

2C02

表面増強赤外吸収分光法を用いた電極表面光励起過程の時間分解観察

(北大触セ¹・東工大資源研²・CREST/JST³) 山方 啓¹・内田太郎¹・久保田純²・大澤雅俊^{1,3}

【はじめに】

表面反応や電極反応の機構を調べるには、外的刺激に応答する吸着分子の挙動を調べることが必要である。赤外振動スペクトルは吸着分子の構造や配向、電子状態の変化に鋭敏に応答するため、時間分解測定を行うことで、吸着分子の反応過程を追跡することができる。しかし、吸着分子の絶対数は少なく、反応に伴う変化量は小さいため、反応過程の追跡には高感度測定が不可欠である。そこで、本研究では、ピコ秒赤外パルスを用いた時間分解測定に微粒子構造を持つ金属表面では光電場強度が増強される表面増強効果[1]を組み合わせることで、高感度時間分解観察を可能にした。超高真空中で CO が吸着した Pt 表面にレーザーパルスを照射すると、Pt-CO 間の電子遷移が励起され、CO(a)が脱離することが知られている[2]。本研究では、電極表面におけるこの過程を取り上げ、レーザー光照射に伴う反応電流を測定し、CO(a)の振動スペクトルの変化と比較することで電極表面光励起過程の理解に努めた。

【実験】

レーザー光照射に伴う過渡電流測定では、電極に Pt 板 (5x5x0.1 mm) を用い、ナノ秒 Nd:YAG レーザー (パルス幅 6 ns, 10 Hz) の二倍波(532 nm)を電極に照射して、流れる電流を自作の高速ポテンシオスタットを通して観察した。また、時間分解赤外分光測定では、Si プリズム上に無電解メッキ法で調製した Pt 薄膜を電極として用い、この表面にピコ秒 Nd:YAG レーザー (パルス幅 35 ps, 10 Hz) からの二倍波(532 nm)を電極に照射し、CO の変化を OPG/OPA、DFG による波長可変赤外パルスを用いて観測した。

【結果と考察】

CO/Pt 電極表面の光誘起過渡電流測定

Fig. 1 に Pt 電極に 532 nm のレーザー光を照射して測定した過渡電流を示す。CO(a)がない表面に光を照射すると、小さなカソード電流が流れるが、CO を吸着させると、強度が数十倍大きなアノード電流とカソード電流が流れる。これらの電流の光強度依存性を調べた結果が Fig. 2 である。光が弱いときにはアノード電流のみが流れ、光強度が 30 mJ cm^{-2} を越えると、カソード電流が流れはじめる。これらの電流は光強度に対して、それぞれ比例、指数関数的に増加することから、アノード電流は一光子吸収、カソード電流は熱過程あるいは多光子吸収で誘起されることが分かる。これらの電流は、CO が表面に吸着することで初めて観測されることから、Pt から CO(a)の非占有準位 $5\sigma_a$ 、 $2\pi_a^*$ への電子遷移、CO(a)の脱離過程が関与していると考えられる。

CO/Pt 電極表面のピコ秒時間分解赤外分光測定

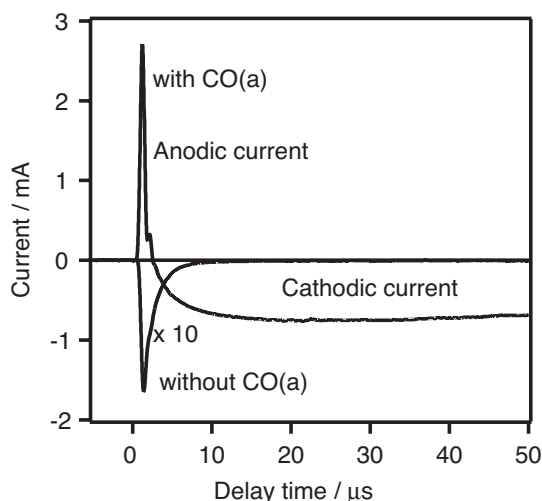


Fig. 1 COが吸着したPt電極表面(0.1 V vs. RHE)に532 nmのレーザーパルス(6 ns, 10 Hz, 35 mJ cm⁻²)を照射して測定した過渡電流。

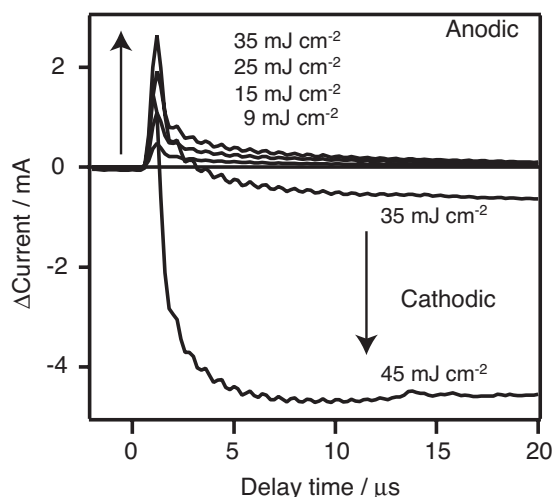


Fig. 2 COが吸着したPt電極表面(0.1 V vs. RHE)に532 nmのレーザーパルス(6 ns, 10 Hz, 35 mJ cm⁻²)を照射して測定した過渡電流の光強度依存性。

次に、光照射に伴うCO(a)の変化をピコ秒時間分解赤外分光法を用いて調べた。Fig. 3を見て分かるように、表面増強効果を用いることで、十分なS/N比の単分子層ピコ秒時間分解赤外吸収スペクトルの測定が可能になることが分かる。表面に532 nmのパルス光を照射すると、CO伸縮振動のバンドは強度が増大し、数cm⁻¹低波数側にシフトする。そして、この変化はナノ秒近く持続する。CO/Ptの赤外可視和周波発生(SFG)分光測定の場合、可視光に532 nmを用いると、SFG過程がPtからCO(a)の5σ_aへの電子遷移と共鳴するため、強度が増強されることが報告されている[3]。赤外吸収の場合、5σ_aへ電子遷移が起こるとCO(a)の双極子モーメントが大きくなるため、吸収強度も大きくなると期待される。しかし、増強がポンプ光照射後もナノ秒近く継続すること、そして、電子状態の変化にしては振動数の変化量が小さいことが疑問に残る。また、SFGを用いた同様な測定では、ポンプ光を照射するとバンド強度は減少する。したがって、このような光照射による赤外吸収強度の増強は、赤外分光法やSi上に作成した金属薄膜、電極系に特有の現象である可能性がある。前述の過渡電流測定の結果と併せてその機構を検討中である。

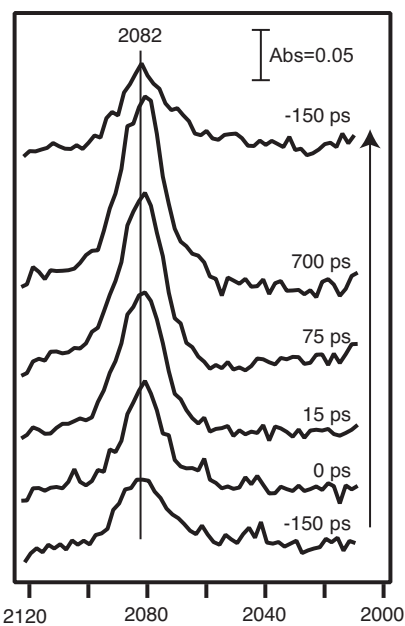


Fig. 3 COが吸着したPt電極表面(0.4 V vs. RHE)に532 nmのレーザーパルス(35 ps, 10 Hz, 2 mJ cm⁻²)を照射して測定した時間分解赤外吸収スペクトル。

[1] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2861 (1997).

[2] K. Fukutani, M. Song, Y. Murata, *J. Chem. Phys.* **103**, 2221 (1995).

[3] K. C. Chou, S. Westerberg, Y. R. Shen, P. N. Ross, G. A. Somorjai *Phys. Rev. B* **69**, 153413 (2004).