

Cu(100)吸着シクロヘキサンにおける振動モード選択的非断熱結合

(京大院理) 宮本佳記、井上賢一、杉本敏樹、渡邊一也、松本吉泰

Mode-selective nonadiabatic coupling of cyclohexane on Cu(100)

(Kyoto Univ.) Yoshiki Miyamoto, Ken-ichi Inoue, Toshiki Sugimoto, Kazuya Watanabe,

Yoshiyasu Matsumoto

【序】表面吸着分子の振動エネルギー緩和過程は表面での素過程を理解し制御する上で重要である。金属表面吸着分子の振動エネルギー緩和は多くの場合、基板電子系へのエネルギー移動による非断熱過程で説明される。我々はCO/Pt(111)の系において短パルスレーザー励起された高温電子系が存在する場合、C=O伸縮振動の基板電子系への非断熱結合が過渡的に増大することを見出した[1]。本研究ではCu(100)に吸着したシクロヘキサンを対象に、フェムト秒レーザー励起による高温基板電子の影響が振動モードによりどのように異なるかを議論する。金属表面吸着シクロヘキサンは三つのメチレン基を表面に向けて吸着すると考えられており(図1)、真空側を向いたCH₂基は気相分子に近い振動数をもつCH₂対称・反対称伸縮ピークを与え、基板に向いたCH₂基は大きく低波数側にシフトした幅広い、いわゆるソフニングバンドを与える[2]。すなわち、この系では振動モードによって基板との相互作用が著しく異なっていることが特徴である。我々は高温基板電子の影響の振動モード依存性に着目し、基板励起直後のC-H伸縮振動スペクトル変化を時間分解赤外・可視和周波発生振動分光法(TR-IVSFG)で観測した。

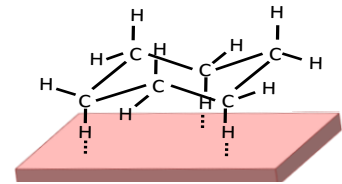


図1 シクロヘキサン/Cu

【実験】超高真空槽内(2×10^{-10} Torr)でCu(100)表面を通常の方法により清浄化し、140 Kでシクロヘキサンに曝露した。TR-IVSFGにはフェムト秒レーザーを用いた既報のシステムを用いた[3]。実験にはTi-Sapphire再生増幅器の出力から発生させたIR (2850 cm⁻¹, 150 fs)、可視光 (800 nm, 2 ps)、ポンプ光 (400 nm, 150 fs)を使用した。ポンプ光に対するIRパルスの遅延時間(t)の関数としてSFGスペクトルを観測した。ポンプ光の入射フルエンスは0.84 mJ cm⁻²に設定した。この条件下では光脱離が起きるため、被覆率が1モノレイヤー以下で一定になるようにシクロヘキサンの圧力を1×10⁻⁷ Torrに保って実験を行った。

【結果・考察】図2にポンプ光非照射条件でのIVSFGスペクトルを示す。(1式)を用いて成分分

$$I \propto \left| \chi_{NR} \exp(i\phi) + \sum_v \frac{A_v}{\omega_v - \omega_{IR} - i\Gamma} \right|^2 \quad (1)$$

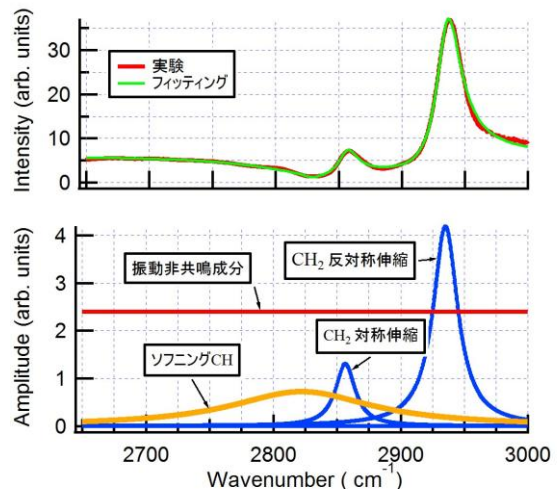


図2 被覆率1MLでのIVSFGスペクトルとフィッティング

解を試みた結果、2930、2850、および2830 cm^{-1} の三つのピーク成分を用いるとスペクトルをよく再現することができた。これは過去の赤外反射吸収法による結果[2]とあわせるとそれぞれ CH_2 反対称伸縮、 CH_2 対称伸縮、 CH ソフニングモードに帰属される。

図3にポンプ光照射時のスペクトル変化を示す。ポンプパルスとIRパルスが時間的に重なっている場合 ($t=0, \pm 0.1 \text{ ps}$) にSFG強度の著しい増大が起き、特に2850 cm^{-1} より高波数でその効果が顕著に表れている。

清浄基板においても同様の変化が起きていることから、このスペクトル変化は主に基板の電子励起によりフェルミ面近傍の電子分布が変化したことによる電子共鳴の影響と考えられる。 $t=0.3 \text{ ps}$ のスペクトルでは基板電子共鳴に基づく影響がなくなっており、加えて2800 cm^{-1} 付近の形状がポンプ非照射時とは異なる特徴を示した。以上より、ポンプ光照射後0.3 psのスペクトルに高温電子系による振動モードへの影響が最もよく現れていると考え、2800 cm^{-1} のソフニングモード付近に着目して成分分解を行った。反対称伸縮モード、対称伸縮モードについてはポンプ非照射時のものと同じパラメータを用いて、ソフニングバンドの強度とピーク振動数をパラメータとしてフィッティングを試みた。その結果、ソフニングモードのより大きな低波数側へのシフト、およびその強度増加を過程すると定性的な傾向を再現することができた(図4)。これは真空側を向いたメチレン基の CH 伸縮振動に比べて、ソフニングバンドを与える基板側を向いた CH 結合の振動モードが基板の電子温度増加に伴い基板電子とより強く非断熱結合することを示唆している。

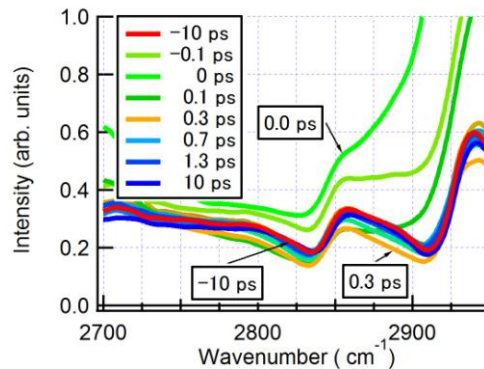


図3 時間分解IVSFGスペクトル

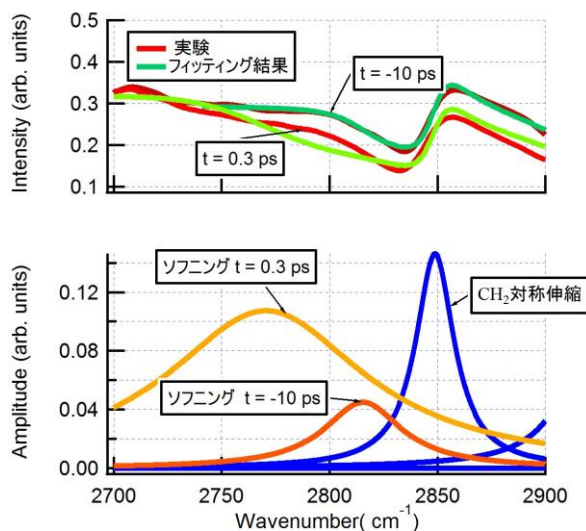


図4 (上)ポンプ光照射時のIVSFGスペクトル
(下)フィッティングに用いた成分

【参考文献】

- [1] K. Watanabe, K. Inoue, I. F. Nakai, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B.*, **81**, 241408 (2010)
- [2] R. Raval *et al.*, *Surface Science* **289**, 227(1993)
- [3] M. Nagao, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 11712 (2009)