

3P048

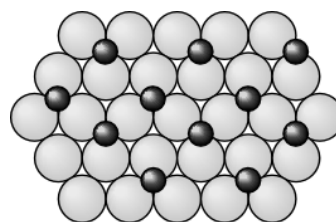
## 近赤外ポンプパルス照射による $c(4 \times 2)$ -CO/Ni(111)の 吸着サイト間移動の時間分解 SFG 観察

(東工大資源研<sup>1</sup>・法政大情報<sup>2</sup>) 久保田純<sup>1</sup>・依田英介<sup>1</sup>・平岡史歩<sup>1</sup>・和田昭英<sup>1</sup>・堂免一成\*<sup>1</sup>・狩野覚<sup>2</sup>

\*現所属：東大工

【序】金属表面に非共鳴の近赤外超短パルス照射すると、そのエネルギーは金属基板に吸収され表面に過渡的な温度ジャンプが生じる。この熱は基板内に拡散しナノ秒以内にほぼ初期温度に戻る。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。超短パルスレーザー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、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。

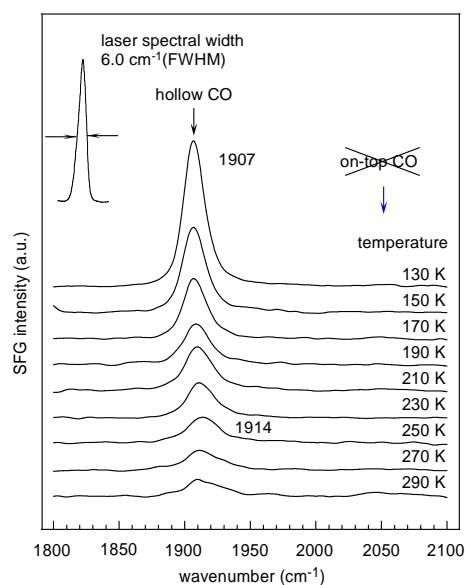
Ni(111)表面にCOを $\theta=0.5$ で吸着させると $c(4 \times 2)$ 構造をとる (Fig. 1)。この構造は非常に安定であり、全てのCO分子はhollowサイトに吸着していることが知られている。この構造の中のhollow COは温度を変化させてもhollowサイトから移動することはない。脱離温度を超えると吸着量が減少しCOは吸着量や温度に応じてhollowサイトとon-topサイトに平衡に

Fig. 1  $c(4 \times 2)$ -CO/Ni(111)

なる。この $c(4 \times 2)$ -CO/Ni(111)表面に近赤外ポンプ光の照射によって温度ジャンプを与えると過渡的にon-top COが生成することを我々は見出した。この現象につき詳細な検討をしたので本発表で報告する。

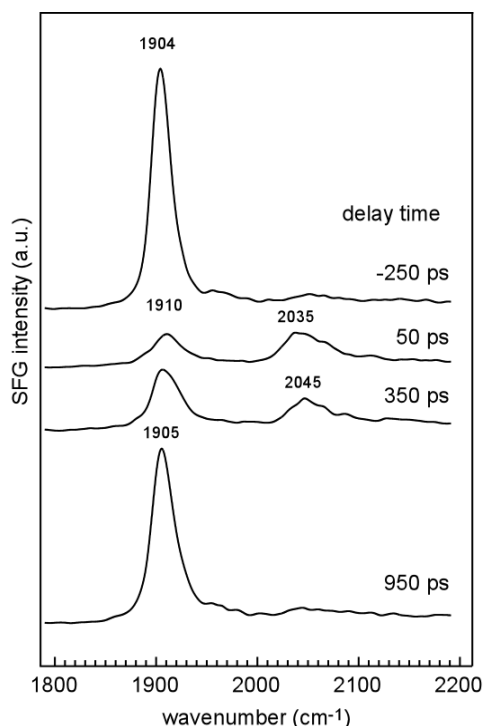
【実験】SFG発生にはパルス幅35 psのモードロックNd:YAGレーザーの出力を波長変換して得た波長可変赤外光と可視光(532 nm)を用いた。ポンプ光は同レーザーの基本波(1064 nm)である。Ni(111)単結晶試料は超高真空装置内で操作し、測定は真空下にて行った。 $c(4 \times 2)$ -CO/Ni(111)はCOを飽和吸着させたNi(111)を真空下320 Kでアニールすることで得た。

【結果・考察】様々な温度で $c(4 \times 2)$ -CO/Ni(111)のSFGスペクトルを測定したものをFig. 2に示す。1907-1914  $\text{cm}^{-1}$ に見られるピークはhollow COによるものである。290 K以下の温度ではhollow CO以外の

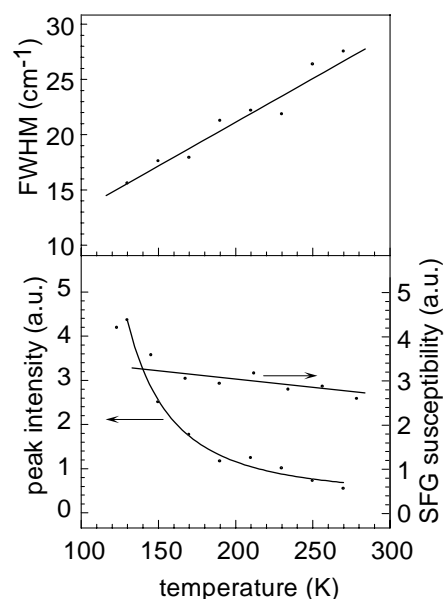
Fig. 2 SFG spectra of  $c(4 \times 2)$ -CO/Ni(111) at various temperatures.

吸着 CO による SFG ピークは検出されなかった。290 K 以上では CO が脱離することによって c(4x2)-CO 構造は崩れる。温度の上昇とともに hollow CO のピークは小さくなっているように見える。ピーク幅とピーク強度を温度に対して Fig. 3 にプロットした。SFG 過程において SFG 感受率は(強度)<sup>1/2</sup> × (幅) に比例していて、ピーク幅が 2 倍になるとピーク強度は 1/4 になる特徴がある。これに基づいて SFG 感受率を Fig. 3 にプロットした。温度が高くなるとピークは小さくなっているように見えるが、感受率は温度によってほとんど変化しておらず hollow CO の吸着量は温度に対して一定であることがわかる。

ポンプ光を表面に照射したときに得られた過渡 SFG スペクトルを Fig. 4 に示す。ポンプ光照射前 250 ps では hollow CO のピークのみ観察される。照射後 50 ps では 2035 cm<sup>-1</sup> に新たなピークが見られる。このピークは on-top CO に帰属されるもので、CO が hollow サイトから on-top サイトに移動したことを示している。照射から 950 ps 後にはほとんどの CO が hollow サイトに戻っていることがわかる (Fig. 5)。このことから、



**Fig. 4** Transient SFG spectra of c(4x2)-CO/Ni(111) at 120 K with irradiation by 1064 nm pump pulses.

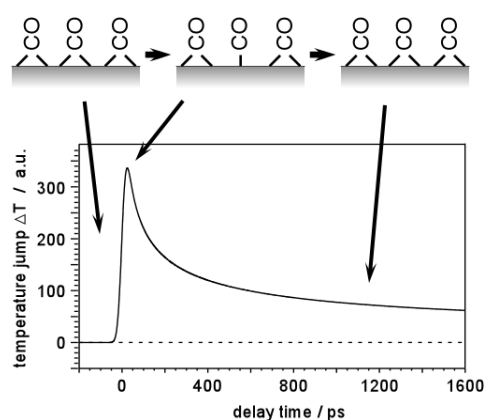


**Fig. 3** Temperature dependence of band width, peak intensity, and SFG susceptibility.

hollow サイトの周辺には準安定状態として CO が吸着できる on-top サイトが存在していることがわかった。

#### 【参考文献】

J. Kubota, E. Yoda, N. Ishizawa, A. Wada, K. Domen, and S. S. Kano *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 10329



**Fig. 5** Change of adsorption site of CO by the NIR irradiation.