

アルカリ金属吸着表面におけるコヒーレント表面フォノンの励起と

その超高速ダイナミクス

Coherent Excitation of Surface Phonons and Ultrafast Dynamics at Alkali-Metal Adsorbed Surfaces

松本吉泰^{1,2}, 渡邊一也^{1,2}

¹京都大学大学院理学研究科, ²自然科学研究機構・分子科学研究所

Y. Matsumoto^{1,2} and K. Watanabe^{1,2}

¹Graduate School of Science, Kyoto University

²National Institutes of Natural Sciences, Institute for Molecular Science

Recently, it has been possible to observe vibrational coherence and coherent phonon dynamics of single layer adsorbate on well-defined surfaces excited by ultrashort laser pulses. It is a key step toward the direct time-domain observation and control of primary processes of various surface chemical reactions. In this paper, we focus on our recent study on vibrational coherence and coherent phonon of Cs or K adsorbed on Pt(111) by using femtosecond time-resolved second harmonic generation.

1. はじめに

金属表面は、触媒反応をはじめとして学術、応用両面においてたいへん興味深い反応場である。吸着分子とバルク表面との相互作用、金属表面におけるエネルギー移動、電荷移動などは、その反応場における原子核や電子のダイナミクスを理解する上で重要である。これらのことを明らかにするために、本研究グループは表面吸着種の振動緩和に着目して研究を行っている。

金属表面における振動緩和は振動数領域でのスペクトル線形の解析が従来から成されていたが、筆者らはフェムト秒レーザーによるコヒーレント励起、および、ポンプ・プローブによる実時間測定というアプローチをとっている[1]。よく規定された条件下での固体表面吸着種に対しては、超高速時間分解測定の研究自体が今まで比較的少なく、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はなかった。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[2-5]。本稿では、アルカリ金属が吸着した金属表面について行った本研究グループの成果を中心に金属表面における表面フォノンモードのコヒーレント励起メカニズムとその緩和過程について述べる。

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。問題とする基準振動座標の期待値 $\langle Q \rangle$ は、振動のエネルギー固有状態では、振動の平衡位置になるが、異なる振動量子数の重ね合わせ状態では、古典的な運動方程式と同様な次式に従うことが示される[6].

$$\frac{d^2 \langle Q \rangle}{dt^2} + \frac{2}{T_2} \frac{d \langle Q \rangle}{dt} + \Omega^2 \langle Q \rangle = F \quad (2)$$

ここで T_2 は位相緩和時間、 $\Omega^2 = \omega^2 + T_2^{-2}$ である。また F は光との相互作用により印加される力であり、励起がラマン過程で起こる場合は、 α をラマンテンソル、 E を励起光電場ベクトルとして $F \propto \alpha : EE$ となる。励起光の時間幅が十分短く F を δ 関数とみなせる場合、(2)式は時定数 T_2 で振幅が指数関数的に減衰する正弦波型の解を与える。

通常、溶液中の分子や固体に対するポンプ・プローブ測定では、 $\langle Q \rangle$ に依存した感受率の変調成分を検出し、核波束ダイナミクスを観測する。表面吸着種の場合、測定対象となる原子・分子数がバルクの測定に比して圧倒的に少ないために、通常のポンプ・プローブ測定手法では検出に困難が伴う。

Tom らのグループは GaAs 清浄表面を対象として、表面敏感な第 2 高調波 (SH) 強度をモニターすることで、表面の振動モードの時間領域観測が可能になることをはじめて示した[7]。筆者らは、この手法をアルカリ単原子層吸着金属表面に適用し、単層吸着種の振動の実時間観測が可能であることを見出した。

測定方法は以下の通りである。超高真空中で固体表面にポンプとプローブ 2 つのフェムト秒パルス照射し、プローブ光と同軸に発生する SH 光強度を測定する。ポンプ光をチョップしたロックイン検出により、ポンプ・プローブ遅延時間の関数として SH 光強度変化を測定する[2].

SH 発生の源となる非線形感受率を χ_{nl} とし、これをポンプにより変調を受ける成分 $d\chi_{nl}$ 、およびポンプに依存しない成分 χ_{nl}^0 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

$$I_{2\omega} \propto |\chi_{nl}|^2 = |\chi_{nl}^0|^2 + |d\chi_{nl}|^2 + 2 \cdot \text{Re} \{ \chi_{nl}^0 \cdot d\chi_{nl} \} \quad (3)$$

で与えられ、通常 $d\chi_{nl} \ll \chi_{nl}^0$ であるので SH 強度変化は(3)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、コヒーレント振幅強度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(2)式に従う減衰振動的な時間変化を示すことが分かる[8].

SH 光が表面敏感な信号を含むことは良く知られているが、加えて、本稿で解説するアルカリ吸着表面の場合、アルカリ吸着由来の表面局在電子状態間遷移への共鳴[9]（あるいは表面プラズモン共鳴に近づくこと[10]）により、SH 光強度の著しい増大が起き、これが表面単層吸着種の観測を可能にしている。

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(θ)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 $\theta = 0.36$ 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[4,5]. すべての実験は同一の超高真空チェンバー内 (2×10^{-10} 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 110 K 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 150 fs, 中心波長 800 nm), 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.

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-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 Cs-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 (a)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[4].

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 1 (b) 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 2×2 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 Γ 点に折り返され, 励起されたと考えられる[4,5].

4. 表面吸着種のコヒーレントな振動の誘起機構

一般に, 励起光子エネルギーが系の電子遷移から十分非共鳴な場合の振動コヒーレンス誘起はインパルスラマン過程 (Impulsive stimulated Raman scattering) によるとされている[11]. これは, 超短パル

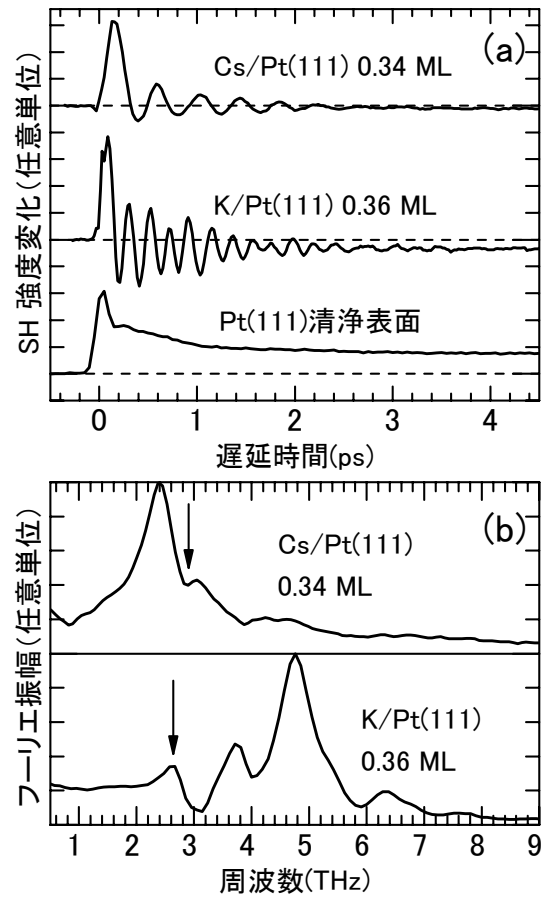


図 1 (a) アルカリ吸着 Pt(111)からの TRSHG 信号. 用いたレーザー光は 580 nm, 25 fs. アルカリ原子の種類および被覆率は図中に示した. (b) アルカリ吸着 Pt(111)表面で観測された振動成分のフーリエスペクトル. Cs 吸着および K 吸着の場合それぞれ 2.3 THz, 4.8 THz に強いピークが観測され, これらはアルカリ-基板伸縮振動に帰属される. また, 2.6~2.9 THz 付近に Pt 表面フォノンの信号が観測される (矢印).

スのスペクトル幅内の2光子で誘導ラマン過程が起きるといものである。また、電子遷移に共鳴する条件で超短パルス光によるポンプ・プローブ測定を行うと、電子励起状態および電子基底状態における振動波束ダイナミクスが観測される。これは孤立分子(気相, 溶液中)や、誘電体中の色中心など[12], 局在電子系において報告されており、密度行列を使った摂動理論による解析が行われている[13,14]. この場合の基底状態の振動コヒーレンス誘起過程は共鳴インパルスラマン過程(resonant impulsive Raman scattering)と呼ばれる[15].

一方、吸収のある非透明固体のバルクフォノンのコヒーレンス誘起機構は、初期には DECP (displacive excitation of coherent phonon) モデルが提唱されていたが[16], 最近 Merlin らのグループによりこれもインパルスラマン過程の範疇に入ると報告されている[17].

そこで、Cs/Pt(111)における励起メカニズムについて考察してみる。図2(a)に TRSHG 波形の振動成分の初期振幅を Cs の被覆率に対してプロットして

みた。明らかなように振動成分の初期振幅は被覆率に比例しておらず、 $\theta = 0.30$ ML 付近で極大を示す。アルカリ吸着表面の電子状態が被覆率に依存して変化する様子は古くから調べられており、典型的には図2(b)のように、被覆率の増大と共に真空準位、鏡像準位、反結合性準位のエネルギーがフェルミ準位に近づく[18]. この実験では一定の励起エネルギーに対して、被覆率を変えることにより電子状態を掃引していることになる。したがって、図2(a)の低被覆率領域 ($\theta < 0.2$ ML) においては励起レーザー光エネルギー(この場合 1.55 eV)では表面非占有準位に届かなかったが、被覆率の増大とともに、 $\theta = 0.30$ ML 付近で Cs 由来の電子状態間遷移への共鳴に近づくため、共鳴インパルスラマン過程が振動コヒーレンスを誘起した可能性がある。励起メカニズムのより詳細な解明には、むしろ一定の被覆率のサンプルについて励起エネルギーを掃引しながら測定するのが本筋であり、現在 K/Pt(111)や Na/Cu(111)の吸着系について研究を行っている。特に、後者の系では表面電子状態が比較的良好にわかっており、表面状態間の共鳴励起が有効に働いているかどうかをチェックする格好のシステムである。実験結果の詳細はここでは省略するが、むしろ金属基板を励起した結果生じるホールが Na-Cu 伸縮振動励起に重要な役割を果たしていることが分かった[19].

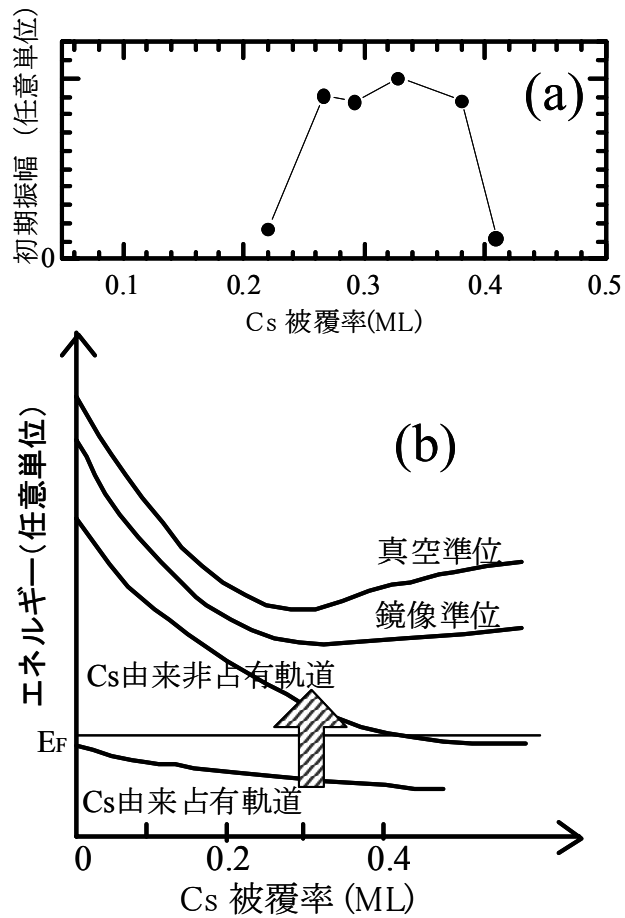


図2 (a) Cs/Pt(111)で TRSHG により観測された振動成分の初期振幅の Cs 被覆率依存性. 励起レーザー光は 800 nm, 150 fs. (b) この表面での Γ 点における種々の表面準位エネルギーの Cs 被覆率依存性 (模式図).

5. 吸着種振動モードの位相緩和過程

いったん誘起された振動準位間のコヒーレンスがどのような時間スケールで消失し、その要因が何であるかを明らかにすることは、冒頭に述べた表面反応の制御に関連して非常に重要である。

金属表面吸着種の振動位相緩和過程は、これまで主に反射赤外吸収スペクトルのピーク形状から議論されてきた[1,20]. 位相緩和の機構としては、エネルギー緩和過程と純粋位相緩和過程とに区別され、簡単に述べると前者は個々の振動子の振幅が減衰していく過程、後者ははじめ位相が揃っていた複数のボンド間で、振動の位相がずれていく過程を指す。エネルギー緩和としてはまず基板の電子-正孔対励起による緩和がある[21]. Cu(111)表面のCOの分子内振動モードなど、基板バルクフォノンの最大振動数の2倍より高い振動数を有する振動モードに関してはこの過程が支配的と考えられる。また基板の格子振動励起によるエネルギー緩和も考えられ、比較的低周波数の振動モードにおいて重要となる[22]. 純粋位相緩和過程では、他の振動モードとの非調和結合による位相緩和が重要であり[23], 金属表面上のCO分子の伸縮振動モードやシリコン表面上の水素原子の振動モード[24]の赤外吸収線幅はこれに支配される。

TRSHGで観測されたCs-Pt伸縮振動モードの場合、振動数は2.3 THz (77 cm^{-1})であり、Ptバルクフォノンの最大周波数に比べて低いため、基板フォノン励起による緩和が考えられる。また強い化学吸着系であるため、核の変位により基板-吸着種間の電荷移動が引き起こされ、電子-正孔対励起によるエネルギー緩和も大きく寄与するであろう。

筆者らは位相緩和機構に関する知見を得るため、Cs-Pt伸縮振動の位相緩和時間の温度依存性を調べた[4]. 基板温度が100 Kから400 Kに上昇すると位相緩和時間が約半分になり、また中心周波数も2%程度低波数側にシフトした(図3). エネルギー緩和過程が支配的な場合、電子-正孔対励起、フォノン励起のいずれの場合でも、1量子過程による緩和であるならばその速度はほとんど温度に依存しないことがPerssonらにより示されている[25]. したがって、観測された強い温度依存性の要因は他のモードとの非調和結合による純粋位相緩和過程である可能性が高い。Cs吸着表面では0~1 THz程度の低振動数の表面平行方向の振動モードが存在し、これが伸縮振動と結合すると考えられる。低周波数モードが温度上昇により熱励起され、伸縮振動モードの振動数を変調し、位相緩和を引き起こすと考えられる。

さらに、高強度レーザー光を照射したことにより引き起こされる特有の位相緩和過程も見出された[3]. 図4(a)に熱拡散方程式[26]に基づく表面電子温度および格子温度の時間変化の数値シミュレーション結果を、また、図4(b)にCs/Pt系におけるTRSHG信号の振動成分の励起光強度依存性を示す。

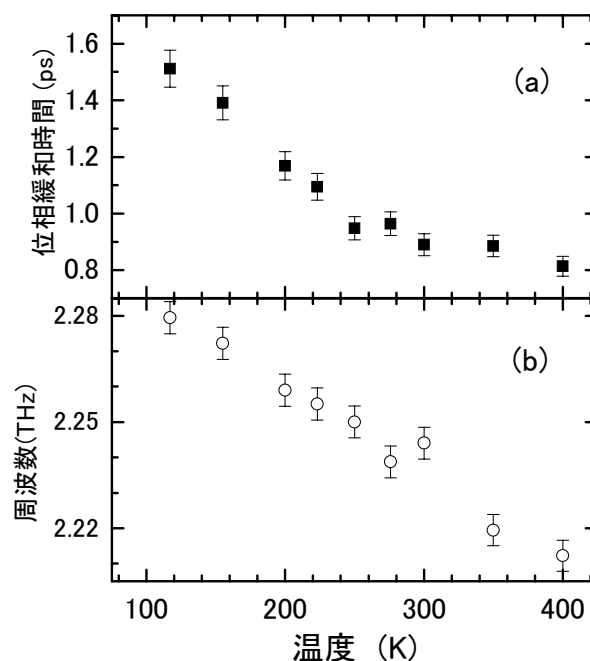


図3 Cs/Pt(111) ($\theta = 0.27\text{ ML}$)におけるCs-Pt伸縮振動モードの位相緩和時間(a)と周波数(b)の温度依存性。

吸収フルエンスが 2 mJ/cm^2 以下の場合、位相緩和時間は 2 ps 程度であるが、 13 mJ/cm^2 では振動振幅が単一指数関数では表されない速い減衰成分が現れる。その速い成分の位相緩和時間は約 0.7 ps ($=700 \text{ fs}$) である。これから、電子温度が数千 K 以上という高温の基板電子温度が実現しているときに、位相緩和速度の増大が起きていることが分かる。詳細は文献[3]に譲るが、この位相緩和速度の増大は、励起後数 0.1 ps という短い時間の中に高温基板電子の非弾性散乱により低振動数モード（おそらく基板平行方向に変位する吸着種振動モード）が高振動励起され、非調和結合により純粋位相緩和速度が増大したと考えられる。

7. おわりに

TRSHG による表面吸着系の振動波束ダイナミクス研究の現状について、我々の研究成果を中心に解説した。この手法はまだ限られた系に対してのみその有効性が確かめられた段階であり、今後他の一般的な表面吸着系に適用できるかどうか問われるところである。表面化学の観点から興味を持たれる吸着酸素原子や水素原子などについて、その核波束ダイナミクス・振動励起ダイナミクス観測が近々の課題となろう。

また、励起光の波形変調により、選択的な振動モードの励起に関する研究も進んでおり[27]、今後このような波形変調の効果の有無を効率良く調べるには遺伝的アルゴリズムによる最適波形探索の研究が有力と考えられる。しかし、表面反応の場合、均一系と異なり反応生成物の堆積効果が feedback loop の構築の障害となり、この分野での進展を妨げている。この問題が解決されれば、光による表面反応制御の新たな局面を迎えるものと期待される。

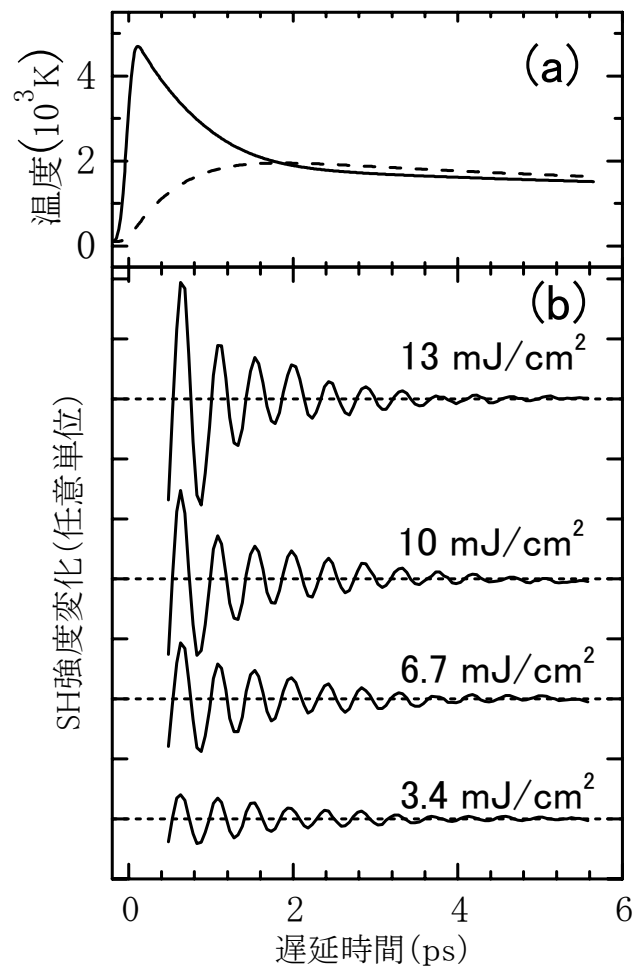


図4 (a) 吸収フルエンス 13 mJ/cm^2 の条件で 800 nm , 150 fs のレーザーパルス照射したと仮定した場合の Pt(111) 表面における電子温度 (実線) と格子温度 (破線) の時間変化の数値シミュレーション結果. (b) Cs/Pt(111) ($\theta=0.27 \text{ ML}$) における TRSHG 振動波形の励起光強度依存性. 励起レーザーは 800 nm , 150 fs . 吸収フルエンスは図中に示した. 高強度励起下では位相緩和速度が増大し、早い緩和は(a)で電子温度が数千 K 以上に達しているときに起こる。

謝辞

本稿の内容は、高木紀明氏（現東京大学大学院創成科学研究科）との共同研究の成果である。ここに改めて感謝する。

参考文献

- [1] Y. Matsumoto and K. Watanabe, Chem. Rev. **106**, 4234 (2006).
- [2] K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto, Chem. Phys. Lett. **366**, 606 (2002).
- [3] K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto, Phys. Rev. Lett. **92**, 057401 (2004).
- [4] K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto, Phys. Rev. B **71**, 085414 (2005).
- [5] M. Fuyuki, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, Phys. Rev. B **74**, 195412 (2006).
- [6] M. D. Levenson and S. S. Kano, Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy, Revised Edition, p.132 (Academic Press, London, 1987).
- [7] Y. M. Chang, L. Hu, and H. K. W. Tom, Phys. Rev. Lett. **78**, 4649 (1997).
- [8] Y. M. Chang, L. Xu, and H. W. K. Tom, Chem. Phys. **251**, 283 (2000).
- [9] H. W. K. Tom, C. M. Mate, X. D. Zhu, J. E. Crowell, Y. R. Shen and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **172**, 466 (1986).
- [10] S. A. Lindgren and L. Walldén, Phys. Rev. B **45**, 6345 (1992).
- [11] K. A. Nelson and E. P. Ippen, Adv. Chem. Phys. **75**, 1 (1989).
- [12] R. Scholz, M. Schreiber, F. Bassani, M. Nisolo, S. De Silvestri, and O. Svelto, Phys. Rev. B **56**, 1179 (1997).
- [13] W. T. Pollard, S-Y. Lee, and R. A. Mathies, J. Chem. Phys. **92**, 4012 (1990).
- [14] S. Mukamel, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy, p.328 (Oxford, New York, 1995).
- [15] J. Chesnoy and A. Mokhtari, Phys. Rev. A **38**, 3566 (1988).
- [16] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **45**, 768 (1992).
- [17] T. E. Stevens, J. Kuhl, and R. Merlin, Phys. Rev. B **65**, 144304 (2002).
- [18] N. Fischer, S. Schuppler, Th. Fauster, and W. Steinmann, Surf. Sci. **314**, 89 (1994).
- [19] M. Fuyuki, K. Watanabe, D. Ino, H. Petek, and Y. Matsumoto, Phys. Rev. B, in press.
- [20] H. Ueba, Prog. Surf. Sci. **22**, 181 (1986).
- [21] B. N. J. Persson and M. Persson, Solid State Commun. **36**, 175 (1980).
- [22] B. N. J. Persson, E. Tosatti, D. Fuhrmann, G. Witte, and Ch. Wöll, Phys. Rev. B **59**, 11777 (1999).
- [23] B. N. J. Persson and R. Ryberg, Phys. Rev. B **32**, 3586 (1985).
- [24] P. Dumas, Y. J. Chabal, and G. S. Higashi, Phys. Rev. Lett. **65**, 1124 (1990).
- [25] B. N. J. Persson and J. W. Gadzuk, Surf. Sci. Lett. **410**, L779 (1998).
- [26] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot, and G. A. Mourou, Phys. Rev. Lett. **58**, 1212 (1987).
- [27] K. Watanabe and N. Takagai and Y. Matsumoto, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2697 (2005).