

時間分解和周波振動分光による CO/Pt(111)における光刺激脱離ダイナミクスの解明

(京大院・理¹, JST さきがけ²)

○井上 賢一¹, 渡邊 一也^{1,2}, 中井 郁代¹, 松本 吉泰¹

【序】金属表面に高強度の超短レーザーパルスを照射すると、基板電子温度が数千 K に達し、吸着分子の拡散や脱離を引き起こす。この現象の理解にはサブピコ秒領域の非断熱過程を時間分解観測する必要がある、これまで例えば時間分解和周波発生(TR - SFG)振動分光による 2 原子分子の脱離の研究が報告されている。主に遷移金属表面上の CO を対象として、光刺激脱離条件下で C - O 伸縮振動数の過渡的なレッドシフトが観測されており、これは基板電子の非弾性散乱によって励起される束縛並進(Frustrated Translation; FT)・束縛回転(Frustrated Rotation; FR)モードとの非調和結合によって説明されている。しかし、脱離の反応座標に最も関連しているはずの Pt - CO 伸縮振動モードの励起に関する情報は得られておらず、議論も殆ど行われてこなかった。この原因は、従来のホモダイン検出 SFG では C - O 振動位相緩和時間より短いサブピコ秒領域のダイナミクスを平均化して観測していたためと考えられる。今回我々は、ヘテロダイン検出時間分解 SFG を用い C - O 伸縮振動の時間領域分極波形の再構築を行い、脱離におけるサブピコ秒領域のダイナミクスについて新たな知見を得た。

【実験・解析】実験は超高真空下($\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr)において、既報のヘテロダイン検出 TR - SFG 測定システムを用いた[1]。通常の手順で清浄化した Pt(111)単結晶表面に 100 K 付近で CO を曝露し、pump (400 nm, 150 fs)照射による脱離過程を IR パルス(2100 cm^{-1} , 150 fs)と 800nm パルス(1 ps)の SFG 信号により観測した。4.5 mJ/cm^2 以上の pump 光強度においては、CO を曝露しながら測定することで被覆率を一定に保った。Pt 基板からの SFG と真空槽外で GaAs(Local Oscillator)から発生させた SFG との干

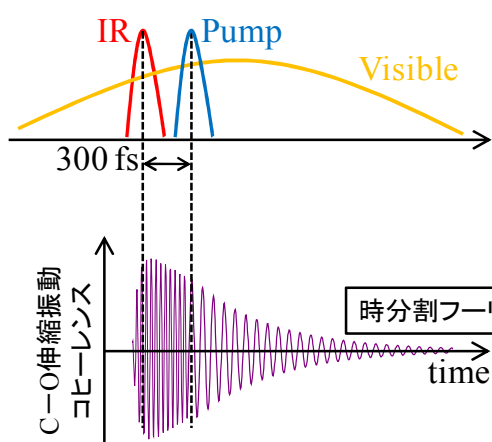


図 1 : パルスタイミングと実験概念図

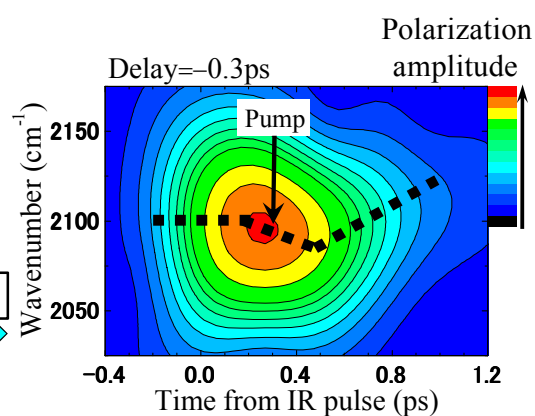


図 2 : C-O 伸縮振動分極の
時分割フーリエ変換プロット

渉信号を CCD により検出し、試料からの SFG 信号の振幅と位相情報を得た[1]。本研究では特に IR パルスより後に pump 光が入射された場合に着目した(図 1)。すなわち、IR により誘起された C - O 伸縮振動のコヒーレンスが、続く(図 1 では 300 fs 後)pump 光による表面の励起により乱され、その振幅や振動数が変調を受ける。SFG 信号電場の時間領域波形にはこの変調を反映した振動数の変化が観測される。SFG 信号の振幅と位相情報から、逆フーリエ変換により信号電場の時間領域波形を再現し、さらに時間幅 150 fs の窓関数をかけた時分割フーリエ変換を行うことで、C - O 分極の瞬時振動数の時間変化が明らかとなる(図 2)。

【結果と考察】 図 3 に C - O 伸縮振動数の時間変化の pump 光強度依存性を示す。横軸 0.3 ps で pump 光が入射し、中心周波数はレッドシフトを起こす。これは励起された FT・FR モードと C - O 伸縮振動との非調和結合によるものと考えられる。9 mJ/cm² 以上においては 0.5 ps 以降でブルーシフトが観測される。この挙動は FT・FR モードとの非調和結合だけでは説明できず、Pt - CO モードが励起されて気相の C - O 伸縮振動数(2143 cm⁻¹)に近づいたと考えられる。この仮説を検証するために、FT・FR および Pt - CO 伸縮モードが基板電子により励起され、C - O 伸縮振動数がこれらモードの占有数に比例して $\delta\omega = \sum_i \alpha_i n_i$ に従って変化すると仮定した単純なモデルに基づいてシミュレーションを行った(図 4)。ここで n_i , α_i は振動モード i の振動量子数および C - O 伸縮振動との非調和結合係数である。 α_i の値は、FT・FR モードについては文献値(それぞれ -1 cm⁻¹, -11 cm⁻¹)を用い[2]、Pt - CO モードでは 24 cm⁻¹ とした。その結果、FT・FR および Pt - CO モードを考慮することで実験結果を定性的に再現することができた(図 4 : 実線)。単純なモデルに基づいたシミュレーションであるため、用いたパラメータの妥当性には議論の余地があるが、実験で観測されたブルーシフトは脱離過程における Pt - CO モードの寄与を直接捉えたものと考えられる。

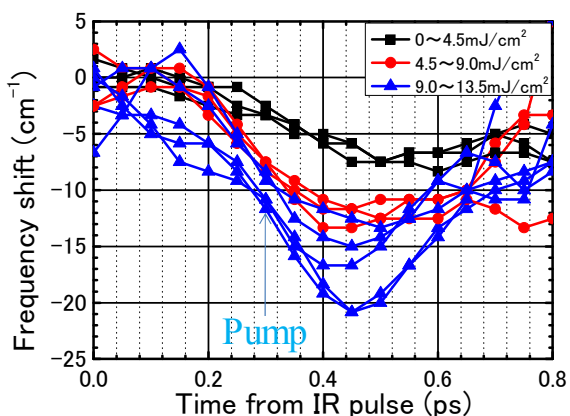


図 3 : C - O 伸縮振動数の pump 光強度依存性

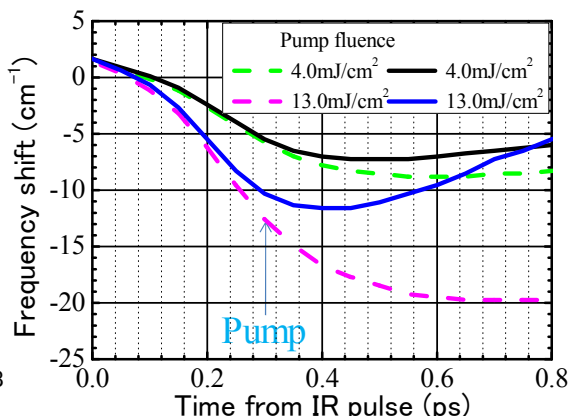


図 4 : C - O 伸縮振動数のシミュレーション結果
(破線 : FT, FR のみ考慮したモデル
実線 : FT, FR, Pt-CO の 3 つを考慮したモデル)

【参考文献】 [1] K. Watanabe *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 241408 (2010)

[2] F. Fournier *et al.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 4839 (2004)