

4D15 金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の新しいメカニズム — 量子開放系クラスターモデルによる核波束ダイナミクス —

(分子研・総研大) ○安池 智一, 信定 克幸

【序】 表面での分子操作技術および時間分解分光法の著しい発展により、表面吸着種の関与する諸過程の観測が広く行われるようになった。特に、短パルスレーザーの照射によって吸着種に誘起されるコヒーレントな振動の実時間観測 [1] は、表面光化学反応の初期過程を明らかにする上でも重要性が高い。絶縁体・半導体表面の場合、振動励起は非共鳴ラマン過程によって起こると考えられるが、金属表面の場合には、フェルミ面近傍に連続的なエネルギー準位が存在するために励起メカニズムは必ずしも確立していない。フェルミ面近傍の連続的なエネルギー準位の存在は、理論的な取り扱いも困難にすることから、励起メカニズムの解明を遅らせる原因の一つとなっている。本研究では、最近我々が提案した、金属表面吸着系を記述可能な開放系クラスターモデルを用いて、表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の励起メカニズムを明らかにする。

【開放系クラスターモデル】 従来、表面吸着分子系に対する理論的なアプローチとして、バルク表面の一部をクラスターとして切り取り、分子との合成系の電子状態計算をするクラスターモデル (Conventional Cluster Model; CCM) が用いられてきた。ところがこのモデルは孤立有限系であるために離散スペクトルしか持ち得ず、金属表面吸着系の記述には適さない。そこで我々は、クラスター末端で外向波境界条件を課すことでクラスターを開放系として扱う開放系クラスターモデル (Open-system Cluster Model; OCM) を提案し、金属表面吸着分子系の電子状態が適切に記述されることを実証してきた [2]。また、Harris ら [3] によって提案された NO@Pt(111) に対するモデルポテンシャルに対して、Born-Oppenheimer ポテンシャル曲線 (BO-PEC) を求めたところ (図 1)、OCM の BO-PEC は CCM に比べ、以下に示すような望ましい性質を持っていることが分かった [4]。図 1a, b の両者に見られる低エネルギー領域の平行な複数の曲線は、バルク表面のエ

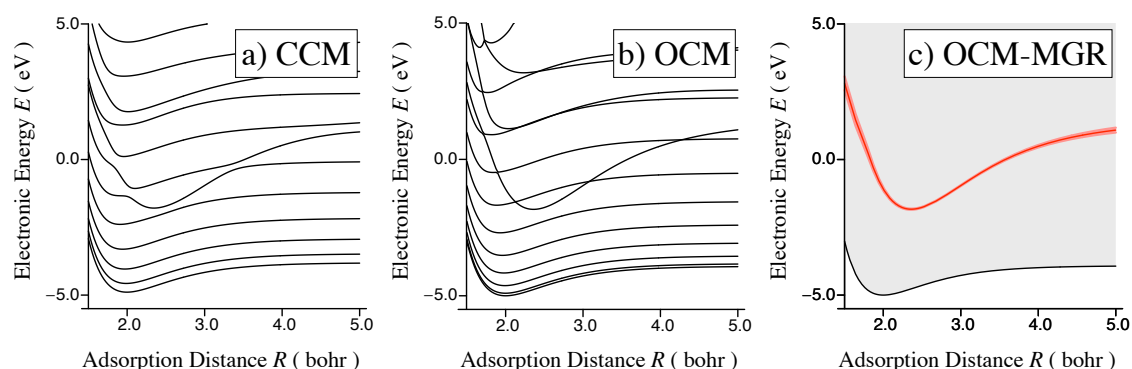


図 1. Harris らのモデルに対する BO-PEC (a: CCM, b: OCM, c: OCM-based MGR model)

ネルギー連続帯を離散近似した状態である。NO の LUMO がある $E = 0.0$ (eV) 付近から両者に違いが見られるようになる。CCM では NO の LUMO 由来の状態が (基底状態に平行な) バルク状態と多数の avoided crossing を生じるのに対し、OCM ではこれらの状態は互いにほぼ透熱的に交差することが見てとれる。このことから、光励起によって生成される準安定な NO 負イオンの緩和は、CCM では多数のポテンシャル間の非断熱遷移過程として扱われなくてはならないのに対し、OCM では単一の透熱状態からのエネルギー虚部の存在による緩和 (OCM の固有エネルギーは複素数) として扱うことが可能となる。つまり OCM では、NO@Pt(111) 系の光誘起ダイナミ

クスは図 1c に示される実効的な 3 種類の状態（黒：中性吸着種状態，赤：吸着種の準安定負イオン状態，灰：中性吸着種 + 表面励起の連続状態）のみが関与する問題に帰着される．なお，赤で示された吸着種の負イオン状態は準安定であり有限のエネルギー幅を持つ．これは Mentzel, Gomez, Redfield (MGR) による描像とも対応し，OCM は現象論的な MGR モデルのパラメーターを第一原理的に決定することを可能にしたとすることができる．

【吸着 NO 分子の光誘起ダイナミクス】 OCM の BO-PEC に基づいた MGR モデル（図 1c）によって吸着 NO 分子の光誘起ダイナミクスを追跡する際の運動方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_i \\ \Psi_r \\ \Psi_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T + V_i & \mu E(t) & 0 \\ \mu E(t) & T + V_r - i\Gamma/2 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\Gamma}{2\pi}} & T + V_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_i \\ \Psi_r \\ \Psi_f \end{pmatrix}$$

である．ここで Ψ_r, Ψ_i, Ψ_f はそれぞれ中性吸着種状態 ($|i\rangle$), 負イオン吸着種状態 ($|r\rangle$), 表面励起を伴う中性吸着種状態 ($|f\rangle$) 上の振動波束, T は運動エネルギー演算子, V_i は状態 $|i\rangle$ のポテンシャル関数, $V_r - i\Gamma/2$ は状態 $|r\rangle$ の複素数のポテンシャル関数, μ は状態 $|i\rangle, |r\rangle$ 間の遷移双極子関数, $E(t)$ は入射パルスレーザーに対応する電場である．状態 $|f\rangle$ のポテンシャル関数 V_f は V_i に表面励起エネルギー E を加えたものである． E を変えることで様々な表面励起状態を考慮することが可能であるが，今回は入射光の光子エネルギーと同一とした．状態 $|i\rangle$ の振動基底状態を初期波束とし，入射光はパルス幅 15fs の共鳴励起を考えた．なお，状態 $|i\rangle$ から状態 $|f\rangle$ への光による直接遷移は起こらないと仮定した．図 2 に計算された波束の時間発展を示す．短パルスレーザーの照射

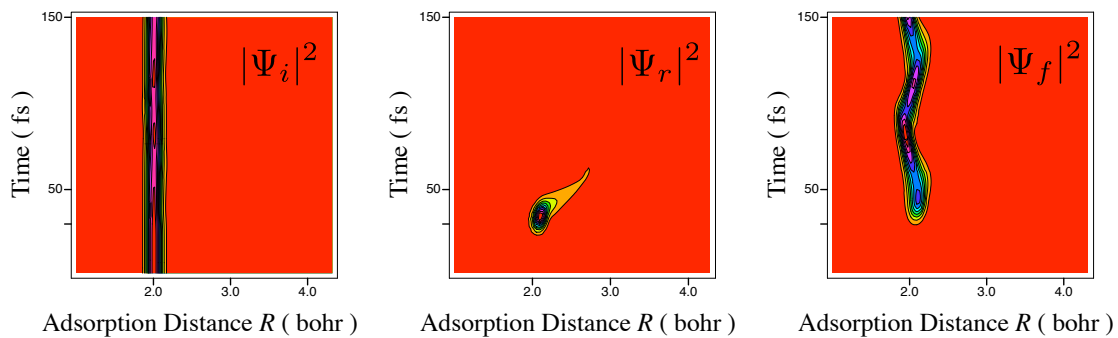


図 2. 波束の時間発展

によってまず，状態 $|i\rangle$ から状態 $|r\rangle$ への遷移が起こる．状態 $|r\rangle$ のポテンシャル極小は状態 $|i\rangle$ よりも大きな吸着座標 R にあり，波束 Ψ_r は右方へ伝搬する．波束 Ψ_r は吸着種から表面への電子移動のために時間とともに減衰し，これに対応して波束 Ψ_f が生じるが，波束 Ψ_f は振幅の大きなコヒーレントな振動を示し，“超高速の電子散逸によって核のコヒーレントな振動が励起される”という新しい励起メカニズムが明らかとなった．一方，従来提唱されてきたラマン機構によって Ψ_i もコヒーレントな振動を示すが，その振幅は小さい．状態 $|i\rangle, |f\rangle$ のポテンシャルは互いに平行であるため周波数領域の実験でこれらの振動を区別することはできないが，振動の初期位相は励起メカニズムに強く依存し，時間領域の実験によってこれらを区別することが可能である．

【参考文献】 [1] K. Watanabe et al., PRL 92 (2004) 057401. [2] T. Yasuike and K. Nobusada, PRB 76 (2007) 235401. [3] S. M. Harris et al, JCP 102 (1995) 8235. [4] T. Yasuike and K. Nobusada, CPL 457 (2008) 241.