

Cu(111) 表面における Cs の光誘起コヒーレント振動に対する 2 つの励起メカニズム

(分子研¹, 総研大², 京大院・理³, JST さきがけ⁴)安池 智一^{1,2}, 渡邊 一也^{3,4}, 信定 克幸^{1,2}, 松本 吉泰^{1,3}

【序】超短パルス光励起によって原子核の振動コヒーレンス(核波束運動)が誘起される現象は、気相孤立分子から固体のフォノンに至るまで幅広い系で観測され、その誘起機構の理解も確立している。しかしながら固体表面、特に金属表面上の吸着種に関しては、観測例が限られており、誘起機構の理解も不十分であった。特に、一般的に認められている Impulsive stimulated Raman scattering (ISRS) 機構や固体で提案されている Displacive excitation of coherent phonons (DECP) 機構が表面吸着種の現象に適用可能であるかどうか、明確な描像が与えられていないのが現状である。最近我々は Cs を吸着した Cu(111) 表面について、時間分解 SHG (TRSHG) 測定による Cs-Cu コヒーレント振動の観測を行い、初期位相に加えて振幅の励起光強度依存性が励起波長に依存して大きく変化することを見出した。本研究では、核波束運動の誘起機構を明らかにするために、表面吸着系の電子状態の特徴を反映したポテンシャルモデルを用いた核波束シミュレーションを行った。その結果、実験で観測された励起波長依存性は、核波束の運動を誘起する電子励起のタイプが励起波長によって異なり、誘起機構が変化するためであることが明らかとなった。

【実験方法および実験結果】実験は超高真空下で行い、TRSHG 測定は既報 [1] の要領で行った。図 1 に励起波長 800 nm (1.55 eV) および 400 nm (3.10 eV) での Cs/Cu(111) からの TRSHG 信号を示す。両者の初期位相は異なっており、800 nm 励起では sin 的振動であるのに対し、400 nm 励起では cos 的振動が観測されることが分かった。また、振動の初期振幅の励起光強度依存性は、400 nm 励起の場合単調な線形増加を示すのに対して、800 nm 励起では顕著な飽和傾向が観測された。銅基板においてバルクの *d*-band からの遷移による吸収の増加が 2 eV 以上の光子エネルギーで起きることを考えると、400 nm 励起の挙動は銅バルクの励起の影響を受けた現象と考えられ、800 nm 励起の挙動はバルク励起の影響の少ない表面局在励起の特徴を現していると期待される。

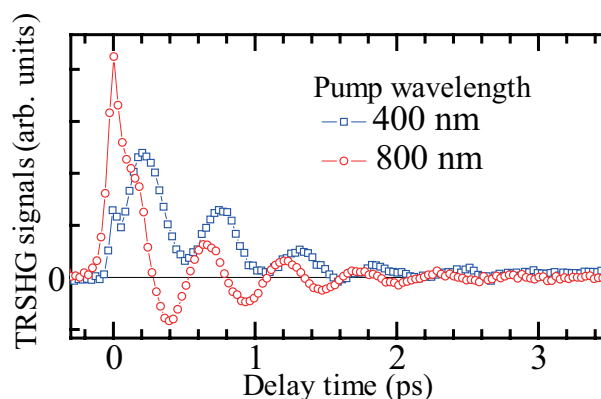


図 1. Cs/Cu(111) における TRSHG 測定結果

【金属表面吸着系の電子状態の特徴を反映したポテンシャルモデルとシミュレーション】金属表面吸着系には、表面(吸着分子近傍)に局在した離散的な励起状態に加えて、バルク励起に対応する連続的な励起状態が存在する。このうち表面局在状態は連続状態と相互作用して共鳴状態となり、複素エネルギー固有値を持つことが大きな特徴である。以上の特徴を備えた金属表面吸着系の最も簡単なモデルとして、基底状態、表面局在励起状態およびバルク励起状態の Cs-Cu 間距離 Z に関するポテンシャル曲線をそれぞれ

$$V_g(Z) = \frac{m\omega^2}{2}(Z - Z_{eg})^2, \quad V_e(Z) = \frac{m\omega^2}{2}(Z - Z_{ee})^2 + \Delta E - i\frac{\Gamma}{2}, \quad V_b^c(Z) = V_g(Z) + \epsilon$$

の形に表した。ここで m は Cs の質量, ω は状態に依らないとして実験値を採用した。表面局在状態の平衡吸着距離 Z_{ec} は基底状態 $Z_{eg}(=5.7 \text{ bohr})$ の 1.15 倍と仮定した。 ΔE は基底状態からの垂直励起エネルギーが実験値 (1.55 eV) に一致するように決め, Γ は表面局在状態の寿命が 1 fs であると仮定して決めた。表面局在状態は短寿命であり, 核波束の運動は $V_e(Z)$ の詳細に依存しない。

表面局在状態への直接光学励起 上記のモデルで表現された金属表面吸着系に於ける表面局在状態への直接光学励起が引き起こす核波束運動は, 最近提案した Transient adsorbate mediation (TAM) 機構 [2] によるものである。共鳴励起 ($\lambda_{ex}=800 \text{ nm}$) した場合, まず表面局在励起状態への遷移が起こる。平衡位置が基底状態と異なるため核波束は力を受けるが, 表面局在状態の寿命は短く, 速やかにバルク励起状態へ緩和する。このため吸着種に掛かる力は撃力的であり, sin 的な振動が誘起されることとなる。この機構に於いては, 励起光強度を増すと表面局在励起状態へのポピュレーション移動が飽和することに対応して誘起される振幅も飽和傾向を示す。従って, 今回の 800 nm 励起の実験は TAM 機構誘起の核波束運動を観測したものと理解できる。本実験は, ISRS, DECP いずれの機構とも定性的に異なる TAM 機構の存在が実証された初めての例である。

バルク励起 金属表面のバルク励起を行うと, 速やかに系内の電子は温度で規定されるような準平衡状態 (hot electron 状態) を形成し, 対応する電子温度は数千ケルビンに達することが知られている [3]。そのような高温では, 基底状態と表面局在励起状態の性質が混合し, 吸着種の感じるポテンシャルは図 2a の実線 (点線は V_g と V_e) で示されるような自由エネルギー曲線 (橙, 黄緑, 緑はそれぞれ 5000, 10000, 15000 K) で与えられる。ポテンシャル変形が瞬間的に起こり電子温度の緩和が無視できる極限では cos 型の振動が誘起される。また図 2b に示されるように, 初期振幅は励起光強度 (\propto 電子温度の 2 乗) に対して線形に比例する。以上のことからバルク励起による hot electron 機構は 400 nm 励起の実験結果をよく再現すると言える。実効的な“励起状態”で核波束が運動するという意味で, 本機構は広義の DECP 機構であると言える。

【まとめ】 表面吸着系における 2 つの基本的な核波束運動の誘起機構の存在を実験・理論両方の観点から実証した。いずれの機構においても, 連続状態に埋め込まれた表面局在励起状態が吸着種の振動コヒーレンスの起源を担っていることが明らかとなった。

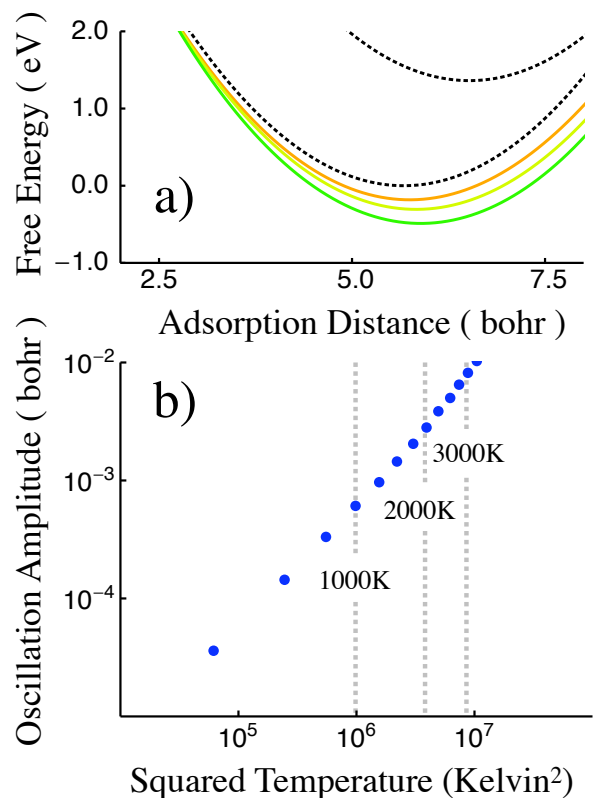


図 2. バルク励起 : (a) ポテンシャル変形 (b) 誘起初期振幅の温度依存性

【参考文献】 [1] K. Watanabe et al. PRB **80** (2009) 075404. [2] T. Yasuike and K. Nobusada, PRB **80** (2009) 035430. [3] M. Brandbyge et al. PRB **52** (1995) 6042.