

カリウム吸着遷移金属表面におけるコヒーレント振動

(分子研・総研大¹、京大院理²) ○渡邊一也¹、冬木正紀¹、松本吉泰^{1,2}

【序】固体表面における光誘起反応を考える際、光励起による電子遷移が吸着種の振動励起にどのように関与するかが重要である。特に吸着種-基板間振動などの比較的低い振動数を有する振動モードは、吸着種の拡散や脱離等の素過程に深く関わっており、そのダイナミクスに興味を持たれる。我々は、化学吸着の典型として長い歴史をもつアルカリ原子吸着系において、フェムト秒時間分解第2高調波測定(TRSHG)により、吸着種-基板間振動の振動励起ダイナミクス、特に振動コヒーレンスの時間分解観測が可能であることを示し、いくつかの系について振動コヒーレンスの誘起機構および減衰機構について報告を行ってきた^{1,3)}。本講演では、カリウムを吸着した白金基板と銅基板について、表面局在モードの振動コヒーレンスのダイナミクスを、特にその基板依存性に着目して議論する。

【実験】既報のTRSHG測定システム^{1,2)}を用い超高真空下での測定を行った。Pt(111)およびCu(111)単結晶基板は通常の方法で清浄化し、100~110 Kでカリウムを蒸着し、同じ温度でTRSHG測定を行った。

【結果と考察】

① コヒーレントに励起される表面局在モードの種類と振動数

まず両系でコヒーレントに誘起される振動モードとその振動数の比較を行った。図1にPt(111)、図2にCu(111)上でのTRSHG信号のK被覆率依存性とTRSHG信号に観測される振動成分のフーリエスペクトルを示す。Pt基板では4~5 THzにK-Pt伸縮振動に帰属される成分が現れ、被覆率とともに振動数がシフトする。特に、(2×2)と($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)構造が共存する被覆率では、ピークが分裂する。一方Cu(111)基板では、(2×2)構造をとる0.25 ML付近では3 THz付近にピークが観測され、K-Cu伸縮振動に帰属されるが、被覆率の増大とともに0.30 ML近傍で5 THz付近に振動数が大きく変化する。

Pt基板では、K-Ptモードに加え、2~4 THzに複数のピークが観測され、その振動数から、Pt表面フォノンに帰属される²⁾。Cuにおいても、同様の基板表面フォノンが寄与していると考えられるが、特に(2×2)構造の条件では、K-Cu伸縮振動の振動数が \bar{M} 点のRayleighフォノンの振動数(3.1 THz)と近いいため、両者が混成したモードが励起されていると考えられる。

② 振動コヒーレンスの減衰挙動

K-基板間伸縮振動について、振動位相緩和時間を調べると、Pt基板では、0.8~1.1 psで被覆率の増大とともに長くなる傾向が観測されたが、Cu基板では、0.25 ML付近で、0.85 psであったものが、0.35 ML以上では0.4 ps程度に短くなり、この変化は先に述べた振動数の急激な変化と対応して起きる。0.3 ML付近の被覆率でK/Cu(111)の構造は(2×2)から不整合相に変化し、それに伴いK吸着サイトもatopから'distorted site'に変化することが知られている。振動数および位相緩和時間の急激な変化は、この構造変化に伴う吸着サイトの変化が影響していると考えられる。一方Pt基板上でのK吸着サイトは、観測した被覆率領域で常にthree-fold hollowであり、

両系の減衰挙動の違いは、吸着サイトの違いが影響していると考えられる。振動位相緩和においては基板電子-正孔対励起による T_1 過程が支配的と期待されるため、これは、吸着種振動と基板電子励起の非断熱結合が吸着サイトに強く依存することを示唆しており興味深い。

③振動コヒーレンスの励起機構

用いた励起光は系の電子遷移に共鳴しており、どのような遷移が振動コヒーレンスの誘起にカップルするかという点が重要である。極端な描像として、基板内電子遷移を介した機構と、吸着種由来電子軌道間の直接遷移による機構の2つが考えられる。K/Pt(111)について、K-Pt 伸縮振動の初期振幅の励起光子エネルギー依存性 (2.0 ~ 2.5 eV の範囲) と 2.19 eV の励起光子での励起光偏光依存性を調べたところ、いずれも表面局在準位間の直接遷移による機構を支持する結果が得られた。当日は、励起機構の基板依存性も含めて議論する予定である。

【文献】

- 1) Watanabe *et al. Phys. Rev. B* **71**, 085414 (2005).
- 2) Fuyuki *et al. Phys. Rev. B* **74**, 195412 (2006).
- 3) 冬木ら、日本物理学会 2007 年春季大会 21pWH8.

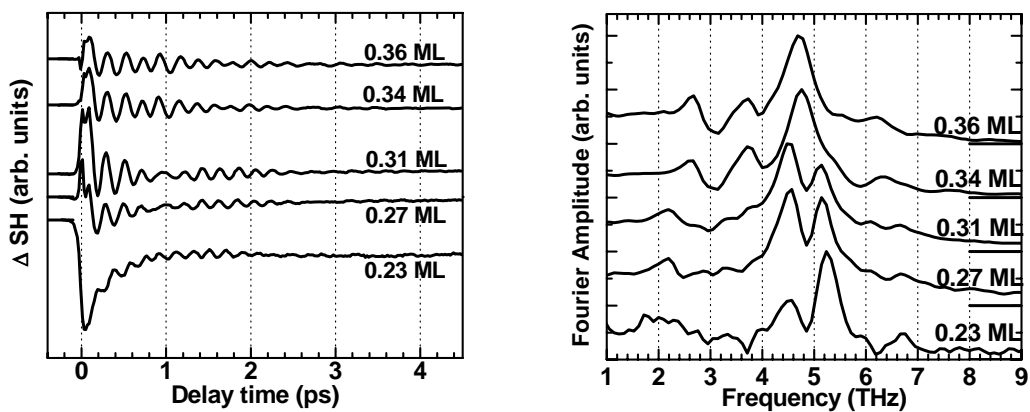


図1：(左) K/Pt(111)からの TRSHG 信号被覆率依存性。Pump, probe 光子エネルギーはともに 2.14 eV。被覆率は図中に示した。
(右) TRSHG 信号の振動成分のフーリエスペクトル。

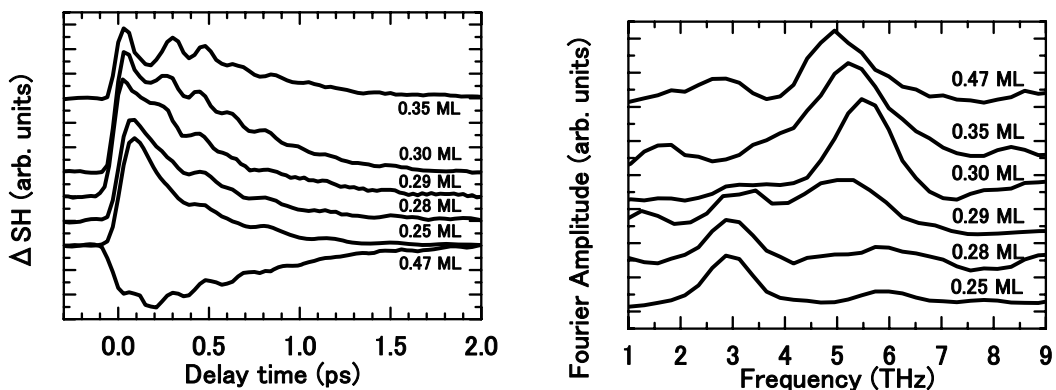


図2：(左) K/Cu(111)からの TRSHG 信号被覆率依存性。Pump 光は 2.3 eV, Probe 光は 2.2 eV。被覆率は図中に示した。
(右) TRSHG 信号の振動成分のフーリエスペクトル。