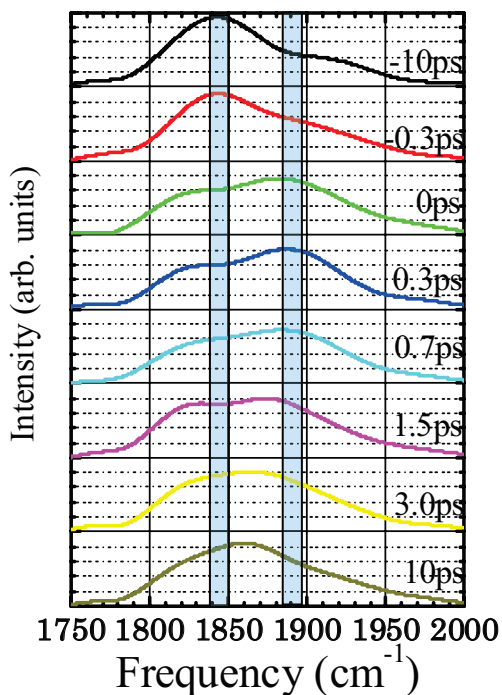


図3(左): 干渉信号の振幅成分の時間分解測定結果(t_a 依存性)

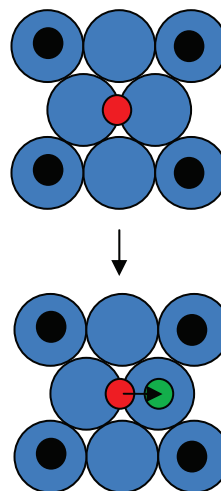


図4(上): Pt(111)のCO吸着状態の模式図
(青):Pt (黒):CO (on-top) (赤):CO (bridge)

【参考文献】 [1] H.-L. Dai and W. Ho, “Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces Part II”, World Scientific, Singapore (1995) [2] M. Nagao et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 11712 (2009) [3] S. Nihonyanagi et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009)