

非線形分光による表面吸着種の構造とダイナミクス (京大院理) 松本吉泰

Structures and Dynamics of Adsorbates on Surfaces Studied with
Nonlinear Optical Spectroscopy
(Kyoto Univ.) Yoshiyasu Matsumoto

はじめに 固体表面は、エネルギー、電荷、物質の出入口であり、分子と固体との相互作用を通して触媒反応を進行させる有用な反応場である。また、配向を制御した分子集団を形成するためのテンプレートとしての役割も担っている。したがって、表面に吸着した分子の構造や電子状態、およびダイナミクスを分子レベルで理解することがこれらの機能を理解する上で重要である。吸着分子の分光測定における困難はその数がバルク固体の原子数に比べて圧倒的に少ないことと、観測のためのプローブ応答にバルク固体の情報が多く含まれていることである。したがって、表面吸着種の観測には表面鋭敏なプローブが必要である。さまざまな分光法の中で第二高調波発生(SHG)、および和周波発生分光(SFG)はこの要件を満たす数少ない方法である。この光変換過程を担っているのは2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ である。分子配向がそろった中心対称性のない結晶では $\chi^{(2)}$ がゼロではないので強い変換信号強度を得るが、中心対称性を有する多くの結晶や物質を構成する分子の配向がまったく無秩序である場合には物質内からの変換信号は得られない。しかし、後者の場合でも、その表面・界面では中心対称性が破れているので、そこからのみ信号を得ることができる。これが、2次の非線形分光が表面鋭敏である理由である。そこで、本講演ではこれらの非線形分光を用いて本研究室で行なっている二つのトピックスについて述べる。

金属表面上の吸着種の光誘起超高速ダイナミクス 金属表面がフェムト秒のレーザーパルス光を吸収すると金属中の電子は励起パルス波形に追随するように急速に加熱され、Fig.1 に模式的に示したように、大きなエネルギーを持ったいわゆるホット電子が生成される。吸着種由来の電子状態が金属のフェルミ準位近傍にある吸着系においては、ホット電子による共鳴的な散乱により吸着種の原子核は運動を始める。この運動は近似的に次のような Langevin 方程式であらわすことができる。

$$M\ddot{Q} + \frac{d}{dQ}V_{eff}(Q) + \eta_e(Q)\dot{Q} = f(t)$$

ここで、 Q は注目する原子核座標、 $V_{eff}(Q)$ は有効ポテンシャルエネルギー、 $\eta_e(Q)$ は電子摩擦係数であり、 $f(t)$ は電子-格子相互作用に起因する吸着種を駆動する力である。 $f(t)$ の周波数広がり振動周波数より大きい場合、吸着種は位相をそろえた振動(coherent phonon)として観察される。本研究室では、金属表面上に化学吸着した Cs をはじめとしたさまざまなアルカリ金属における coherent phonon とその減

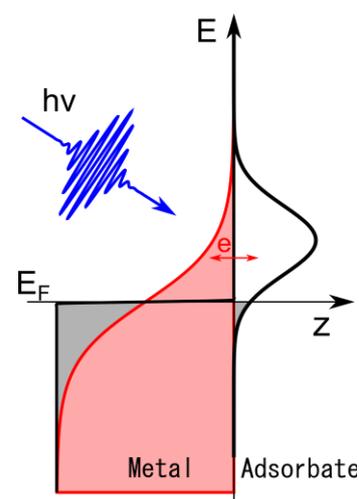


Fig.1 Adsorbate excitation via resonant scattering of hot electrons

衰挙動を SHG をプローブとした時間領域の振動分光法で系統的に調べ、この励起メカニズムを明らかにしてきた[1]。また、最近では、Ir(111)上の形成した graphene と Ir 表面との間に挿入された Cs においても同様な coherent phonon が励起されることを見出した。一方、CO 伸縮振動のようにより高い波数を持つ振動モードには可視とこのモードに共鳴する赤外との SFG が有効である。そこで、Cu(100)面上に吸着した CO の光脱離初期過程を 400 nm 励起・SFG プローブの時分割測定により研究した。その結果、励起直後には束縛回転・束縛並進振動が励起され、CO が分子軸を傾けながら表面から遠ざかるというダイナミクスについての情報を得ることができた。

Pt(111)表面上の氷薄膜における分子配向 氷結晶中では水分子の酸素原子は規則正しく配置

されるが、水分子の配向（プロトンの配置）は乱雑であり、水は分子として双極子モーメントを持つにもかかわらず、巨視的な分極を持たない常誘電状態にあり、 $T \rightarrow 0\text{ K}$ でも残余エントロピーを持つ。一方、分子配向がそろった強誘電性を持つ氷結晶は残余エントロピーがないため熱力学的にはより安定である。しかし、常誘電氷から強誘電氷への相転移には大きな速度論的障壁があり、KOH などの混入により意図的に欠陥を導入しても転移には長時間かかる。一方、固体表面上に氷薄膜を成長させると、表面という異方性を利用して分子配向を制御することができるので強誘電氷を作製できる可能性がある。このような分子配向のそろった結晶では中心対称性がないので SFG 活性となり、この強度が配向の程度をあらわすよい指標となる。Fig.2 に

Pt(111)上に形成した HDO 氷薄膜の OH 伸縮振動バンドの SFG スペクトルの膜厚(ϕ)依存性を示す。SFG 強度は膜厚に比例して飽和することなく増加

している。これは Pt と直接相互作用する第一層の水分子の配向に異方性があり、これが膜成長と共に伝播していることを意味している。ただし、膜厚増加に対して配向の割合が $\sqrt{\phi}$ で増加するのは氷薄膜中での分子配向の伝播は完全ではなく膜厚が増加するにつれて乱雑さが増加していることを意味している。第一層の水分子の配向は SFG 信号のヘテロダイン検出を行なうことにより決定でき、水分子は一つの水素原子を白金表面に向けた H-down の配向をしていることが明らかになった。これは、DFT 計算[2]の予想とよく一致している。温度を変化させると分子配向における秩序—無秩序転移が起きるが、この転移は可逆であり、バルク氷における第一種の相転移とは大きく様相が異なっている。このように、SFG 分光により氷薄膜における強誘電性の発現機構やその熱力学的性質を初めて明らかにすることができた。

謝辞 本講演での研究成果は、渡邊一也、杉本敏樹、および本研究室の大学院生の献身的な努力によるものであり、ここに感謝の意を表したい。

参考文献 [1] Y. Matsumoto and K. Watanabe, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4234-4260.

[2] S. Nie et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, 105, 026102.

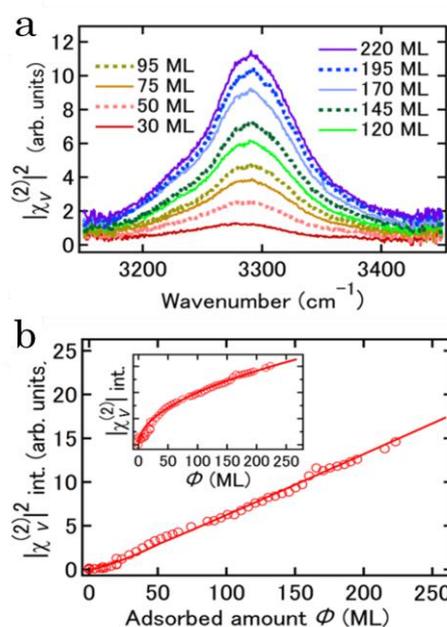


Fig.2 (a) SFG spectra and (b) the intensity of the OH stretching band of HDO as a function of coverage