

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750012

研究課題名（和文） 表面反応制御を目指した吸着種核波束ダイナミクスの観測と制御

研究課題名（英文） Observation and control of surface adsorbate nuclear wavepacket dynamics toward surface reaction control

研究代表者

渡邊一也（WATANABE KAZUYA）

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30300718

研究成果の概要：本研究課題では、表面化学反応の制御を念頭に置き、超短パルスレーザー光誘起の固体表面吸着種の核波束運動の観測・制御を行うことを目的とした。主な成果として、まず時間分解第2高調波測定光学系の構築と、それによる銅(111)面上のセシウム原子の振動コヒーレンスの時間領域観測に成功した。また、位相敏感検出型の超高速時間分解赤外・可視和周波発生振動分光システムを構築し、束縛振動励起による分子内振動の振動数変化のダイナミクス観測を行った。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：表面光化学、凝縮系超高速分光

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面ダイナミクス、非線形分光、超高速分光、表面光化学

1. 研究開始当初の背景

気相や液相等の均一系においては、極短パルスによる超高速時間分解分光による分子の核波束運動の観測や反応制御の試みが多数報告されているが、触媒反応場として重要な固体表面に関してはその例は極めて少なかった。

2. 研究の目的

研究代表者により既に実績のある表面吸着種の振動波束運動観測技術をさらに拡張し、より広い吸着系での振動観測とそれによる

核波束運動の知見を積極的に活用した反応制御スキームを探ることを目的とした。

3. 研究の方法

超高真空下の良く規定された単結晶表面を対象とし、フェムト秒～ピコ秒の時間幅を有する極短パルスレーザー光を用いた時間分解分光手法を開拓し、表面吸着種の核波束運動観測による表面ダイナミクスの解明を目指した。具体的には、次の2つの分光手法の開拓を行った。

（1）フェムト秒時間分解第2高調波測定に

よる表面吸着原子種の振動波束観測。
 (2) 位相敏感検出フェムト秒赤外 - 可視和周波発生振動分光による表面吸着分子種の振動波束観測。

4. 研究成果

(1) 金属表面上の分子種の束縛振動コヒーレンス観測のための既存の超短パルス光発生装置の改良と、これを用いた表面非線形分光の光学系構築。

既存のチタンサファイアレーザー(中心波長 800 nm、パルス幅 130 fs)のパルス幅を 1/5 程度の 30 フェムト秒以下に圧縮する光学系を構築し、パルス圧縮に成功した。Kr ガスを約 2 気圧封入したセル中にレーザー光を集光し、スペクトルのブロード化を行い、負分散ミラーで反射させることにより、チャープを取り除いた。これまで用いていたパラメトリック増幅器による超短パルス化では、光強度が十分でなく、今回のパルス圧縮により広い対象の吸着種の振動励起・観測が可能になると期待される。構築した光学系の模式図を図 1 に示す。

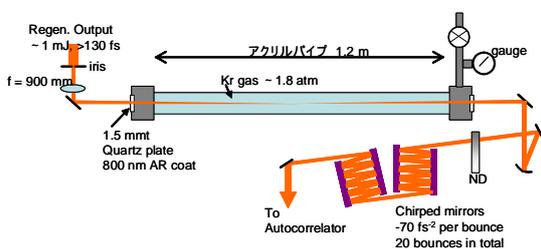


図 1 希ガスセルを用いたパルス圧縮光学系の模式図

デモンストレーションとして、時間分解第 2 高調波測定光学系を構築し、超高真空下における銅(111)面に吸着したセシウム原子の振動コヒーレンスの時間領域観測に成功した。これは pump 光によりセシウム - 銅基板間の伸縮振動を巨視的な領域で位相を揃えて発生し、続く probe 光によりその原子変位を時間領域で捉えたものであり、原子の運動を観測していることになる。典型的な観測例を図 2 に示す。

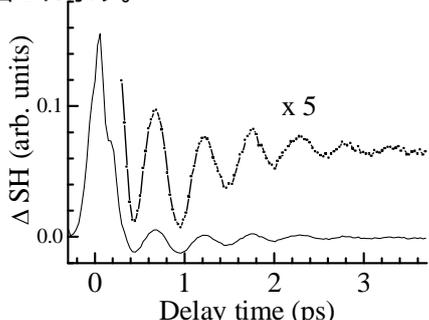


図 2 セシウム吸着銅表面のコヒーレント振動測定結果

またこの結果から、レーザー照射によるプラズモン励起による第 2 高調波発生 of 強い増強が起きることが分かった。

また、図 3 はカリウム吸着銅表面において、カリウム被覆率を系統的に変化させてコヒーレント振動を観測した結果を示す。この測定の結果 80% 以上の高被覆率領域で、振動数が 50% 以上減少する現象を見出した。これは被覆率の増大による吸着系の構造変化を示唆しており興味深い。また、励起後数 10 フェムト秒以内の第 2 高調波測定 of 信号が、被覆率に依存して変化し、光励起後の表面準位での超高速電子緩和ダイナミクスを反映していることを見出した。

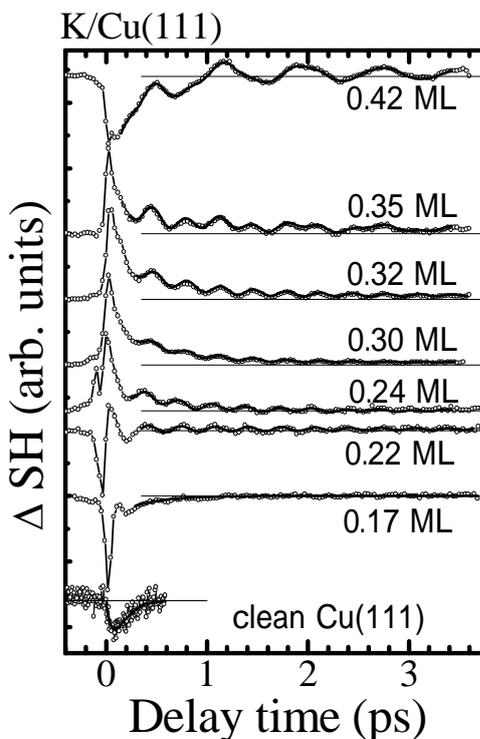


図 3 カリウム吸着銅表面のコヒーレント振動測定結果

(2) 金属表面上の分子種の束縛振動コヒーレンス観測のための位相敏感検出型の超高速時間分解赤外 - 可視和周波発生振動分光(SFG)システム構築と、超高真空下での吸着分子への適用。

既存のチタンサファイアレーザー(中心波長 800 nm、パルス幅 130 fs)を励起源としてパラメトリック増幅・差周波発生により中赤外域のフェムト秒パルスが発生させ、これと約 1 ps の時間幅に狭帯域化した 800 nm 光とを真空チャンバー中の試料表面に集光し、表面吸着分子の分子内振動への共鳴増大による和周波信号を発生させた。チャンバーからの出射信号はチャンバー外で発生させた局

部光と干渉させることで、位相敏感検出を行った。図4に時間分解赤外 - 可視 SFG の概念図をまた、図5に構築した測定光学系の模式図を示す。

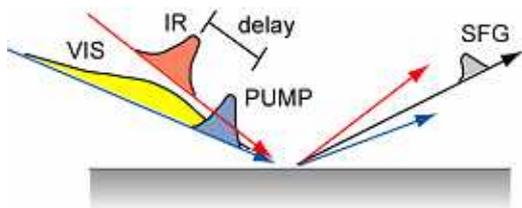


図4 時間分解赤外 - 可視 SFG 振動分光の概念図。 pump による吸着系の電子励起を行い、吸着種の振動励起ダイナミクスを IR と VIS の和周波信号の測定により行う。

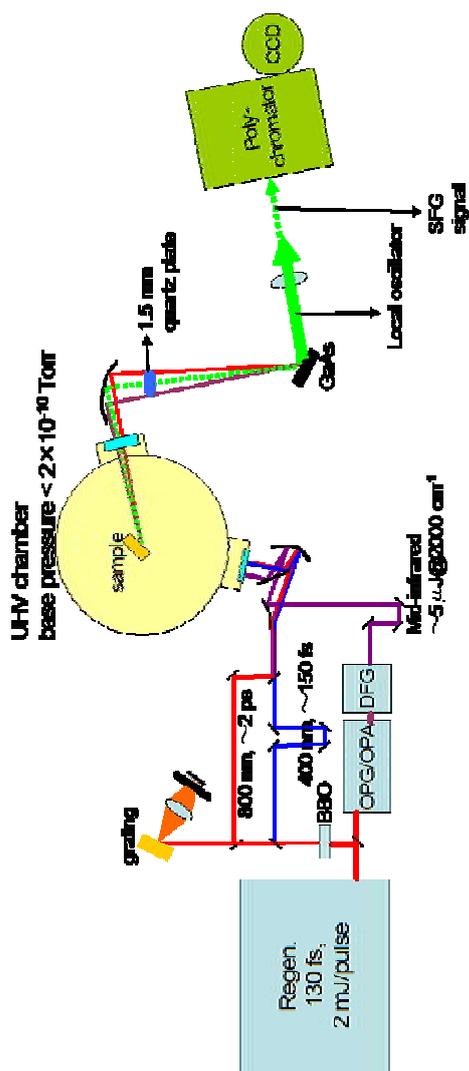


図5 位相敏感検出型時間分解赤外 - 可視 SFG 振動分光システム (スペースの都合上90度回転して表示)

測定対象として白金(111)面上の一酸化炭素分子(CO)を対象を選び、400 nm のフェムト秒パルスを励起光として金属上の電子励起を行い、高温基板電子と一酸化炭素分子の相互作用により吸着分子の束縛振動が励起される過程を、分子内振動モードのスペクトル変化として捉えた。図6に典型的な測定結果を示す。2100 cm^{-1} 付近の干渉波形が on-top サイトの CO、1850 cm^{-1} 付近の干渉波形が bridge サイトの CO の伸縮振動に対応する。

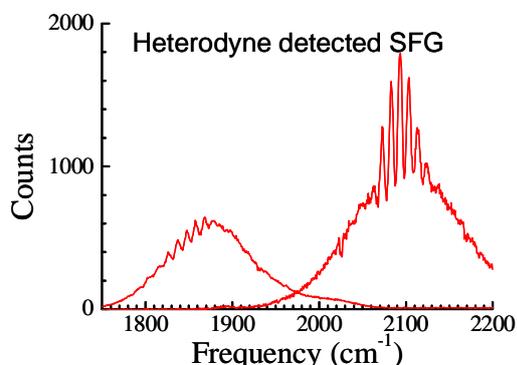


図6 位相敏感検出型 SFG による白金上の CO 分子の振動スペクトル。

位相敏感検出を用いることで、分子内振動による分極の時間変化を直接捉えることが可能になる。すなわち、得られた振幅と位相の情報からピコ秒の時間領域の CO 伸縮振動の分極の時間変化を推定することができる。この時間領域波形を時分割フーリエ変換することにより、束縛振動励起による分子内振動の振動数変化のダイナミクスを詳細に追跡できることを示した。図7に測定により明らかになった CO 伸縮振動数の時間変化を示す。図7の横軸は、IR パルスピークからの時間、縦軸は分極の振動数である。横軸 0.5 ピコ秒の時点で 400 nm pump 光が入射し、吸着系が励起される。それに伴い、CO 伸縮振動のコヒーレンスの振幅が減少し、ピーク振動数が低振動数側にシフトすることがわかる。

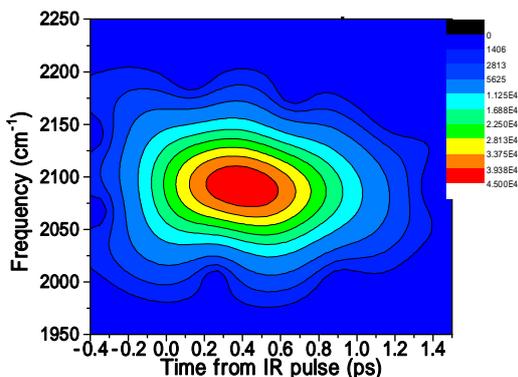


図7 on-top CO 振動スペクトルの時間変化

(3) 研究の意義と今後の展望

これまで実績のあった時間分解第2高調波分光、時間分解SFG分光手法をさらに改良し、高感度化や、スペクトルの位相情報等の新しい情報の取得を可能にした意義は大きい。適用した系では、これまで知られていなかった超高真空下の金属表面吸着系の振動ダイナミクスを明らかにする成果を挙げており、表面での光誘起素過程の理解に大きく貢献すると考えられる。今後の展開としては、特に(2)で述べられた位相敏感検出時間分解SFGの測定対象を他の吸着分子系にも広げ、光誘起化学反応過程における振動ダイナミクスの時間領域観測を目指す。そこで明らかになったダイナミクスの知見をもとに、光電場制御による表面反応の制御を推し進めていくことが可能になると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Masashi Nagao, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto, "Ultrafast Vibrational Energy Transfer in the Layers of D₂O and CO on Pt(111) Studied with Time-Resolved Sum-Frequency-Generation Spectroscopy", The Journal of Physical Chemistry C, 2009年、印刷中、査読有

[学会発表](計6件)

渡邊一也、冬木正紀、松本吉泰、カリウム吸着遷移金属表面のコヒーレント振動、分子科学討論会2007、2007年9月19日、東北大学

渡邊一也、アルカリ吸着金属表面でのコヒーレントフォノン、物材機構・東工大応セラ研合同シンポ「凝縮系の超高速現象とコヒーレント制御」、2008年2月21日、東京工業大学

渡邊一也、松本吉泰、アルカリ吸着銅表面での超高速時間分解第2高調波測定、日本物理学会秋季大会2008、2008年9月21日、岩手大学

渡邊一也、井上賢一、中井郁代、松本吉泰、時間分解SHGによるアルカリ吸着金属表面のダイナミクス、表面界面スペクトロスコピー2008、2008年12月6日、大阪

渡邊一也、井上賢一、松本吉泰、超高真空下金属表面吸着種に対する新規振動分光法の開拓：ヘテロサイン検出SFGと2色赤外2重共鳴SFG、理研シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」、2009年3月23日、理化学研究所

渡邊一也、松本吉泰、遷移金属表面上の単層アルカリ原子の振動コヒーレンス、日本物

理学会2009年春季大会、2009年3月27日、立教大学

[その他]

ホームページ

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/organization/member/kw.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊一也 (WATANABE KAZUYA)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30300718