

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	井上 賢一
論文題目	金属表面に吸着した CO 分子の超高速ダイナミクス		
(論文内容の要旨) 基板である金属が連続的な電子状態をもつため、金属基板上では金属表面上の吸着種の運動と金属中の電子励起が強く結合している。従って、金属表面上での反応を真に理解するためには吸着種の運動の詳細を知ると共に、それらがどのように金属電子と相互作用しながら運動しているのか、といった金属表面における電子－格子相互作用を明らかにすることが不可欠である。そこで、本研究では、CO/Pt(111)、CO/Cu(100)を対象として、超短パルスレーザーにより金属電子系を励起することで、この非断熱相互作用により脱離・拡散が誘起される CO 分子における振動ダイナミクスを実験的に研究した。測定には、ヘテロダイン検出和周波発生分光法(Sum Frequency Generation; SFG)を用い、これをプローブとした時間分解測定を行った。 従来のホモダイン検出 SFG において検出される信号は、信号電場の 2 乗に比例するため、非線形感受率の振幅の情報しか得られない。そこで、本研究では外部電場との干渉信号を検出するヘテロダイン検出 SFG の開発とよく規定された表面吸着系への適用を行った。この検出手法により、振幅だけでなく位相の情報も明らかになる。そのため、非線形感受率の虚部を用いて、電子－格子相互作用の情報を含むスペクトル線形解析を行うことが可能となった。さらに、これまで時間分解 SFG を用いた脱離・拡散ダイナミクスの研究例はあるが、その前駆状態を観測した例はない。そこで、本研究では、先行研究よりも高強度の励起光を用いて脱離・拡散の前駆状態の CO 分子を多く生成する条件で行った。 まず、非線形感受率の虚部スペクトルを用いて時間分解スペクトル線形解析を行った。Pt(111)に吸着した C-O 伸縮振動領域における非線形感受率の時間分解虚部スペクトルは、励起光照射により過渡的に非対称な線形を示した。これは、Fano 型のスペクトル形状としてよくフィッティングすることができ、このスペクトル線形が C-O 伸縮振動と基板電子系との非断熱的相互作用によるものであることを示している。さらに、このスペクトルの非対称性が CO 分子の束縛回転モードの励起と強い相関が見られたことから C-O 伸縮振動と基板電子系との非断熱結合は CO 束縛回転モード励起により大きく増大することが明らかとなった。 次に、脱離・拡散の前駆状態を捉えるため、SFG 信号の振幅と位相から C-O 伸縮振動の振動分極の時間発展の様子を再構築し、励起パルスによる振動分極の変調を得ることでサブピコ秒領域の時間分解能を達成した。その結果、脱離・拡散が顕著における励起強度条件下では、瞬間振動数は励起光入射直後に急峻なレッドシフトを示すとともに、引き続いて 150 fs 後に振動数の急速な戻りが観測された。この振動数シフトは、先行研究における束縛並進モードと束縛回転モードとの非調和結合によるモデルでは説明することができない。振動数シフトのシミュレーションの結果、脱離・拡散の前駆状態においては束縛回転モード－基板電子結合の増大、吸着種－基板間伸縮振動励起の促進が起こっていることが明らかとなった。 また、Pt(111)と Cu(100)との結果を比較すると、d バンドの位置が大きく異なるにもかかわらず、非常に類似した実験結果が得られた。すなわち、CO 伸縮振動の振動数変化は基板の電子状態には大きく依存しないことも明らかになった。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、金属表面における金属電子系と吸着種の振動運動がどのように結合しているかという金属吸着系における普遍的な問題である電子－格子相互作用に関する実験的研究について述べられている。対象としては代表的な金属表面である Pt(111)、および Cu(100)表面に吸着した CO 分子を取り扱っている。フェムト秒パルスレーザーで金属を電子励起すると、比熱の小さい電子系は励起直後にきわめて迅速に高温まで励起されるのに対して、格子系は電子－格子相互作用を通して間接的に励起されるため、電子と格子系の間にはたいへん強い非平衡状態が形成される。このような状態では、励起された高温の基板電子系により吸着種の振動が励起され、表面上での拡散や真空側への脱離が有効に起きる。本論文では、このような強励起条件下での電子－吸着種振動との間の結合とその結果引き起こされる振動ダイナミクスを赤外・可視和周波(SFG)分光をプローブとする超高速時間分解測定により研究した。特に、本論文では、通常の SFG 分光で行われているホモダイン検出ではなくヘテロダイン検出を超高真空中にあるサンプルに適用した点に特長がある。これにより、得られた信号から、非線形感受率の実部と虚部を分離し、虚部のスペクトル線形解析から電子－吸着種振動間の相互作用、および C-O 伸縮振動と吸着種・基板間の束縛振動モードとの非調和共鳴に関する詳細を得ることに成功した。その結果、以下のような新たな知見を得た。

(1) 非線形感受率の時間分解虚部スペクトルは、励起直後には Fano 型のスペクトル形状を示し、このスペクトルの非対称性の解析から C-O 伸縮振動と基板電子系との非断熱結合は CO 束縛回転モード励起により大きく増大する。

(2) 励起パルス内、およびその直後の C-O 伸縮振動の中心波数の時間変化から、脱離・拡散の前駆状態においては束縛回転モード－基板電子結合の増大、吸着種－基板間伸縮振動励起の促進が起こっている。

(3) 電子状態が大きく異なる Pt(111)と Cu(100)との比較から、励起直後の C-O 伸縮振動の振動数変化は基板の電子状態には大きく依存しない。

以上のことから、本論文は、金属表面における代表的な吸着系である CO を対象とし、新規な測定法をこれに適用することにより、従来には得られなかった金属電子と吸着種振動との間の相互作用、ならびに拡散・脱離前駆体に関わるダイナミクスに関して新たな知見を得たものであり、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認められる。

また、平成 25 年 1 月 16 日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果、合格と認めた。