

フェムト秒赤外パルスを用いた

赤外—赤外—可視和周波発生表面振動分光の試み

(分子研) ○渡邊一也、長尾昌志、松本健俊、松本吉泰

【序】表面吸着種の振動分光法としては、赤外反射吸収分光や表面和周波発生振動分光法、高分解能電子エネルギー損失分光法などが確立されているが、複数の吸着種が共存する場合や、大きな分子の吸着種の場合、しばしばスペクトル形状が複雑になり解釈に困難が生ずる。一つの解決策として、振動モード間の結合に関するより直接的な知見を得ることを目的とした2次元分光への拡張が考えられる。このような試みとして過去に、Bonn, Choらにより赤外—赤外—可視 (IIV) 和周波発生分光法が報告されているが、これまで単一の赤外パルスによる2量子遷移と可視光との和周波観測に関する報告に限られていた¹⁾。我々は、異なる2つの赤外光源を用いることで、振動数の離れた2つのモード間の結合を調べることが可能になると考え、超高真空下での固体表面に適用可能なシステムの構築を行ってきた。今回超高真空中の金属表面における共吸着系に適用した場合の結果について報告する。

【実験】市販のTi:Sapphire再生増幅器 (Spectra physics, spitfire-pro, 130 fs, 2 mJ/pulse, 1 kHz) の出力を3つにわけ、1つを市販のOPG/OPA (TOPAS)および差周波発生によりフェムト秒中赤外光 (2.5~10 μm) に変換する。もう一つの出力の一部をサファイア板に集光し近赤外光を得、これを800 nmの光によりKTA結晶中でパラメトリック増幅を行い、アイトラー光として2.5~3.7 μm の赤外光を得た。3個のKTA結晶を用いて4段増幅した結果、赤外光の出力は3 μm で約6 $\mu\text{J/pulse}$ であった。残りの再生増幅器からの出力は回折格子とスリットの組み合わせにより狭帯域化して幅2 ps、中心波長800 nmの「可視光」とし、上記2つの赤外パルスとともに超高真空チェンバー ($< 2 \times 10^{-10}$ Torr) 中の試料表面にCaF₂レンズを用いて集光した。試料からの和周波信号を、フィルター、分光器を通して液体窒素冷却CCDにより検出した。

【結果】図1に超高真空中に保持したGaAs単結晶表面からのIIV和周波スペクトルを示す。2つの赤外パルスの中心波数は3400 cm^{-1} (IR1) および2100 cm^{-1} (IR2) とした。それぞれの赤外光と800 nmとの2次のSFGに加え、5500 cm^{-1} 付近にIR1+IR2+800 nmのIIV信号が観測された。IIV和周波発生過程は3次の過程であるので、信号にはバルクからの寄与が大きいと考えられる。

次に、超高真空中のPt(111)表面にCOを0.5 ML (c(4×2))吸着させた系およびCOとNH₃を共吸着させた系について、同様の測定を行った。図2にそれぞれの系での2次のSFGスペクトルを示す。CO/Pt(111)では、on-top CO伸縮振動の強いピークが観測され、倍音領域にIR2+IR2+800nmのIIV信号が観測される(図3)。CO分子由来の信号は、Pt基板バルクからのブロードなバックグラウンドに重なって、dipとして観測

される (図3 矢印)。これは、BonnらがRu上で観測したCO間の双極子-双極子結合に由来する信号と同様のものと考えられる¹⁾。背景信号との位相の違いにより、ここではdipとして現れている。この表面にNH₃を共吸着させると、CO伸縮振動の2次のSFG信号強度は約1/10に減少し、3000~3400 cm⁻¹に水素結合したNH₃由来の2次のSFG信号が観測された (図2)。ここで、CO伸縮振動とNH伸縮振動の間の結合を期待して、両者の和の振動数の領域を観測すると5400 cm⁻¹付近にブロードな信号が観測された (図4)。ここには、分子間のモード結合に由来する成分も含まれていると期待されるが、今のところ、吸着量の変化に対応した成分は観測されておらず、Pt基板バルク由来の信号が主であると考えられる。現在、光源の強度揺らぎを補正し、吸着種由来の弱い信号を抽出する測定を試みている。

【文献】1) M. Bonn, et al. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1566 (2001).

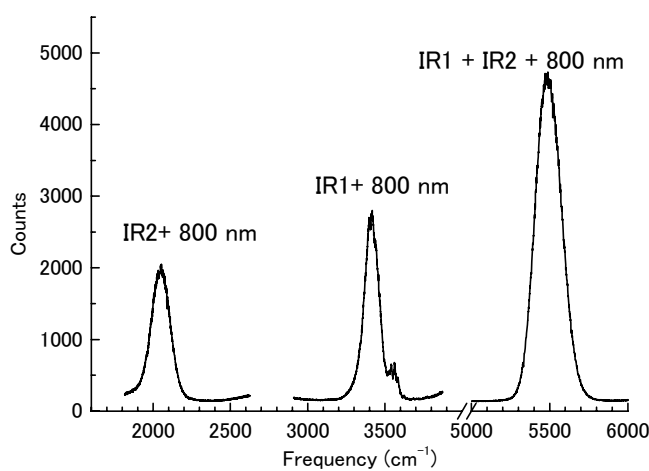


図1 GaAs 単結晶からの SFG 信号。

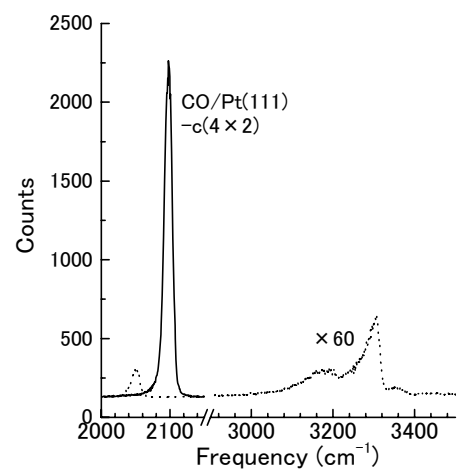


図2 CO/Pt(111) (実線)、NH₃/CO/Pt(111) (点線) からの2次SFG信号。

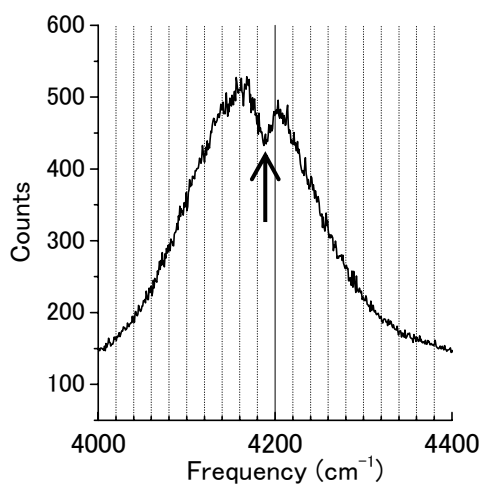


図3 CO/Pt(111)からのIR2+IR2+800nmのIIV信号。

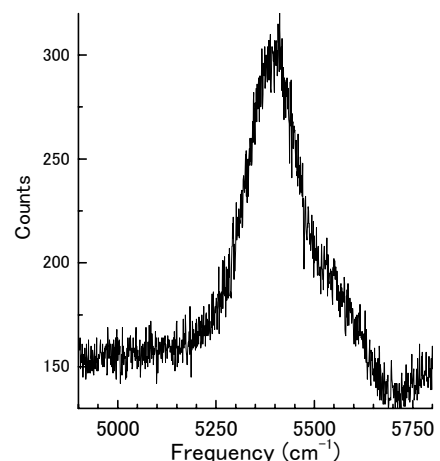


図4 NH₃/CO/Pt(111)からのIR1+IR2+800nmのIIV信号。