

アルカリ原子吸着金属表面における  
コヒーレント振動の実時間計測とその励起メカニズム

(総研大光科学<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、産創研<sup>3</sup>)

冬木正紀<sup>1,2</sup>・渡邊一也<sup>2</sup>・猪野大輔<sup>2,3</sup>・松本健俊<sup>2</sup>・松本吉泰<sup>1,2</sup>

我々は、固体表面上での化学反応の光制御を目指して、表面吸着種の核波束ダイナミクスの観測と制御の研究を行っている[1]。本研究では、アルカリ原子を単原子層吸着させた金属基板を対象として、核波束励起の励起波長および偏光に対する依存性を調べた。

実験は超高真空中 ( $2.0 \times 10^{-10}$ Torr 以下) で行い、金属清浄表面上に 110 K でアルカリ原子を蒸着した。時間分解第 2 高調波測定(TRSHG)は、Ti:sapphire 再生増幅器をベースとした自作の非同軸 OPA (2.0eV ~ 2.5eV、パルス幅 約 25 fs) を光源として行った。プローブパルスは p 偏光を用いた。また、ポンプパルスは必要に応じて p あるいは s 偏光を用いた。プローブパルスは中心エネルギーを 2.14eV とし、プローブパルスにより表面から発生する第 2 高調波強度のポンプパルス照射の有無による増減をポンプ - プローブ遅延時間の関数として測定した。

比較的電子状態がよく分かっている単層 Na/Cu(111)において、p 偏光のポンプパルスによる TRSHG の励起波長依存性を調べた。アルカリ吸着種由来の占有準位から第一鏡像準位への電子遷移に相当するエネルギー以上で、Na-Cu 間のコヒーレントな伸縮振動に由来する信号成分の強度が顕著に増大した。この結果は、これらの表面電子準位間の共鳴電子遷移がコヒーレントな伸縮振動を誘起していることを示唆する [2]。

この点をさらに明確にするため、単層 K/Pt(111)において、K-Pt 間のコヒーレントな伸縮振動のポンプパルス偏光依存性を調べた。K/Pt(111)では表面電子状態に関する分光測定の情報がないため、最初に紫外光電子分光と 2 光子光電子分光測定により、表面準位のエネルギーを決定した。仕事関数は 2.42eV であり、第一、第二鏡像準位はフェルミ準位から各々 1.70、2.03eV に存在することがわかった。

図 1 に単層 K/Pt(111)における TRSHG の結果を示す。ポンプパルスのエネルギーは 2.19eV であり、アルカリ吸着種由来の占有準位から上述の鏡像準位への電子遷移に相当するエネルギーよりも大きい。SHG の変調振幅は s 偏光よりも p 偏光の方が大きい。コヒーレント励起が基板の光吸収による場合は、変調振幅が基板の吸収光子数に比例するはずである。図 2 に TRSHG の振動成分のフーリエスペクトルを示す。図には、スペクトルの強度を Pt 基板のポンプパルスの吸収光子数で規格化したスペクトルも示す。規格化したスペクトルの K-Pt 間の伸縮振動に相当するピーク (~4.67THz)の強度に関して、s 偏光のパルスを照射した場合の値( $I_s$ )は p 偏光の場合の値( $I_p$ )よりも小さい。この傾向はポンプパルスの光子エネルギーを変化させても同

様であった。これらの結果により、コヒーレントな伸縮振動は Pt 基板内の電子励起のみにより誘起されるのではなく、表面準位間の電子遷移により誘起されることが明らかになった。本講演では、振幅比( $I_s/I_p$ )のポンプ光子エネルギー依存性をもとに、コヒーレント振動の励起メカニズムをさらに詳しく議論する。

[1] Watanabe, K. et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 057401 (2004)

[2] 猪野大輔他、日本化学会第 85 春季年会(2005) 3G1-04

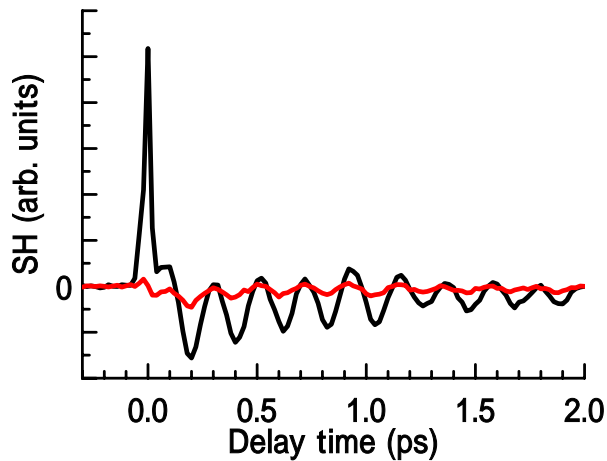


図 1. 単層 K/Pt(111)における TRSHG 測定の結果。横軸はポンプ - プローブ遅延時間、縦軸はプローブ光の第 2 高調波の励起パルスによる変調成分を表す。黒線と赤線は各々 p 偏光、s 偏光のポンプパルスを照射した場合の結果を表す。

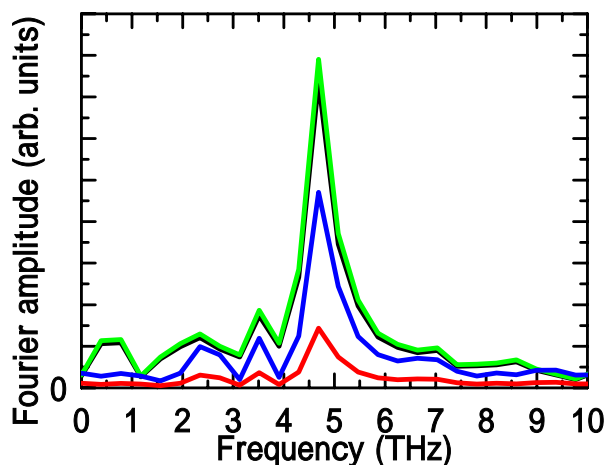


図 2. TRSHG の振動成分のフーリエスペクトル。4.67THz 付近のピークが K-Pt 間のコヒーレントな伸縮振動の成分を表す。黒線と赤線は各々 p 偏光、s 偏光の励起パルスを照射した場合のスペクトルを表す。緑線と青線は各々のスペクトルの強度を Pt 基板の吸収光子数で規格化したスペクトルを表す。