

## 2C14

### D<sub>2</sub>O/Pt(111) 界面における CO の超高速振動緩和

(分子研) 長尾昌志, 渡邊一也, 上田正, 松本健俊, 松本吉泰

表面上に吸着した分子の基板との間の束縛振動は、表面反応、拡散、脱離で重要な役割を果たす。金属表面上に吸着した CO の伸縮振動 ( $\nu_{\text{CO}}$ ) は束縛振動と非調和結合するため、 $\nu_{\text{CO}}$  を観測することにより束縛振動についての知見を間接的に得ることができる。これまでに、短パルスレーザーによる電子励起で引き起こされた束縛振動のダイナミクスについての研究がいくつか行われている。<sup>1,2)</sup> 吸着分子である CO が表面上に存在する場合と、他の吸着層との界面に存在する場合にはその振動励起や緩和過程が異なることが予想されるが、その詳細は明らかではない。本研究では Pt(111) 表面上に CO と D<sub>2</sub>O を吸着させ、近紫外光により系を電子励起した場合の CO, D<sub>2</sub>O の振動励起・緩和過程について時間分解和周波分光法 (SFG) により測定を行った。

すべての実験は超高真空チャンバー内で行った。D<sub>2</sub>O/CO/Pt(111) 構造は、CO を吸着し c(4×2) 構造を形成した後、サンプル温度を 140 K に保ち D<sub>2</sub>O を dose することで結晶性 D<sub>2</sub>O を CO/Pt(111) 上に作成することにより準備した。時間分解 SFG 測定はフェムト秒赤外光を用いたブロードバンド検出により行った。<sup>3)</sup> Ti:sapphire レーザー (150 fs, 800 nm, 1 kHz) の出力を 2 つに分け、一方から OPG/OPA, DFG システムにより赤外光 (150 fs, 3–5  $\mu\text{m}$ ) を発生し、もう一方を LBO により第 2 高調波 (400 nm) に変換しポンプ光とした。2 倍波に変換されなかった基本波を回折格子とスリットにより狭帯域化し SFG 用の可視光 ( $\sim 2$  ps) とした。狭帯域化した可視光と赤外光により SFG を発生させ、ポンプ光と赤外光の遅延時間 ( $t$ ) の関数として CCD 検出器で測定した。測定は 80 K で行った。

D<sub>2</sub>O を約 3 ML 吸着した時の D<sub>2</sub>O/CO/Pt(111) の時間分解 SFG スペクトルを図 1

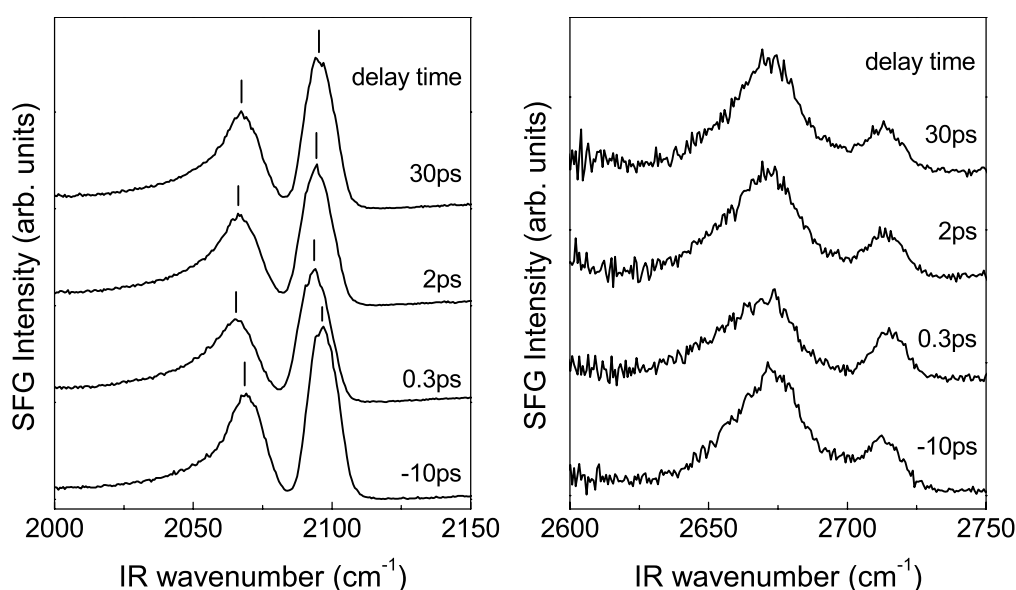


図 1. D<sub>2</sub>O/CO/Pt(111) の時間分解 SFG スペクトル (D<sub>2</sub>O:  $\sim 3$  ML 吸着)。

に示す。2068  $\text{cm}^{-1}$  のピークは  $\text{D}_2\text{O}$  と相互作用した  $\text{CO}$  分子の  $\nu_{\text{CO}}$  (p-CO とする), 2096  $\text{cm}^{-1}$  は相互作用していない  $\nu_{\text{CO}}$  (f-CO とする) と帰属した。2 本の  $\nu_{\text{CO}}$  が観測されるのは,  $\text{D}_2\text{O}$  が島状に成長し  $\text{D}_2\text{O}$  と相互作用する  $\text{CO}$  と, しない  $\text{CO}$  が存在するためだと考えられる。また, 2671  $\text{cm}^{-1}$  のピークは  $\text{CO}$  と相互作用している  $\text{D}_2\text{O}$  分子の  $\nu_{\text{OD}}$  (p-OD とする), 2713  $\text{cm}^{-1}$  は  $\text{D}_2\text{O}$  結晶の真空側に露出した free OD (f-OD とする) に由来するピークと帰属した。 $\nu_{\text{CO}}$  の時間分解スペクトルは p-CO, f-CO とともに  $t = 0.3\text{--}30$  ps では強度が減少し, レッドシフトする。一方,  $\nu_{\text{OD}}$  では p-OD, f-OD とともに  $t = 0.3\text{--}30$  ps では強度が減少するが, 有意なシフトは観測されなかった。これらのスペクトル変化は,  $\nu_{\text{CO}}$  の場合は過去の研究で明らかになっているように, ポンプ光による基板励起に伴い Pt と  $\text{CO}$  間の束縛振動が励起され, これが  $\nu_{\text{CO}}$  と非調和結合するためである。 $\nu_{\text{OD}}$  の場合も類似した機構により引き起こされると考え,  $\text{D}_2\text{O}$  の低振動数のモードが励起され, それと  $\nu_{\text{OD}}$  が非調和結合することにより強度変化が起きたと考えた。

図 2 に各ピークにおける最大強度の遅延時間依存性を示す。ある遅延時間における強度を  $I$ ,  $t = -10$  ps における強度を  $I_0$  とし, 簡単化して低振動数モードが励起された分子の割合を  $(1 - \sqrt{I/I_0})$  に比例すると仮定する。単一指数関数を仮定して時間変化を解析すると, 強度回復の時定数は f-CO で  $\sim 4$  ps, p-CO で  $\sim 1.5$  ps, p-OD で  $\sim 0.5$  ps となった。 $\nu_{\text{CO}}$  の強度回復時間を比較すると p-CO の方が f-CO よりも速く,  $\text{D}_2\text{O}$  と相互作用することにより Pt と  $\text{CO}$  の間の束縛振動の振動緩和速度が増大したと考えられ

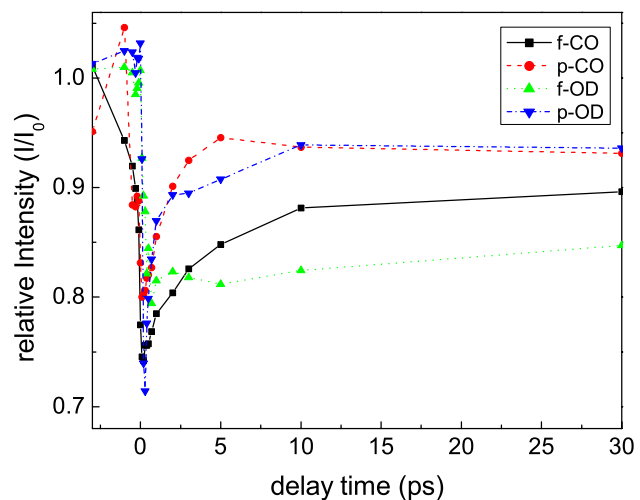


図 2. f-CO, p-CO, f-OD, p-OD 各ピークにおける最大強度 ( $I$ ) と遅延時間依存性。強度  $I$  は  $-10$  ps における強度 ( $I_0$ ) で規格化。

る。一方  $\text{D}_2\text{O}$  の場合, 強度回復は p-OD では数ピコ秒の短い時間領域で起こっているのに対し, f-OD の強度は 30ps 以内では強度減少後ほとんど変化が起こらない。このことから, 振動緩和は  $\text{CO}$  と相互作用している界面の  $\text{D}_2\text{O}$  では速く起こるが, 表面に露出している  $\text{D}_2\text{O}$  では数ピコ秒の短い時間領域ではほとんど振動緩和しないと考えられる。

- 1) M. Bonn et al.: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 4653.
- 2) F. Fournier et al.: J. Chem. Phys. **121** (2004) 4839.
- 3) L.J. Richter et al.: Opt. Lett. **23** (1998) 1594.