

研 究 報 告 書

「超短パルス光による振動励起を用いた表面反応制御」

研究期間：平成19年11月～平成23年3月

研究者：渡邊 一也

1. 研究のねらい

化学反応の光制御はレーザーの出現以来多くの研究者の希求の対象であった。超短パルス光技術の発展に伴い、化学反応の本質に迫る電子・振動ダイナミクスの時間領域での直接観測が可能となり、またフェムト・ピコ秒のダイナミクスを制御しようという試みも数多く報告されてきた。しかしながら、その対象は気相や液相の均一相が主であり、化学反応場として大きな可能性を有する固体表面を対象にその光化学をコントロールしようという試みは殆ど例がなかった。これは、固体表面吸着種の超高速ダイナミクスの実験的研究が、他の相に比較して立ち遅れており、素過程の理解が不十分であることに起因している。

固体表面吸着種の反応の理解は、不均一触媒に代表される現代の化学産業の根幹を支える多くの要素技術の発展のために重要である。また吸着系は局在した状態を有する分子と非局在化した連続状態を有する固体とが相互作用する系であり、そのダイナミクスは理論的にも未だチャレンジングな課題となっている。表面での反応の本質を支配する電子・振動ダイナミクスを理解するためには、複雑な現象を理解しやすくするためによく規定された表面を用意し、なおかつ表面に吸着した1原子層の超高速現象を高感度に測定する実験技術が必要となる。そのため、超高真空下での表面科学的分析技術と超短パルス光による時間分解計測の技術を組み合わせ、新規な手法を開拓する必要がある。

このプロジェクトでは、表面吸着種の振動に着目し、光で励起することで、その特性をコントロールする手段を開拓することを目指している。化学反応は原子核の運動に伴って進行し、表面吸着種のフェムト秒～ピコ秒スケールの振動ダイナミクスが反応を支配すると考えられる。特にレーザー光を用いた場合、振動の位相・コヒーレンスという自由度をパラメータにできる可能性があり、この観点に立った新しい反応制御手段の確立を目指している。そのために、表面吸着系の振動励起過程を詳細に観測する実験手段の確立、およびその原理の理解を深めることが重要である。

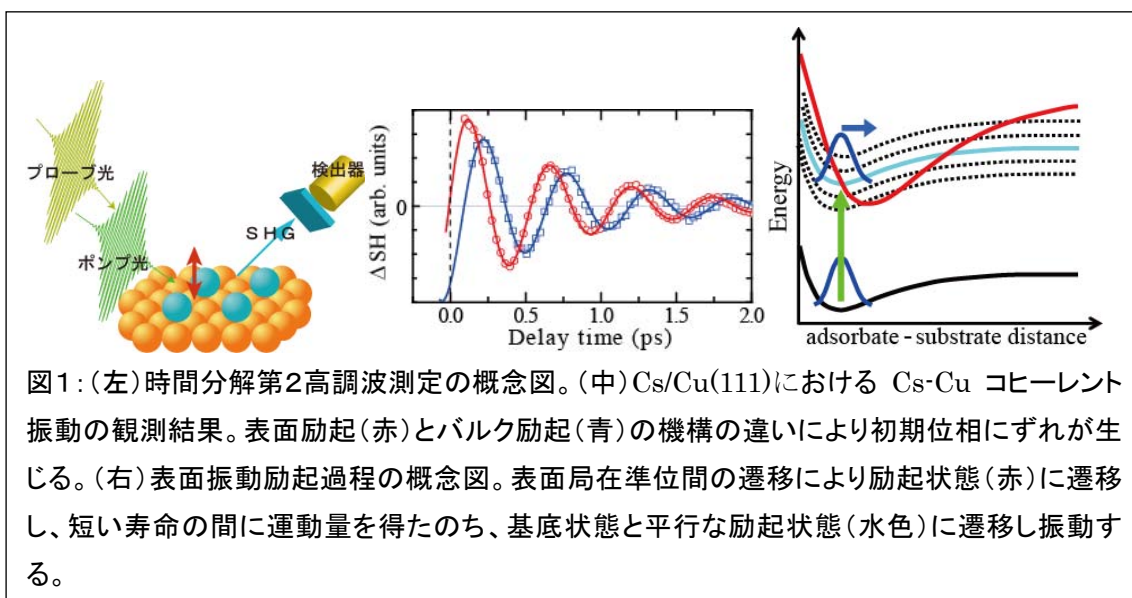
2. 研究成果

2-1. 金属基板上アルカリ単原子層のコヒーレント振動誘起機構の解明

振動周期よりも短い時間幅のレーザー光を用いて振動を撃力的に励起すると、巨視的なスケールで原子が位相をそろえて(コヒーレントに)振動する状態が形成される。これは異なる振動固有状態の重ね合わせ(波束)の生成に対応し、核の運動を時間領域で観測することが可能となる。気相分子については、振動波束運動から化学結合解離に至るダイナミクスを観測することが可能

になっているが、固体表面吸着種については、この振動波束の観測自体がまだ確立されていない。光による表面吸着種の振動誘起は多くの光誘起反応の初期過程に関与しており、その機構を明らかにすることが重要である。表面吸着種として我々のグループにより振動コヒーレンスの観測が初めて行われたアルカリ吸着原子を対象にその振動励起機構を明らかにした。

フェムト秒時間分解第2高調波測定(図1)により、表面1原子層の振動コヒーレンスを観測し、励起エネルギー依存性を調べた。Cu(111)基板上のアルカリ原子(Na, K)に対しては、銅基板のバルクの遷移が顕著に起きる 2.0 eV 以上の励起光子エネルギーにおいて、基板励起による振動誘起が起きることを見出した。これに対し、Csを吸着した Cu(111)では、1.55 eV の光子エネルギーでもコヒーレント振動が誘起されることを見出し、これが、Cs 吸着により生成する表面局在準位間の

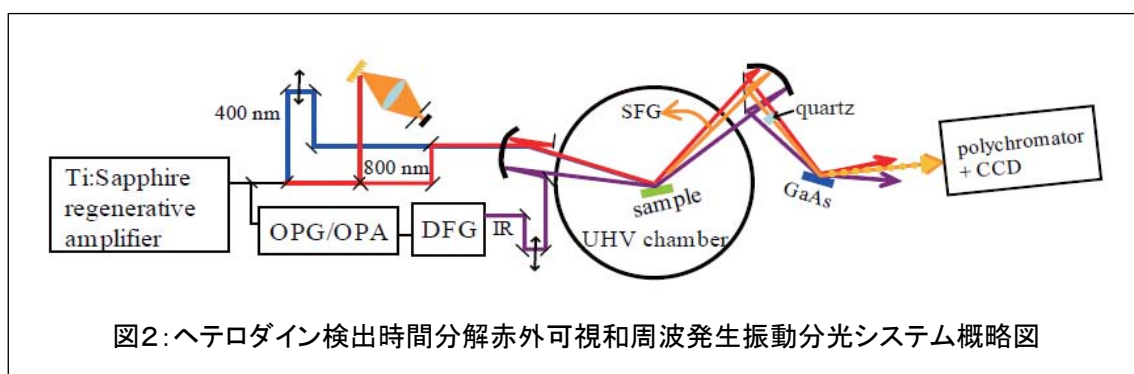


遷移を介した振動励起であることを明らかにした。特徴的な飽和挙動や初期位相のずれが観測され、短寿命励起状態への遷移を介した振動励起モデル(cf T. Yasuike and K. Nobusada *Phys. Rev. B* **80**, 035430 (2008))との比較によりその機構を検討した。

2-2. ヘテロダイン検出和周波発生振動分光システムの構築

コヒーレントな振動の検出手法として、ヘテロダイン検出赤外-可視和周波発生(SFG)振動分光を超高真空下の well-defined な表面に対して適用するシステムを構築した。これと時間分解分光を組み合わせ、サブピコ秒の振動ダイナミクスを観測する新たな手法を開拓した。図2に構築したシステムの概略図を示す。

真空チャンバー中の固体表面から発生した吸着種振動によるSFG信号をチャンバー外で発生した局部発振光と干渉させることで、信号の振幅および位相の情報を得ることができる。この信号を解析することで、表面の非線形感受率を実部・虚部に分離して測定が可能であり、また、吸着種振動の時間領域波形を位相情報も含めて回復することができる。ポンプ光を別に導入することで、光誘起反応に伴う分子振動ダイナミクスを時間分解観測できる。

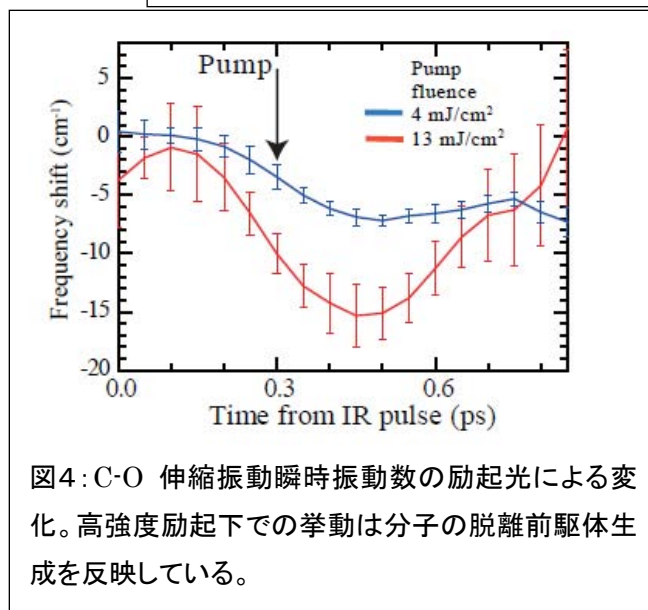
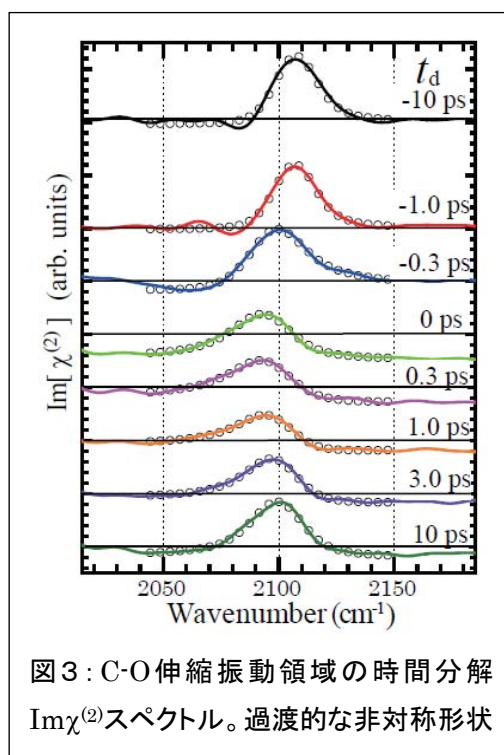


2-3. 一酸化炭素の脱離過程における振動ダイナミクス

上記システムを Pt(111)上に吸着した CO 分子の光刺激脱離過程に適用し、高強度フェムト秒パルス照射下での吸着種振動ダイナミクスを明らかにした。C-O 伸縮振動領域の非線形感受率の振幅および位相情報をポンプ光からの遅延時間の関数として得ることに成功した。その結果、金属基板の強励起により生じる高温基板電子との相互作用により、C-O伸縮振動と基板電子系の非断熱結合が過渡的に増大することを見出した(図3)。また、高温基板電子の非弾性散乱によりCO分子の脱離が引き起こされるが、その脱離過程におけるサブピコ秒スケールの C-O 伸縮振動数の変調を直接捉えることに成功した。これは、表面垂直方向にはトラップされているが表面平行方向には基板の束縛を逃れた、2次元ガス状の脱離前駆状態をはじめて捉えたものと考えられる(図4)。

3. 今後の展開

本研究で開拓したヘテロダイン検出時間分解 SFG 測定手法は THz 領域の低い振動数を有する振動モードにも有効と期待され、今後吸着分子の基板-吸着種間振動に適用しそのダイナミクスを明らかにしていく必要がある。脱離等の反応過程における、反応座標に密接に関連した振動モードの、位相情報も含



めたダイナミクスを明らかにし、励起機構の解明、およびその知見に基づく反応制御手法の開拓を進めたい。

4. 自己評価

反応制御という観点からは、まだ道半ばであり、もっとも肝心な反応座標に密接に関連した振動モードのダイナミクスを観測することも、限られた形でしか実現していない。しかし、本研究で開拓されたヘテロサイン検出和周波分光を広い振動数領域に広げれば、有力な観測手法となるはずであり、その意味で、表面ダイナミクス探索のための新しい潮流のきっかけを与えたと考えている。今後、光刺激による振動ダイナミクス変調の詳細を明らかにしていくことが必要であり、測定の高感度化・効率化を進めていくことにより目的に近づいていきたい。

5. 研究総括の見解

化学反応の本質ともいうべき、反応座標に沿った振動励起ダイナミクスを時間発展で観測することに挑戦した課題である。吸着原子・分子のフェムト秒、ピコ秒スケールの電子・振動ダイナミクスを観測できるようになったことは大いに評価したい。ヘテロサイン観測システムがしっかりと構築されたので、これからも表面ダイナミクスの解明に展開していくことが大いに期待される。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文発表

- 1) M. Nagao, K. Watanabe and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11712-11719 (2009).
- 2) K. Watanabe, K. Inoue, I. F. Nakai, M. Fuyuki, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **80**, 075404 (2009).
- 3) K. Watanabe, K. Inoue, I. F. Nakai, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **81**, 241408 (2010).

(2) その他

国内招待講演

- (1) 「超高真空中金属表面吸着種に対する新規振動分光法の開拓：ヘテロサイン検出 SFG と 2 色赤外 2 重共鳴 SFG」理研 SFG シンポジウム 表面・界面を観る非線形分光の新しい展開、2009 年 3 月
- (2) 「遷移金属表面上の単層アルカリ原子の振動コヒーレンス」日本物理学会第 64 回年次大会：シンポジウム「光・原子・表面－観る、操る～アルカリ原子を中心に～」、2009 年 3 月

国際会議招待講演

- (1) “Ultrafast dynamics of adsorbates on metal surfaces revealed by time-resolved optical nonlinear spectroscopy”, The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3)(June, 2009), Yokohama