

2C02

時間分解SFG法によるice/CO/Pt(111)界面のエネルギー移動過程のダイナミクス
(東工大資源研¹, 神戸大分子フォト², 法政大情報³, 東大工⁴, SORST, JST⁵)

○久保田 純¹, 和田 昭英², 狩野 覚³, 堂免 一成^{4,5}

【序】水/固体界面は触媒反応や電気化学のみでなく大気化学や宇宙化学にも関わる基本的な界面であり、その超高速ダイナミクスは非常に興味深い。近年、和周波発生法(SFG)や超高速電子線回折によって原子レベルで規定した水(氷)/固体界面のダイナミクスが調べられてきた[1-5]。非共鳴の近赤外パルスで固体基板に照射すると、基板の電子温度が急激に上昇し、そのエネルギーは基板の格子振動や吸着種の振動へと散逸する。この際に、氷の結晶の過渡的な融解[2]や格子定数の拡大[3]が観察されている。また、基板から氷の層へのエネルギー伝播には100~300 psの時定数が存在することが示唆されている[1-3,5]。一方、氷結晶層の外周に位置する非水素結合性の水酸基に対しては数ps以下の非常に速いエネルギー伝播が起きていることを示唆する報告もあり[4]、固体表面の氷の層へのエネルギー散逸に関わる超高速ダイナミクスはさらなる検討が必要である。本研究では、我々が従来用いてきたパルス幅35 psの装置に換え、パルス幅3 psの装置を用い測定の精度を上げ、いくつかの氷の振動モードの過渡応答について検討し、より詳細なエネルギーダイナミクスを解明する。

【実験】実験にはTi:Sapphireレーザーを用い、SFG用の波長可変赤外光パルスはOPO/DFGによって得た。可視光パルスは基本波800 nmを用いた。これらを同時にPt(111)表面に照射しSFG光を発生させ、光学フィルター、分光器を通した後に光電子増倍管で検出した。プローブ光は共にp偏光を用いた。ポンプ光は基本波800 nmをs偏光で用い、ポンプ光によって発生するSFG光は空間的に分離した。

【結果と考察】30層のice likeなD₂O層を飽和吸着したCO/Pt(111)表面に吸着させポンプ光を照射したときの過渡SFGスペクトルを図1に示す。2050 cm⁻¹のピークはatopサイトに吸着した前吸着したCOによるもので、吸着D₂Oによって相互作用を受けている。氷の水素結合性O-D伸縮振動は2280 cm⁻¹と2510 cm⁻¹に観察された。これらのSFG光は氷結晶中の水の配向性によって30層全体から発生している。2280 cm⁻¹のピークは氷結晶中の水分子が同位相で対称伸縮振動している振動モードによるものであり、2510 cm⁻¹のピークは逆対称伸縮振動を含む縮重したいくつかの振動モードがオーバーラップしているものである。ポンプ光が照射されると2つの氷のピークは共に強度が減少しているが、これはそれぞれの振

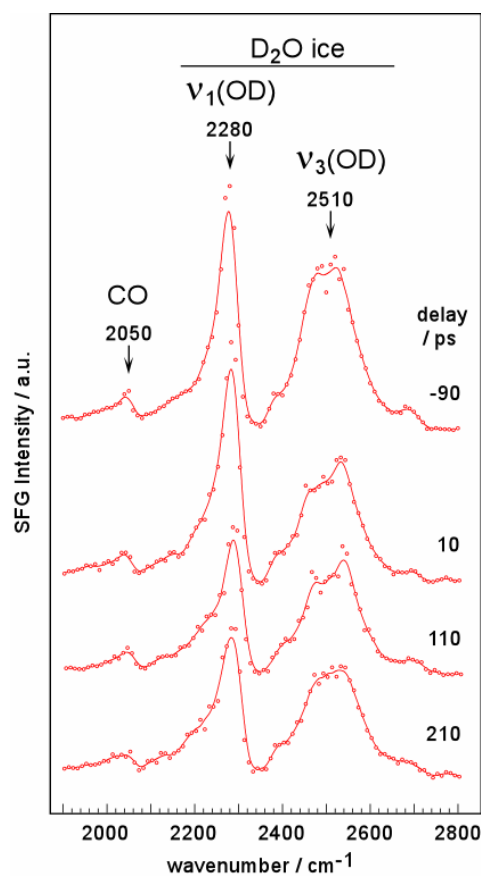


図1 30層のD₂O/CO/Pt(111)の過渡スペクトル(120 K)。

動モードと強くカップリングしている低波数の振動モードが基板からのエネルギー移動によって熱励起され、それが観察された振動モードのブロードニングによる強度減少につながったためである。

これらのピーク強度の過渡変化を図2に示す。2280 cm^{-1} の信号の過渡的な減少は200 psかけて起こるが、2510 cm^{-1} のピーク強度の減少はパルス幅(3 ps)以内で起こっている。このように応答時間が大きく異なることから、それぞれの振動モードがカップリングしている先の低波数のモードは別のものであり、さらにそれらは200 psという時間領域では熱平衡に達していないことを示している。振動の対称性から考えると、全対称なOD伸縮振動は全対称的な格子振動と強くカップリングしていると推測できる。

同様な実験は H_2O についても行ない、同様な過渡変化の違いを見出した。このことから、氷結晶の結合音や倍音によるポンプ光の吸収による直接加熱の可能性は否定された。

これまでに、パルス照射による基板加熱からの氷の結晶の過渡的な融解[2]や氷の格子定数の変化[3]が報告されているが、いずれも数百psの時間スケールで変化が起きている。また、水溶液/金属電極界面でも同様な時間スケールで水分子の配向変化が起きていることが報告されている[5]。これらは2280 cm^{-1} のモードにカップリングしている格子振動の熱励起を介した現象であると示唆される。一方、氷格子の振動モードによっては数ピコ秒以内に加熱されているものもあることを本研究は示しており、非水素結合性水酸基の応答が速いことは[4]、この速く暖まる低波数モードが強く関与しているものと考えられる。図3に見出されたエネルギー移動のモデルを示す。

本研究は科学研究費補助金(18550008, 16072208)の補助で行なわれている。

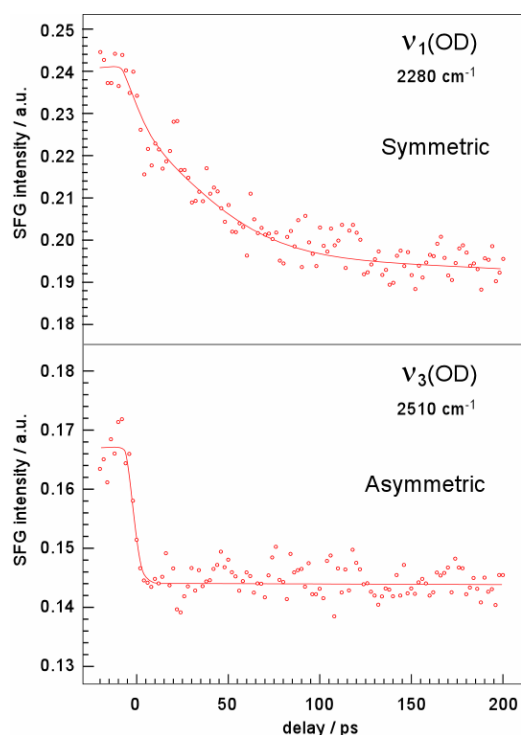


図2 30層の $\text{D}_2\text{O}/\text{CO}/\text{Pt}(111)$ の氷由来のSFGピーク強度の過渡変化(120 K)。

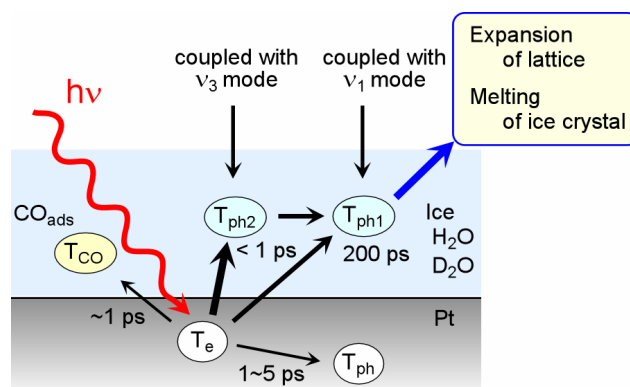


図3 エネルギー移動のモデル。 T_e : electronic temperature, T_{ph} : phonon temperatures.

[1] J.Kubota, A.Wada, K.Domen, S.S.Kano, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 476 (2002).
 [2] J.Kubota, A.Wada, S.S.Kano, K.Domen, *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 217 (2003).
 [3] C.-Y. Ruan, V.A. Lobastov, F. Vigliotti, S. Chen, A.H. Zewail, *Science*, **304**, 80 (2004).
 [4] 長尾昌志, 渡邊一也, 上田正, 松本健俊, 松本吉泰、分子構造総合討論会2005、2C14.
 [5] A. Yamakata, T. Uchida, J. Kubota, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6423 (2006).