

近赤外ポンプパルスを用いた金属単結晶表面の吸着種の SFG 分光：Ni(111)表面のシクロヘキサン、CO

(東工大資源研・法政大情報[†])。久保田純・和田昭英・狩野覚[†]・堂免一成

【緒言】金属表面に近赤外ポンプパルスを照射すると、そのエネルギーは金属表面付近の自由電子によって吸収され、数 ps の時間オーダーでフォノンや吸着分子へ散逸しそれぞれの温度は熱平衡になる。この温度上昇による吸着種の化学変化を界面和周波発生分光(SFG)などの超高速分光によって調べることで、従来の分光法ではわからなかった表面での分子の挙動を明らかにすることができる。超短パルスレーザ照射を用いる温度ジャンプでは、表面が高温である時間が短いために、表面温度が通常の脱離・分解温度より高い温度までジャンプしても、吸着種は速度論的に脱離・分解できずに表面に留まっている。このような分子を SFG 法で直接観察することにより、従来の手法で観測されている安定な吸着構造のみでなく熱的に励起された準安定な吸着構造を見出すことが可能である。

本講演では Ni(111)表面に吸着したシクロヘキサンや CO についての近赤外ポンプ光照射下の挙動について報告する。

【実験】SFG 発生にはパルス幅 35 ps のモードロック Nd:YAG レーザの出力を波長変換して得た波長可変赤外光と可視光(532 nm)を用いた。ポンプ光は同レーザの基本波(1064 nm)である。Ni(111)単結晶試料は超高真空装置内で操作し、測定は真空下にて行った。

【結果・考察】

(1) Ni(111)上のシクロヘキサンの挙動

Ni(111)にシクロヘキサンを多層吸着させた表面の温度を上昇させたときの SFG スペクトルを Fig. 1 に示した。150 K ではシクロヘキサンは単分子層で吸着していることが TPD より確認されていることから、150 K のスペクトルが単分子層のものに相当する。さらに温度を上げていくと、シクロヘキサンは脱離して吸着量が減少し、このとき各 SFG ピークの強度比が変わることから、吸着量の増減によって分子の吸着構造が変わることが示唆された。

2865, 2905 cm^{-1} のピークはいずれもシクロヘキサンの CH_2 逆対称伸縮振動によるもので、それぞれ低吸着量のときの構造と高吸着量のときの構造に由来すると考えられる。シクロヘキサンは吸着量が高くなると $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ という構造をとることが知られているので、高吸着量で見られた 2905 cm^{-1} のピークはこの構造をもつアイランドにある分子による

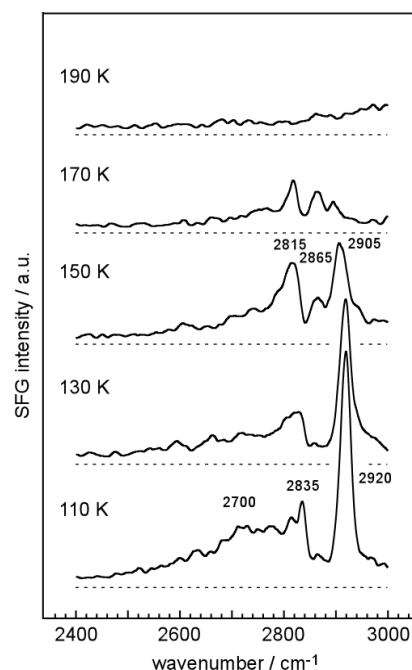


Fig. 1 SFG spectra of cyclohexane/Ni(111) as a function of temperature.

ものと考えられる。他方のピークはアイランドから孤立して吸着している分子によるものである。2815 cm^{-1} のピークは CH_2 対象伸縮振動によるもので、2つの構造の分子によるものがオーバーラップしていると思われる。

シクロヘキサンで飽和吸着した Ni(111) 表面に NIR ポンプ光を照射したときの過渡スペクトルを Fig. 2 に示した。ポンプ光照射により 2815 cm^{-1} のピークは強度が減少しているが、2905 cm^{-1} のものは強度が増えた。これらの挙動から、ポンプ光で表面が瞬間的に温度ジャンプすると、孤立している分子は熱励起され、吸着サイト間を移動しアイランドに取り込まれることが示唆される。照射から時間が経つと孤立した分子とアイランド内に存在する分子の比率は 120 K で平衡な状態に戻る。温度ジャンプの幅は約 300 K 程度である。

通常の加熱で温度を上昇させると徐々に脱離し分子の環境が変化してしまうため、孤立分子とアイランド分子の間の平衡を厳密に議論することは困難であるが、近赤外パルス照射を用いると吸着量が一定のまま高温下の表面分子の構造を追跡できるので、その環境における各分子のポテンシャル障壁などの議論が可能と思われる。詳細は講演で述べる。

(2) Ni(111)表面での CO のサイトホッピング

Ni(111)表面で CO を $\theta=0.5$ 吸着させると、 $c(4 \times 2)$ 構造という安定な吸着構造をとり、脱離温度までその構造は崩れない。このとき CO 分子は全て hollow サイトに吸着していることがわかっている。この表面に 120 K で近赤外パルスを照射したときの過渡 SFG スペクトルを Fig. 3 に示した。ポンプ光照射によって 1905 cm^{-1} にピークを与える hollow 型の CO が 2035 cm^{-1} にピークを与える on-top 型の CO に変化していることが明らかである。すなわち、この $c(4 \times 2)$ -CO 表面には hollow サイトの周囲に準安定な on-top サイトが存在しているが、通常の昇温では脱離が優先し on-top サイトに CO が留まることがない。しかし短時間の温度ジャンプの場合には CO は hollow サイトから on-top サイトにホッピングして、冷却にともなって元の hollow サイトに戻ってくる。

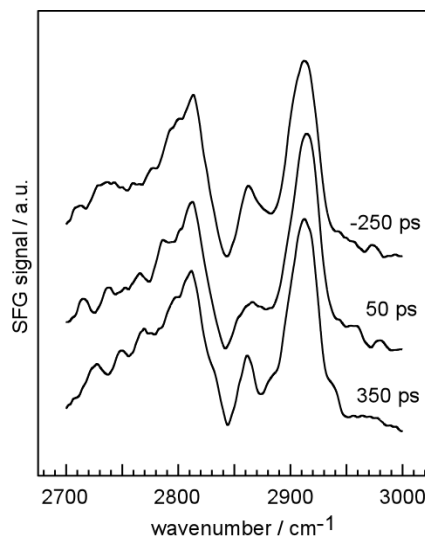


Fig. 2 Transient SFG spectra of cyclohexane/Ni(111) at 120 K.

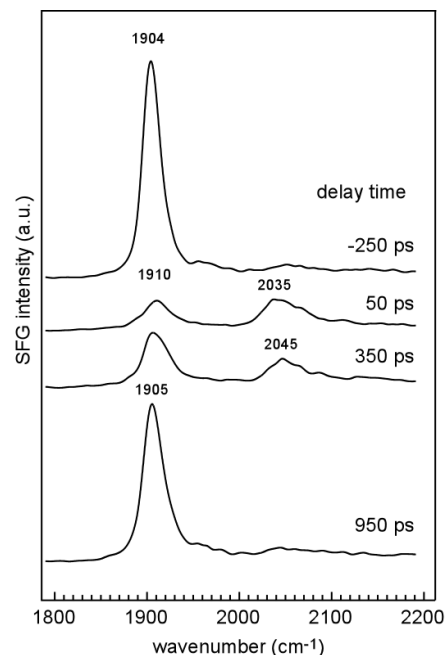


Fig. 3 Transient spectra of $c(4 \times 2)$ -CO/Ni(111) at 120 K.