

# 時間分解非線形分光による表面超高速ダイナミクスの観測

松本 吉泰

自然科学研究機構・分子科学研究所

## 1. はじめに

近年、超短パルスレーザー光の波形変調により、化学反応を制御しようという研究が活発に行われ、気相や溶液中の分子については解離や異性化反応の選択性や効率をある程度制御できることが実証されている。これらの方法をより複雑な反応に適用し高精度に制御するためには、変調波形を用いた反応過程における原子の運動を時間領域で観測し、反応効率の変化を引き起こす要因を微視的観点から理解することが必要である。一方、これまで制御対象の反応場として気相や溶液中などの均一系のみが取り扱われてきたが、応用面でより重要な固体表面上の吸着分子反応に適用範囲を広げる意義は高い。

このような興味深い条件にもかかわらず、固体表面吸着種、それもよく規定された条件での吸着種に対しては、超高速時間分解測定の研究自体が比較的少なく、まして波形制御の効果を調べた例はないのが現状である。特に吸着種の振動波束ダイナミクス観測に関してはこれまで報告がなく、測定手法自体が確立されていなかった。著者らは最近、清浄金属表面に吸着した単層原子層について、フェムト秒時間分解第2高調波測定 (Time-resolved second harmonic generation, TRSHG) による吸着種の振動波束ダイナミクス (コヒーレント表面フォノン) の観測に初めて成功した<sup>1)4)</sup>。本講演ではこのような非線形分光法を用いた表面での振動ダイナミクス研究の現状と展望について述べる。

## 2. TRSHG による表面振動コヒーレンスの観測

一般に、特定の振動モード  $Q$  の振動周期より短い時間幅のレーザーパルスを用いて物質を励起すると、異なる振動量子準位の重ね合わせ状態 (振動波束) が生成する。このとき、物質系には時間にあらわに依存する変位の期待値  $\langle Q(t) \rangle$  が誘起される。核は系の電子状態で作られるポテンシャルの中で運動するが、逆にコヒーレントな核の運動が電子状態をその振動周期で変調する。この変調は、SH発生之源となる非線形感受率を  $\chi_{nl}$  にあらわれる。  $\chi_{nl}$  をポンプ光により変調を受ける成分  $d\chi_{nl}$ 、およびポンプ光に依存しない成分  $\chi_{nl0}$  に分けられると仮定すると、実際に観測される SH 強度、  $I_{2\omega}$  は

$$I_{2\omega} \propto |\chi_{nl}|^2 = |\chi_{nl0}|^2 + |d\chi_{nl}|^2 + 2 \cdot \text{Re}\{\chi_{nl0} \cdot d\chi_{nl}\} \quad (1)$$

で与えられる。通常  $d\chi_{nl} \ll \chi_{nl0}$  であるので SH 強度変化は(1)式の第3項で与えられ  $d\chi_{nl}$  に比例する。  $d\chi_{nl}$  のうち  $\langle Q \rangle$  に依存する成分を  $d\chi_{nl}(Q)$  と書くと、coherent amplitude が小さい条件下では  $d\chi_{nl}(Q) \propto \langle Q \rangle$  と近似でき、SH 光強度が減衰振動的な時間変化を示すことが分かる<sup>5)</sup>。

## 3. アルカリ吸着金属表面での振動コヒーレンス

図1に被覆率( $\theta$ )が 0.34 ML (1 ML は Pt(111)清浄表面の原子密度、  $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) の場合の Cs/Pt(111)表面、および  $\theta=0.36\text{ML}$  の K/Pt(111)表面からの TRSHG 信号とその振動成分のフーリエスペクトルを示す。すべての実験は同一の超高真空チェンバー内 ( $2 \times 10^{-10} \text{ Torr}$  以下) で、Pt(111)清浄表面にアルカリ原子を蒸着して行った。試料温度は以下特に断らない限り 110K である。測定用の光源は Ti:sapphire レーザーの再生増幅光(パルス幅 150fs, 中心波長 800nm), あるいはこれをベースにした非同軸パラメトリック増幅器(パルス幅約 25 fs, 中心波

長 580 nm)を用いた<sup>3),4)</sup>. 図 1 にしめすように単層以下の被覆率のアルカリ原子を吸着すると、明瞭な振動成分が現れる. それぞれのフーリエスペクトルはアルカリ金属-Pt の伸縮振動数 (K-Pt: 4.8 THz, Cs-Pt: 2.3 THz)にピークを示し, 吸着種-基板間の振動コヒーレンスが誘起されていることが分かる. これは、表面上に多数存在するアルカリ金属-Pt ボンド間の振動が位相を揃えて振動していることに対応する.

図 1 には比較のため, Pt(111)清浄表面での測定結果も示した. 清浄表面で観測される過渡応答は, レーザー照射による Pt 基板電子の励起, 熱緩和過程を反映したものである. 1 ps 以内に観測される減衰成分は, 主に電子-格子相互作用による緩和と考えられ, ここではインコヒーレントなフォノンの励起が起きている. このような Pt 基板の電子状態由来の応答はアルカリ吸着表面ではほとんど観測されない. これは, アルカリ吸着により SH 光強度が清浄表面に比べ 2 桁近く増強されるため, 測定時の信号には吸着層の情報が主に含まれることになり, バルクの情報が相対的に小さくなるためである<sup>3)</sup>.

しかし, アルカリ金属吸着表面から得られた結果を詳しく検討すると金属表面フォノンの情報も得られることがわかる. すなわち, 時間領域のデータを, 指数関数的に減衰する振動波形の線形和と仮定したフィッティング解析を行うと, K および Cs のどちらの場合でも 2.6 ~ 2.9 THz に中心周波数をもつ別の成分が存在することが分かった(図 1b 矢印). この成分は, アルカリ原子の被覆率に応じて, 周波数がシフトし, アルカリ原子が  $2 \times 2$  の周期構造をとる条件では, 2.6 THz に,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  の構造をとる場合には 2.9 THz に現れる. これらの成分はそれぞれ, 清浄表面の M 点および K 点での Pt 表面フォノンモード (Rayleigh モード) に対応するモードが, 吸着原子が周期構造をとるために  $\Gamma$  点に折り返され, 励起されたと考えられる<sup>3)</sup>.

本講演ではさらにコヒーレントフォノン励起機構と緩和ダイナミクスについて議論する.

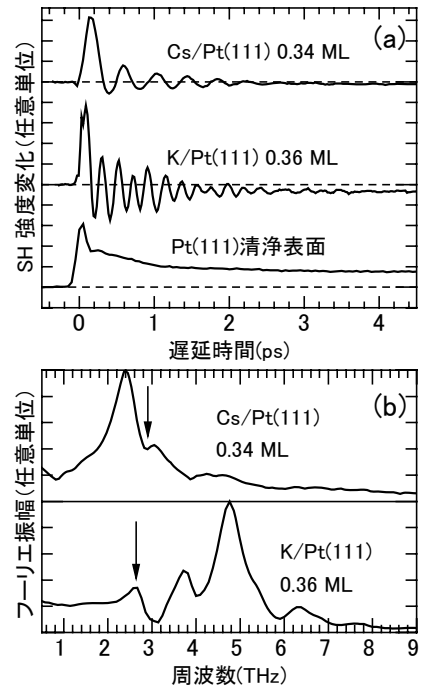


図 1. (a)アルカリ吸着 Pt(111)からの TRSHG 信号. 用いたレーザー光は 580 nm, 25 fs. アルカリ原子の種類および被覆率は図中に示した. (b)アルカリ吸着 Pt(111)で観測された振動成分のフーリエスペクトル. Cs 吸着および K 吸着の場合それぞれ 2.3 THz, 4.8 THz に強いピークが観測され, これらはアルカリ-基板伸縮振動に帰属される. また, 2.6~2.9 THz 付近に Pt 表面フォノンの信号が観測される (矢印).

## 参考文献

- 1) K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto: Chem. Phys. Lett. 366, 606 (2002).
- 2) K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto: Phys. Rev. Lett. 92, 057401 (2004).
- 3) K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto: Phys. Rev. B 71, 085414 (2005).
- 4) M. Fuyuki, K. Watanabe, and Y. Matsumoto: Phys. Rev. B, in press (2006).
- 5) Y. M. Chang, L. Xu, and H. W. K. Tom: Chem. Phys. 251, 283 (2000).