

光刺激脱離条件下における CO/Cu(100)の振動ダイナミクス

(京大院・理) ○井上 賢一, 渡邊 一也, 松本 吉泰

【序】金属表面上の吸着系では、基板である金属が連続的な電子状態を持つため、吸着種の運動と金属中の電子励起(電子-正孔対生成)とが強く結合しているという大きな特徴がある。その結果、高強度の超短レーザーパルスを照射すると、高温の基板電子によって吸着分子の振動が励起され、拡散や脱離が非常に効率よく引き起こされる。従って、金属表面上での反応の理解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、といった固体表面における電子-格子相互作用を明らかにすることが不可欠である。我々は、これまで、CO/Pt(111)においてヘテロダイン検出と周波発生振動分光法(Heterodyne-detected Sum Frequency Generation; HD-SFG)を用いてCOの振動緩和過程や脱離前駆状態の観測などの光刺激脱離条件下におけるダイナミクスの解明に取り組んできた。CO/Cu(100)は、(111)表面と異なり吸着サイトが on-top サイトのみであることから単純な系であり、また理論計算による電子-格子相互作用のパラメータに関する先行研究が豊富である。

【実験・解析】図1に光学系の略図と実験におけるパルスタイミングを示す。通常の手順で清浄化したCu(100)単結晶表面に100 K付近でCOを曝露して測定を行った。測定にはPump (400 nm, 150 fs)、IR パルス (2080 cm^{-1} , 150 fs)、800 nm 可視光 (800 nm, 1.0 ps)の3つのパルスを用いており、IR パルスと可視光のピーク間遅延時間は600 fsとした。実験はホモダイン検出とヘテロダイン検出の2通りの検出方法を用いた。ホモダイン検出では、既報の超高真空中TR-SFG測定システムを用いてPump-IRパルス間遅延時間 (t_d)の関数として時間分解測定を行った[1]。一方、ヘテロダイン検出では、Cu基板からのSFGを真空槽外でBBO (Local oscillator)から発生させたSFGとの干渉信号をCCDにより検出し、楔形のBaF₂の光路への挿入距離 d を変化させながら t_d の関数として時間分解測定した。信号の解析は、R. Superfineらの手法に従った[2]。真空槽中の試料をGaAsに置き換えて得た参照信号との比を取ることで、試料の非線形感受率

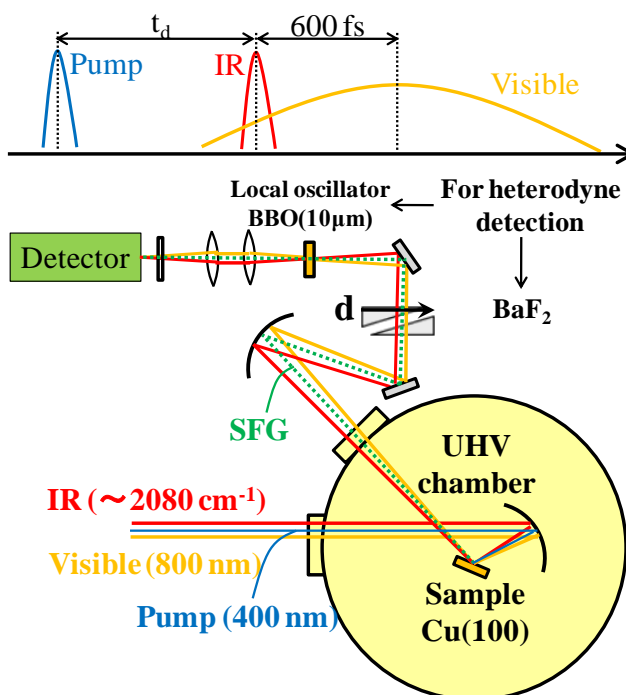


図1 (上) パルスタイミング
(下) 光学系の略図

$\chi^{(2)}$ の振幅と位相に関する情報が得られる。また、光刺激脱離条件下では、真空槽内に CO を 1×10^{-7} Torr 満たして測定中の平均被覆率が一定になるようにした。

【結果と考察】 図 2 にホモダイン検出時間分解測定における C-O 伸縮振動数の t_d 依存性を示す。振動数は、200 ~ 300 fs で急激なレッドシフトを示し、数 ps かけて元の振動数に戻る。この振動数変化を、C-O 伸縮振動と束縛並進 (Frustrated translation; FT)モード・束縛回転(Frustrated rotation; FR)モードとの非調和結合によるシフトを基に再現するシミュレーションを行った。その結果、FT モードだけではなく FT・FR モードの両方を考慮することによって定性的に実験結果を再現することができた。

また、図 3 にはヘテロダイン検出測定を用いて得られた $\chi^{(2)}$ の実部と虚部の時間分解スペクトルを示す。励起光入射により、C-O 伸縮振動バンドにレッドシフトとブロードニングが観測され、これらのスペクトル変化はサブピコ秒スケールの吸着種-基板間振動のダイナミクスを反映していると考えられる。

【参考文献】 [1] M. Nagao, K. Watanabe and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11712 (2009) [2] R. Superfine, J. Y. Huang and Y. R. Shen, *Opt. Lett.* **15**, 1276 (1990)

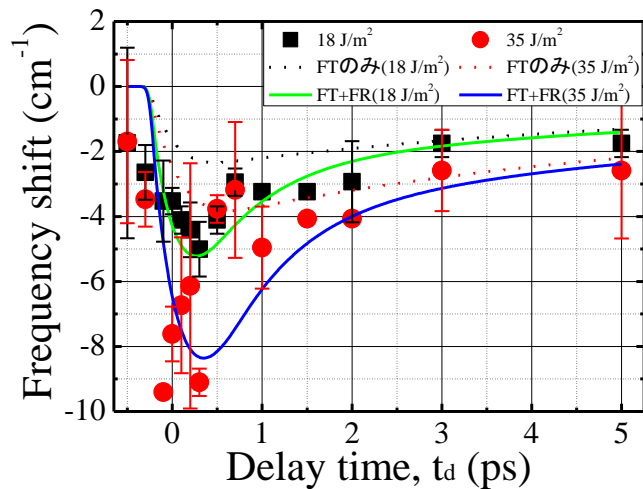


図 2 C-O 伸縮振動数の t_d 依存性
 (■・● : 実験値 実線 : シミュレーション結果)
 * 図中の励起光強度は入射フルエンス

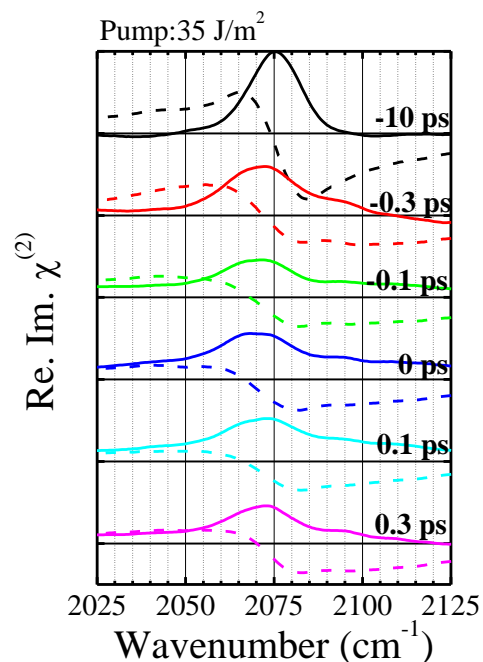


図 3 $\chi^{(2)}$ の実部と虚部の時間分解スペクトル