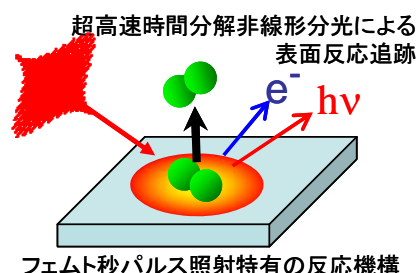


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-2. 時間分解分光
小項目	1-2-10. 界面・表面のフェムトケミストリー

概要（200字以内）

フェムト秒パルスレーザー光を用いた超高速非線形分光法の進展により、固体表面での原子や分子の拡散・脱離などの反応過程をサブピコ秒の時間スケールで観測することが可能となってきた。フェムト秒レーザー照射特有の反応機構も発見され、表面光化学反応をフェムト秒パルスで制御する試みが進められている。更なる発展には、反応物の堆積に伴う測定上の問題を解決することが不可欠と考えられる。



現状と最前線

フェムト秒レーザー光を用いた固体表面吸着種の光化学反応の研究は、90年代初頭より行われ、フェムト秒レーザーによって引き起こされる特異な現象の探索、高い時間分解能を利用した反応初期過程の解明を目指して研究が行われている。各種超高速非線形分光により、よく規定された固体表面での原子や分子の、脱離や拡散現象の実時間観測が可能になってきた。

①フェムト秒パルスを探プローブとした表面反応追跡

フェムト秒スケールで起きる表面反応を直接時間領域観測する試みでは、時間分解2光子光電子分光による研究の寄与が大きい。特に、金属・半導体表面上での吸着種—基板間の光誘起電子移動反応について、フェムト秒スケールでの電子のエネルギー緩和や位相緩和の時間領域観測が報告されている。またこの手法により、電子移動に伴う吸着種の核のダイナミクスを観測することも可能で、金属上のアルカリ原子や有機分子、半導体上のアルコール分子について、フェムト秒～ピコ秒スケールの脱離過程や配向緩和過程を、光電子スペクトルの時間変化を介して観測する実験が行われている。

また、時間分解赤外—可視（近赤外）和周波発生振動分光法をプローブとして、サブピコ秒スケールの表面反応を追跡することも可能である。最近、白金表面での一酸化炭素分子のレーザー誘起拡散過程を時間分解観測した成果が報告された。これは、分子内伸縮振動数の吸着サ

イト依存性を利用し、振動スペクトルの時間変化を介して、拡散過程をプローブしたものである。

②フェムト秒パルス照射時に特有な表面反応機構

特に金属基板上の吸着種の反応については、次に述べる多重電子遷移による反応 (Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions: DIMET) が重要である。

近赤外域あるいは可視域の数 mJ/cm^2 程度のフルエンスのフェムト秒パルスを金属基板に照射すると、励起された電子系の電子温度は数千Kに達し、この高温基板電子が吸着種誘起電子軌道を介した非弾性散乱を多数回繰り返すことで、吸着種の振動励起が効率よく起こり、脱離や拡散などの反応に至る。遷移金属表面上の2原子分子の脱離や原子状吸着種の拡散や再結合脱離がこの機構により引き起こされることが知られている[1]。特に、Ru(001)上のCO分子とO原子の共吸着系では、フェムト秒レーザー照射特有の再結合反応が報告されている。これらの反応機構は主に、フェムト秒パルスを2つに分けその遅延時間の関数として反応収率を測定する”two-pulse correlation”実験により調べられている。

③表面反応制御の試み

フェムト秒パルスの波形整形技術を用いて、界面反応の制御を行う試みも始まっており、TiO₂上のRu錯体の色素増感電子移動反応について、波形変調を加えたレーザーパルスによりその効率をある程度制御できることが報告されている。

以上、表面反応素過程の超高速時間分解観測については、実験的観測手法が整ってきた感があるが、まだその適用範囲は狭く、より複雑な反応の研究へ対象を広げていく必要がある。

[文献]

[1] C. Frischkorn and M. Wolf, *Chemical Reviews*, vol. 106, pp. 4207-4233 (2006).

将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

一般に時間分解測定では繰り返し測定が必要なため、反応物が表面に堆積する反応系では測定に困難が生じる。反応物を効率よく脱離させるなど、励起パルス照射ごとに同じ条件を用意できる実験手法の開発が望まれる。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

上記問題が解決されれば、レーザー波形変調による反応効率の制御の探索も容易になると期待され、時間分解計測により得られた超高速過程の知見に基づいた、表面光反応の制御スキームが開拓されると期待される。

キーワード

表面光化学、超高速分光、光刺激脱離、フェムト秒レーザー、固体表面

(執筆者： 渡邊 一也)