

2C01

時間分解 SFG 分光法による固体 / 液体界面吸着種の動的挙動の追跡

(北大院理) 野口秀典・岡田翼・魚崎浩平

Observation of dynamic behavior of adsorbed species formed on Pt/electrolyte solution interface by time-resolved SFG spectroscopy

(Graduate School of Science, Hokkaido Univ.) Hidenori Noguchi, Tsubasa Okada, and Kohei Uosaki

【はじめに】短パルスレーザーを用いる時間分解分光法は表面吸着種の動的プロセスに関する知見を得るうえで有用な手法である。我々は、レーザーパルス照射によって引き起こされた表面吸着分子の過渡的な変化を、界面選択的な振動分光法の一つである和周波発生 (SFG) 分光法により実時間追跡を行い、表面反応の活性や選択性に関する知見を得ることを試みている。SFG は反転対称性をもたない場で観測されるため、固体表面や界面の研究に適している。本研究では、SFG 分光法と電気化学測定法を組み合わせたシステムを新たに構築し、白金電極 / 電解質溶液界面に形成された吸着 CO のピコ秒レーザー励起にともなう反応のダイナミクスを時間分解 SFG 分光法で追跡した。

【実験】SFG 測定には、可視パルス光 (532 nm, 25 ps, 1.2 mJ) と OPG/OPA/DFG 装置により得た波長可変赤外光 (900 ~ 4000 cm^{-1} , 25 ps, 0.1 mJ) を電極表面に集光させ、発生した SFG 光を光電子増倍管 (PMT) により検出した。また時間分解測定には 532 nm (25 ps, 3.0 mJ) の光をポンプ光として用いた。電気化学測定は三電極式の分光電気化学セルを用い、作用極として Pt 多結晶 (鏡面研磨)、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (NaCl sat.) 電極をそれぞれ用いた。支持電解質溶液として 0.1 M HClO_4 溶液を

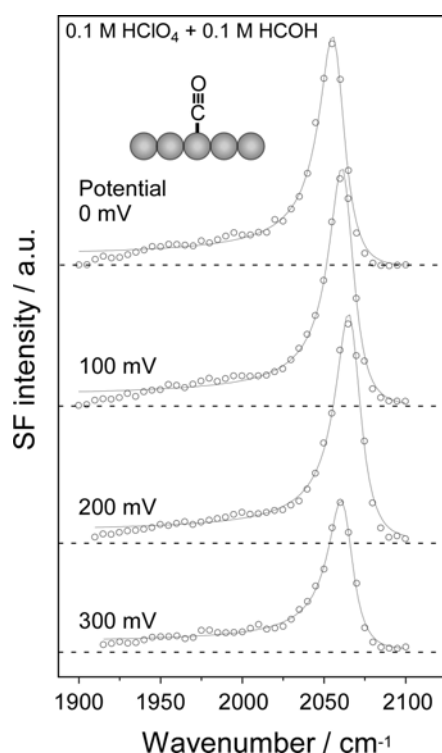


Fig. 1 SFG spectra of CO stretching region measured in 0.1 M HClO_4 +0.1 M HCHO at various potential.

用い、電極電位を 0 mV に保持した状態で HCHO をセル内に導入し SFG 測定を行った。

【結果・考察】0.1 M HCHO を含む電解質溶液中で種々の電極電位で観測された SFG スペクトルを Fig. 1 に示す。2060 cm^{-1} 付近に Pt 原子の on-top サイトに吸着した CO に帰属されるピークが観測された。また、電極電位が正になるにつれピーク波数が高波数側へシフトした。HCHO などの C1 化合物の解離吸着によって生成した CO の電気化学的挙動は古くから反射赤外吸収分光等による研究によって良く調べられており、今回得られた電位依存性の結果は、過去のものと良い一致を示した。次に吸着 CO のピコ秒レーザー励起にともなう動的挙動を追跡するために、時間分解 SFG スペクトルの測定を行った (Fig.

2)。ポンプ光照射前は、Pt 原子の on-top サイトに吸着した CO に由来する SFG ピークが 2064 cm^{-1} に観測された。ピーク強度はポンプ光照射によって急激に減少し、約 16 ps と極めて速い時定数で回復した。またポンプ光照射直後に新たに 1980 cm^{-1} 付近にブロードなピークが出現していることが分かった。これはポンプ光照射により Pt-CO 間の結合が緩み、on-top に吸着していた CO が multifold サイトへ過渡的に変化したものであると現在のところ考えている。吸着 CO の光励起ダイナミクスにおよぼす電極電位および CO 被覆率の効果を調べた。

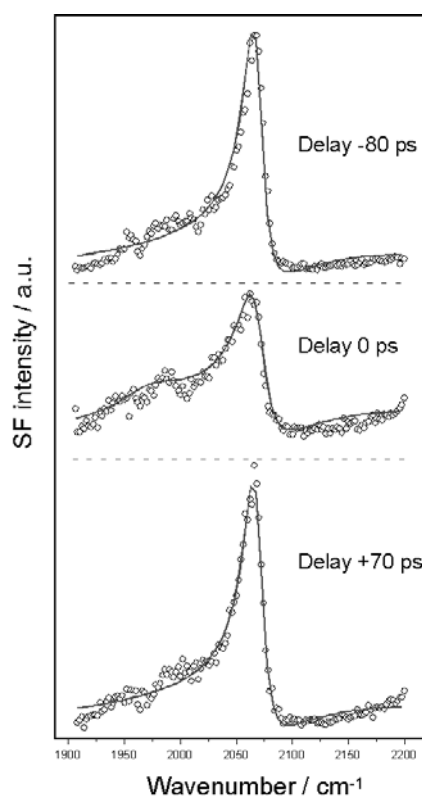


Fig. 2 Transient SFG spectra of CO stretching region at the delay time of -80, 0, and 70 ps measured in 0.1 M HClO_4 +0.1 M HCHO. Potential was kept at 0 mV.