

時間分解非線形分光法による表面ダイナミックスの研究

松本 吉泰

自然科学研究機構分子科学研究所(〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38)

Surface Dynamics Studied by Time-Resolved Nonlinear Spectroscopy

Yoshiyasu MATSUMOTO

National Institutes of Natural Sciences, Institute for Molecular Science, 38, Saigonaka, Myodaiji-cho, Okazaki, Aichi 444-8585

(Received April 21, 2004)

Advances in ultrafast laser technologies encourage surface scientists to explore electron and nuclear dynamics at surfaces. Major spectroscopic means are time-resolved nonlinear laser spectroscopy including second harmonic generation (SHG), sum frequency generation (SFG), and two-photon photoemission (2PPE). After introducing fundamental aspects of the nonlinear spectroscopy briefly, this paper describes some recent applications of the nonlinear spectroscopy to ultrafast dynamics at surfaces. Examples include: (1) SFG with tunable infrared pulsed lasers is used for exploring how the vibrational modes of adsorbate couple to bulk phonons when a metal surface is rapidly heated by an ultrafast laser pulse. (2) A vibrational motion of adsorbate on a metal surface is coherently excited by an ultrafast laser pulse and the dephasing of the vibrational mode is probed by time-resolved SHG. (3) Ultrafast electron decay and electron hydration dynamics are explored by 2PPE.

Key Words: Second harmonic generation (SHG), Sum frequency generation (SFG), Two-photon photoemission (2PPE), Electron transfer, Ultrafast phenomena

1. はじめに

金属や半導体の固体表面状態をプローブするにはさま ざまな方法があるが、本稿ではレーザーを用いたいくつ かの非線形分光法の原理とその応用例について解説し, 将来への展望を考えてみたい.非線形分光法はパルス レーザー技術の進展とともに表面科学へも積極的に応用 されるようになった.いずれも多光子過程が関与する分 光法なので, 高い光強度尖端値を持つパルスレーザーが 有利である. ピコ秒, フェムト秒領域の超短パルスレー ザーの取り扱いには従来高度な技術が必要とされてき た.しかし、近年のチタンサファイアレーザーの開発に より、レーザーの専門家でなくても比較的容易に超短パ ルスレーザーを用いることができるようになり、今後さ らに表面科学への非線形分光応用の裾野が広がるのでは ないかと考えられる. ここでは、表面科学分野において 用いられている代表的な非線形分光法として, 第2高調波 発生(SHG: Second harmonic generation),和周波発生(SFG: Sum frequency generation) と2光子光電子分光(2PPE: Twophoton photoemission)をとりあげる.

SHGはSFGの特殊な場合であり^{1,2)},実験のセットアップも簡単なため表面科学研究には以前から広く用いられてきた.SHGは通常,時間分解というよりも吸着種の被

覆率変化や吸着種の表面での配列などに関する静的な情 報を得るために用いられることが多い.また、基本波長 の波長を掃引してSHGシグナル強度を観測することによ り表面電子状態間の遷移エネルギーに関する情報などが 得られる.これに対して、和周波発生は可視光と赤外光 とを用いることにより振動分光が可能で、表面科学への 利用は比較的最近であるが、新しいタイプの表面吸着種 の振動分光として注目されている.これは、赤外の周波 数が吸着種のラマン,および,赤外活性モードの振動数 に一致すると2次の非線形感受率χ⁽²⁾が共鳴的に増大する 性質を利用したものである.この選択則は、従来から行 われている反射赤外吸収分光(IRAS: Infrared reflection absorption spectroscopy)や高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS: High resolution electron energy loss spectroscopy) とは異なり、周波数領域での分光方法としてはこれらの 測定法と相補的であるといえる.一方,2PPEは表面や表 面吸着種の励起状態(非占有状態)の情報が得られるところ に大きな特徴がある³⁾.励起状態をプローブする他の方法 としては逆光電子分光が代表的であるが、2PPEは次に述 べるような超高速時間分解測定が可能である点が大きな 特徴である.

これらの非線形分光法はナノ秒レーザーでも可能であ るが,入射光強度が十分高い場合に非線形現象が顕著に おきるため,実験は尖端値の高い超短パルスレーザーを 用いる方が有利である.したがって,最近ではピコ秒か らフェムト秒の超短パルスレーザーが多く用いられるよ うになった.これに応じて,超短パルスレーザーの利用 によりポンプ・プローブ法による超高速時間分解測定が 可能となり,これらの分光法は表面における超高速動的 過程をプローブする有力な方法となってきた.

物性,反応,機能の解明には静的な構造だけではな く,電子と原子核のダイナミックスを明らかにする必要 がある.SFGは上述したように主に周波数領域での表面振 動状態のプローブとして用いられてきている.しかし, 超短パルスのポンプ光で表面,あるいは,吸着種を励起 し,これによってどのように吸着種の状態が変化するか をSFGにより時間分解で測定することが可能である.SHG はSFGのような周波数領域での振動分光は困難であるが, 最近,超短パルスを用いて表面における振動,あるい は,フォノンモードの位相をそろえて励起し,その後の 時間発展をSHG変換効率によってモニターすることによ り,時間領域で行う振動分光が可能となってきた4.5).

そこで、本稿ではまず第2節でSHG、SFG、第3節にて 2PPEのそれぞれの原理と特徴を述べた後、つづく節でこ れらの非線形分光法の表面での動的過程への応用例を紹 介する.

2. SHG, SFGの原理と特徴

光の強度が小さい場合,物質は光強度に対して線形に 応答するが,パルスレーザー光のように光電場 *E*(*r*, *t*)が 強くなると,それに応じて非線形な応答が顕在化してく る.したがって,光によって物質に誘起される分極*P*は

$$P(r,t) = \chi^{(1)} E(r,t) + \chi^{(2)} E(r,t)^{2} + \dots$$
(1)

と表すことができる¹⁾.ここで, $\chi^{(1)}$ は線形感受率であ り, $\chi^{(2)}$ は2次の非線形感受率である.光電場に周波数成 分 $\omega_1 \ge \omega_2$ が含まれているとすると第2項は電場の2乗に比 例するため, $\omega = \omega_1 + \omega_2$ で振動する分極成分 $P(\omega)$ が物質 に生成され,これが新たな光発生源となる.この結果, Fig. 1(b)に示すように入力光周波数の和である周波数 ω を



Fig. 1 Various nonlinear processes: (a) Second harmonic generation, (b) Sum frequency generation, (c)Two-photon photoemission. E_u is the energy level of an unoccupied state, E_{vac} , the vacuum level, and E_k the kinetic energy of a photoelecton.

持つ光が生じる.このような物質を介した光変換が和周 波発生の基本である. $\omega_1 = \omega_2$ の場合には入力光のちょうど 2倍の周波数を持つ光への変換が行われるので,この場合 を特に第2高調波発生と呼ぶ(Fig. 1(a)).したがって,SHG もSFGも2次の非線形光学現象を利用した分光法である.

中心対称性を持つ物質では、その対称性から2次の非線 形感受率はうちけされるため、これらの光変換はおこら ない.しかし、物質表面では必然的に中心対称性が破れ るので、2次の非線形光学現象は常におきる.したがっ て、バルク固体が中心対称性の構造を持つ場合、SHGや SFG信号が表面でのみ発生するため、表面の情報のみを捉 えることができる.これがSHGやSFGが表面鋭敏であると 言われる所以である.

3. 2PPEの原理と特徴

SHGもSFGも2光子から1光子への変換過程を利用した分 光法である.これに対して、2PPEでは2光子過程によって 光電子を発生させる.紫外光やX線を用いた通常の光電子 分光は光子のエネルギーが物質の仕事関数を超えるた め,占有状態にある電子状態が対象となる.これに対し て、2PPEでは用いる光子のエネルギーは仕事関数以下で あるため1光子過程でイオン化し光電子を生成することは 無い. Fig.1(c)に示すように、まず1光子で生成された励 起状態をさらにもう一つの光子でイオン化し、生成され た光電子のエネルギー分布を観測する. このエネルギー 分布から励起状態のエネルギー位置や状態密度の広がり などの情報を得ることができる.このように、非占有状 態の情報が得られる点が通常の光電子分光法との大きな 違いである.非占有状態のプローブとしては逆光電子分 光があるが、フェムト秒レーザーパルスによるポンプ・ プローブ測定を行うことにより,励起状態の時間発展を 直接観測することができる点が2PPEの最も重要な特徴で ある

4. SFGを用いた表面ダイナミックスの研究例

SFGは周波数領域での振動分光として使われることが多いが、ここでは、SFGによる核ダイナミックスの実時間測定例について述べる.超短パルスレーザー光が金属基板に吸収されると、表面近傍で電子系が極めて急速に励起される.電子はバルク内の電子散乱により迅速に緩和をおこすが、それと共に電子と格子との相互作用により格子温度も電子励起に引き続いて上昇する⁶⁾.このような急速な格子温度ジャンプを表面上の吸着分子が経験するとき、吸着分子の表面拡散、表面からの脱離、分子内結合の解裂など様々な過程がおきる.ここではRu(001)表面上のCOとNiO(111)表面上のフォルメート(HCHO)の吸着状態変化を時間分解SFGで追跡した例について述べる.

4.1 Ru(001)表面上のCO吸着分子

Bonnらは, CO を吸着させたRu(001)表面に800 nmの レーザーパルス(110 fs)を照射し,その前後でCOの伸縮振

動領域のSFGスペクトル形状の変化を実時間で観測し た⁷⁾.SFGには、単色性の高い赤外光を用い、この波長を 掃引することによりスペクトルを得る場合と, ブロード バンドの赤外光と狭帯化した可視光により一度にある波 数範囲のスペクトルを観測する方法がある.この研究で は、後者の方法をとっている、すなわち、光パラメト リック増幅(OPA)により5 µmを中心とするブロードバン ド赤外光パルスを発生させ、これと4 cm⁻¹のバンド幅に狭 帯化した800 nmのパルス光とから690 nm付近に生成され る和周波シグナルを分光器で分散させ、そのスペクトル をCCD検出器で一度に測定している. 定常的な表面のCO 被覆率を一定に保つために、 COの分圧を5×10⁻⁶ mbarに 保ってSFGスペクトルを測定している. ポンプ光からの遅 延時間の関数として測定されたSFGスペクトルをFig.2に 示す.上述したように,強いポンプ光(55 Jm⁻²)を表面に照 射すると、電子温度が急激に上昇・下降するが、1.5 ps程 度で表面の格子系との擬似平衡が成立すると考えられ る.このパルス光照射では表面格子温度は900 K近くまで 上昇すると推定される.測定結果によるとポンプ光照射 直後のスペクトルは強度が激減し、ブロードになるとと もに低波数側にシフトしている. 遅延時間が増すにつれ て次第にスペクトル強度は増加するが、最終的には強度 が照射前の約半分になっている(図中の右挿入図参照).こ のことから励起パルスにより吸着種の50%が表面から脱 離することが推定される.強度変化を伴うCOの脱離は励 起された表面フォノンとのエネルギー移動によりおき る. ただし, 表面格子温度が370 KとCOの脱離温度(420 K)以下の場合もバンドのシフトと幅の増大は観測され た.これは、表面格子系と相互作用することにより、CO の束縛併進・回転モードが励起されたホットなCOが生成



Fig. 2 Time-resoleved SFG spectra of the CO stretching vibration as a function of pump-probe delay. Left inset: The spectra at 0.5, 3, 23 ps are expanded. Right inset: Depletion curve of CO coverage. The wavelength of pump pulses is 800 nm.⁷⁾

されるためであると考えられる.このように,高い表面 温度に急激にさらされたCOでは,分子内の固い伸縮振動 よりも柔らかい表面原子との間の振動モードの方が表面 フォノンとのエネルギー移動が高効率でおき,それが著 しい場合には脱離につながることをこの実験は示してい る.

4.2 Ni(111)表面上のフォルメート

COよりももう少し複雑で触媒反応に関連するフォル メート分子についてもよく似た現象が観測されている. BandaraらはNiO(111)表面におけるフォルメートについ て、やはりポンプレーザーによる表面フォノン励起に伴 うSFGスペクトル形状変化を実時間で観測した⁸⁾.励起光 (1064 nm)は30 psの幅のレーザーパルスであり、これを DCOOが吸着したNiO(111)表面に照射した.この実験で も前例と同様にフォルメートの定常的な被覆率を一定に するためにフォルメートの分圧を3×10-5Paに保った状態 で、このポンプレーザー光を照射し、その前後でフォル メートのCD伸縮振動領域のSFGスペクトルを測定してい る.この実験の場合は単色性のよい赤外光を掃引する方 法を用いている、このポンプ光照射条件では、表面は325 ~400 Kまで温度上昇すると推定される. Fig. 3に観測結果 を示す.フォルメートはこの表面では二つの酸素原子で 表面のNi原子と相互作用し吸着するbidentate型と片方の酸 素原子のみで吸着するmonodentate型がある. bidentate型の CD伸縮振動は2160 cm⁻¹でmonodentate型は2190 cm⁻¹である ことがすでに同定されている^{9,10)}.そこで、得られた過渡 SFGスペクトルを見ると、2160 cm⁻¹のbidentate型のピーク



Fig. 3 Time-resolved SFG spectra of the CD stretching vibration of DCOO/NiO(111) as a function of pumpprobe delay. (a) The results obtained by using p-polarized visible and p-polarized IR pulses, (b) s-polarized visible and p-polarized IR pulses. The wavelength of pump pulses is 1064 nm.⁸⁾

は常に存在するが,遅延時間が零,すなわちポンプ光が プローブ光と同時に照射されたスペクトルのみに monodentate型の2190 cm⁻¹のピークが現れている.十分長 い遅延時間(100 ps)後にはスペクトルはほぼ元に戻ってい るためこの励起条件ではフォルメートの脱離は起こって いない.しかし,monodentate型に由来するピークの出現 は,表面の急激な温度上昇により,最安定なbidentate型の フォルメートがより不安定なmonodentate型へ一部移行す る様子が直接観測されたといえる.同様な実験が,同じ グループによりNi(111)清浄表面においても行われてい る^{11,12}.

5. 時間分解SHGによる表面振動の ダイナミックス測定

前節の例はポンプ光照射により表面格子温度が急激に 上昇した際に吸着種の構造や振動状態がどのように変化 するかをSFGで観測したものである.したがって,振動状 態の励起は本質的には熱励起である.本節では,このよ うな熱励起ではなく,非熱的に表面吸着種の振動をコ ヒーレントに励起し,これがどのように減衰するかとい うことを時間分解SHGにより観測した例を示す^{13,14}.

ー般に、特定の振動モードの周期よりも十分短い時間 幅を有する超短パルス光で系を励起すると、振動固有状 態φ₀とφ₁との重ね合わせ状態

$$\phi(t) = c_0(t)\phi_0 + c_1(t)\phi_1 \tag{2}$$

を生成できる.ここで右辺の二項の間にはある位相関係 が定まっており,重ね合わせ状態はもはや定常状態では なく時間に依存して変動する.この位相関係をアボガド ロ数程度の分子に共通して持たせることができると,二 つの固有振動状態間の遷移周期で振動する巨視的な分極 を生成することができる.次に述べるように,このよう な周期運動は $\chi^{(2)}$ に変調を与えるのでプローブ光の第2高 調波にその変調が反映される.したがって,プローブ光 の第2高調波強度をポンプ光からの遅延時間の関数として 測定することにより,この重ね合わせ状態の時間発展を 追跡することができる.

系の感受率は物質を構成する原子核の平衡位置からの 変位に依存するため、たとえばある基準振動モードの平 衡位置まわりの微小変位を δQ とすると、系の2次の非線形 感受率 $\chi^{(2)}$ は δQ について以下のように展開できる.

$$\chi^{(2)} = \chi_0^{(2)} + \frac{\partial \chi^{(2)}}{\partial \delta Q} \bigg|_0 \delta Q + \dots$$
(3)

第2高調波の強度 $I_{2\omega}$ は $|\chi^{(2)}|^2$ に比例するため、(3)式の 右辺のうち δQ に依存する項をまとめて $\chi_Q^{(2)}$ と書くと、

$$I_{2\omega} \propto |\chi^{(2)}|^2 = |\chi^{(2)}_0|^2 + |\chi^{(2)}_0|^2 + \operatorname{Re}\left\{\chi^{(2)}_0 \cdot \chi^{(2)}_0\right\}$$
(4)

となる. 原子核の変位により引き起こされる $I_{2\omega}$ の強度変調の大きさが小さい場合は(4)式の第2項は無視でき, 観測にかかるのは第3項による寄与が主になると考えられる.式で, δQ に対して2次以上の微小項を無視すれば, 結

局第2高調波光の変調信号はδ0に比例するとみなせる. ここでは、Pt(111)清浄表面に吸着したCsの系についての 実験結果を具体的に見てみよう. 金属表面のアルカリ原 子吸着による変化は、古くから活発に研究が行われてき たテーマであり、 理論的にも実験的にも多くの知見が得 られている、特にSHGに関しては、金属表面にアルカリ 原子を吸着した場合、表面SHGの効率が2桁以上も増大す るという興味深い現象が知られている^{15,16)}. 実際, Pt (111)表面からの第2高調波強度をCsの被覆率の関数とし て測定してみると、Cs被覆率の増大に伴い第2高調波強度 は大きく増大し、第1層完結時で清浄表面の100倍程度の 増強が観測された.また,0.12 ML付近に特徴的なピー ク、および0.25 ML付近に比較的小さな構造が観測され た.これらのピークは、Cs吸着により新たに形成される 電子軌道間のバンド間遷移への1光子あるいは2光子共鳴 によるバンド間遷移への共鳴効果が要因と考えられる. すなわち0.12 ML付近のピークは、Cs由来の占有軌道から Cs由来の鏡像準位あるいは反結合性準位への2光子遷移に 対応し、0.25 ML付近のピークはこれらの準位間の1光子共 鳴に対応していると考えられる.

Fig. 4にPt(111)清浄面およびCsを0.27 ML吸着した表面 での時間分解SHG測定結果を示す.清浄面では,励起光 照射により瞬時に立ち上がる成分と1 ps程度の時定数で減 衰する成分,および10 ps以上の時定数で減衰する成分が 観測された.これらの過渡応答は前節で述べたように, ポンプレーザーによりまず基板の電子温度が数千Kまで上 昇し,その後電子系と格子系との熱緩和による擬似平衡 状態に達した後,バルクに向かって熱拡散していく過程 を反映した信号であると考えられる.

一方Csを吸着した系では、時間原点付近の鋭いピーク と5 ps以上続く振動波形が観測された.Fig.4(b)の振動部 分をフーリエ変換したスペクトルをFig.5に示す.スペク トルは2.3 THz(77 cm⁻¹)に1本のピークを示し、これは、 Cs/Ru(0001)のCs-Ru伸縮振動¹⁷⁾(67 cm⁻¹, 2.0 THz)あるい



Fig. 4 Time-resolved SHG traces from (a) a clean Pt(111) surface and (b) a Pt(111) surface with 0.27 ML of Cs. Absorbed fluence of a pump pulse is 6 mJ/cm² in (a) and 3.4 mJ/cm² in (b).



Fig. 5 Fourier transformed spectrum of the oscillatory part in Fig.4(b).

はCs/Cu(111)のCs-Cu伸縮振動¹⁸⁾(56 cm⁻¹, 1.7 THz)の振 動数と近いことから, Cs-Pt伸縮振動に帰属される.

振動コヒーレンスの励起メカニズムについては,第2高 調波強度の著しい増強効果から,励起光のエネルギーで 何らかの電子遷移への共鳴が起きていると考えられる. Fisherらは2PPEによりアルカリ金属吸着による非占有電子 状態変化について,2光子光電子分光を用いた系統的な研 究を行った¹⁹⁾.多くのアルカリ金属吸着系では,被覆率 の増大に伴い,真空準位に追随してそのエネルギーが変 化する鏡像準位的な状態とそれより低エネルギー側にア ルカリ由来の非占有軌道が観測され,後者のエネルギー は被覆率の増大と共に低下し,仕事関数が最低値をとる 付近で占有軌道に変化するとされている.

アルカリ吸着種由来の非占有状態の詳細については理 論的な研究も行われており、CarlssonらはNa/Cu(111)にお いて、いくつかの超構造のもとで、Na由来の電子状態が Na層に局在した量子井戸準位を形成すると指摘してい る²⁰⁾. 例えばNa被覆率が0.25 MLのとき, (2×2)構造をと り、フェルミレベルより0.45 eVおよび2.36 eV上に量子井 戸準位が形成される. Csの場合は、被覆率に対する振動 初期振幅の変化から初期振幅は被覆率0.26 ML近傍で最大 値をとる.この被覆率においてCsはp(2×2)構造をとるこ とが分かっており²¹⁾, Cs由来の電子状態も2次元的に非局 在化していることが期待される.したがって, Cs/Pt(111) 系においても、Na/Cu(111)と同様にCs吸着による量子井 戸状態が形成され、用いた光子エネルギー(1.55 eV)がこ の量子井戸準位間遷移に共鳴していると期待される.量 子井戸準位間遷移によりCs-Pt間のポテンシャル形状が変 化し、それにより励起状態あるいは基底状態において振 動コヒーレンスが誘起されると考えられる.

6. 2PPE用いた表面ダイナミックスの研究例

SFGとSHGに関しては急激な基板温度上昇や電子遷移を 利用したコヒーレントな励起による振動ダイナミックス について幾つかの例を述べた.これに対して、2PPEは表 面励起電子状態の緩和ダイナミックスをプローブするの に最適である.通常,振動ダイナミックスに比べて電子 ダイナミックスはその時定数にして2桁以上短いため,用 いるレーザーもより短パルスのものが求められる.ここでは、前節と関連する銅表面に吸着したCsの電子状態と 核ダイナミックスの関係²²⁾、および、金属固体から氷の 層に注入された電子の水和ダイナミックスについての研 究例²³⁾を見てみる.

6.1 Cu(111)表面上に吸着したCsの電子励起と原子 核ダイナミックス

Petekらは超短パルス(13 fs)を用いた時間分解2PPEによ りCu(111)表面に吸着したCsの脱離過程の実時間観測を試 みた²²⁾.前節で述べた時間分解SHGの実験では、Csの被 覆率が0.1 ML以上と比較的高い領域で測定が行われた.こ の領域では前節でも述べたようにCs層は金属的で量子井 戸が形成されていると考えられている.これに対して、 Csの被覆率が小さい場合の電子状態はCsと金属原子間の 軌道間の相互作用が重要になってくる.そこで、Csの6s -6pzと6s+6pzの混成軌道を大雑把に考えてみる. 前者 はCsと表面原子とのあいだに大きな電子密度を持ってい るため, 強い結合性であり, 後者はCsより真空側に電子 密度が片寄っており、Cs-Cu間では反発性のポテンシャル を持つ反結合性の状態である。Petekらは3.08 eVの光に よってCu(111)表面固有の占有表面状態からこのCsの励起 状態(6s+6pz)へ共鳴的に励起できることを2PPEスペク トルの観測から明らかにした.次に,励起光パルスを二 つに分け、2PPEスペクトル変化をパルス間の遅延時間の



Fig. 6 (A) The peak position of the excited state of Cs on Cu(111) and (B) the position of wave packet generated on the excited potential energy surface as a function of delay time of the probe pulse. The coverage of Cs is 0.09 ML.²²⁾

関数として測定した.その結果,Fig.6(A)に示すように, 反結合性状態からのスペクトルのピーク位置が遅延時間 と共に低下していくことを見出した.これは,反結合性 の状態に励起された核波束がCs-Cu間の距離を伸ばす方向 にそのポテンシャル曲面上を時間発展しながら失活してい る様子をあらわしているものと考えられる(Fig.6(B)).

ここでの電子励起は基板による光吸収の結果生成した 高温な電子によるCs吸着種への非弾性散乱でおきている のではなく、2PPEで明らかになったように表面近傍に局 在化した表面状態間での直接励起である.したがって, この時間分解2PPE観測は吸着系が励起された直後の電子 励起状態ポテンシャル曲面上でのCsの核波束の運動を観 測した初めての例といえる.

ただし、Csの光脱離断面積は2.4×10⁻²³ cm²以下と見積 もられ、きわめて小さい.これは、電子励起されたCsの ほとんどが脱励起され、基底状態の深い吸着ポテンシャ ルの中に取り残されることを意味する.しかし、励起状 態のポテンシャル曲面で原子核波束が運動した結果、Cs -表面間の距離は基底状態の平衡距離とは異なってお り、電子的に失活されてもCs-表面間の振動モードは励 起されていると考えられる.したがって、前節で述べた ような時間分解SHGの手法と併用することにより、基底 状態での運動を含むより完全な原子核ダイナミックスを 明らかにすることができるはずである.

6.2 Cu(111)表面上での電子水和ダイナミックス

電子の水和ダイナミックスは従来水溶液中での観測が 主であった.水の中に電子が注入されたとき,注入直後 の過剰なエネルギーをもった電子がどのように周りの水 分子との相互作用により安定化していくかは興味深 い²⁴⁾.Wolfらのグループは,水溶液中での実験とは少し 異なった観点からこの電子水和の問題に取り組んだ²³⁾. 水溶液中で通常用いられる過渡吸収法の場合は遷移エネ ルギーのみが明らかになるのに対して,2PPEが有利な点 は,プローブしようとする状態(この場合は水和しつつあ る電子)のエネルギー位置を決定できることである.

WolfらはCu(111)表面に吸着させた氷の層に注入された 電子が、水分子により溶媒和され局在化していく様子を 2PPEで観測した.実験では3 eV近傍のポンプパルスによ り銅表面を励起し、生成した過剰エネルギーを持った ホットな電子をあらかじめ銅表面に吸着させて用意した 氷の層に注入し、これを可視のプローブパルスでイオン 化しそのエネルギー分布をポンプ光からの遅延時間の関 数として測定した.実験結果をFig.7に示す.氷の層が厚 い場合(4BL: bilayer)は、3.0~3.8 eVに広がる氷の伝導帯 からのシグナルと共に、2.9 eVに溶媒和された電子に由来 する強いピークが見られる.より薄い氷の層(1BL)の場合 は、Cu(111)の結晶由来の表面状態、および、鏡像状態に もとづくピークが観測されるが、これはきわめて迅速に 減衰する.しかし、2.5~3.2 eVにあらわれた溶媒和され た電子によるピークはより長寿命で、また、その中心エ ネルギーが大きく変化する. 表面平行方向のエネルギー 分散を知るためには光電子の検出角を変化させて2PPEシ





グナルの収量が測定された.この結果,溶媒和された電 子によるピークは励起直後では正の強い分散を示すが, 100 fs後ではほとんどフラットな分散を示すことがわかっ た.このことから,金属表面から注入された直後の電子 はかなり非局在化しているが,100 fs程度で溶媒和により エネルギーが安定化され,それと共に空間的に局在する ことが結論付けられた.溶液に比べるとリジッドな構造 を持つ氷の層での実験であるが,電子の水和過程が氷の 層の数に依存するなど新しい知見が得られた.今後,電 子水和ダイナミックスを解明するためには,この過程が 氷の構造にどのように依存するかなどより詳しく研究が 必要であろう.

7. おわりに

本稿では超短パルスを用いた非線形分光の表面ダイナ ミックスへの応用について述べた.単に表面における電 子状態や振動状態を周波数領域で静的に観測するのでは なく,それらがダイナミックに変化していく様子を実時 間領域で追跡できることがこれらの分光法の魅力であ る.最初に述べたように近年のレーザー技術の革新は目 覚しく,一握りのレーザーエキスパートのみがこれらの 分光法を使えるのではなく,かなり一般的な手法として 使用される日が来るのもそれほど遠い未来ではない.本 稿で述べた非線形分光はその優れた時間分解能という大 きな利点を持っており、固体表面や生体膜などでおきる 反応を含むさまざまな現象の動的な側面を理解するため に今後も大きな寄与をするであろう.しかし,これらの 現象は空間的に不均一におきるため、真の理解に至るた めにはさらに空間的な分解能が要求される.したがっ て、今後は空間的に平均化された時間発展の情報だけで はなく、空間をも限定した分光法の開発が重要となると 考えられる.

謝 辞

本稿で述べた時間分解SHG研究は総合研究大学院大学 の渡邊一也,高木紀明氏との共同研究の結果である.こ こで謝意を表したい.

参考文献

- Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1984).
- 2) Y. R. Shen: Nature 337 (1989) 519.
- W. Steinmann and T. Fauster: in *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces* ed. H.-L. Dai and W.Ho (World Scientific, Singapore, 1995) 184.
- Y. M. Chang, L. Xu, and H. H. K. Tom: Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4649.
- 5) K. Watanabe, D. T. Dimitrov, N. Takagi, and Y. Matsumoto: Phys. Rev. B 65 (2002) 235328.
- 6) W. Ho: in Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Sur-

faces ed. H.-L. Dai and W. Ho (World Scientific, Singapore, 1995) 1047.

- M. Bonn, C. Hess, S. Funk, J. H. Miners, B. N. Persson, M. Wolf, and G. Ertl: Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4653.
- 8) A. Bandara, J. Kubota, K. Onda, A. Wada, S.S. Kano, K. Domen, and C. Hirose: J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5951.
- A. Bandara, J. Kubota, A. Wada, K. Domen, and C. Hirose: J. Phys. Chem. B 101 (1997) 361.
- 10) A. Bandara, J. Kubota, A. Wada, K. Domen, and C. Hirose: J. Phys. Chem. 100 (1996) 14962.
- 11) K. Kusafuka, H. Noguchi, K. Onda, J. Kubota, D. Domen, C. Hirose, and A. Wada: Surf. Sci. 502-503 (2002) 313.
- 12) H. Noguchi, T. Okada, K. Onda, S. S. Kano, A. Wada, and K. Domen: Surf. Sci. 528 (2003) 183.
- 13) K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto: Chem. Phys. Lett. 366 (2002) 606.
- 14) K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 57401.
- 15) H. W. K. Tom, C. M. Mate, X. D. Zhu, J. E. Crowell, Y. R. Shen, and G. A. Somorjai: Surf. Sci. **172** (1986) 466.
- 16) S. Å. Lindgren and L. Walldén: Phys. Rev. B 45 (1992) 6345.
- 17) K. Jacobi, H. Shi, M. Gruyters, and G. Ertl: Phys. Rev. B 49 (1994) 5733.
- 18) G. Witte and J. P. Toennies: Phys. Rev. B 62 (2000) R7771.
- N. Fisher, S. Shuppler, Th. Fauster, and W. Steinmann: Surf. Sci. 314 (1994) 89.
- 20) J. M. Carlsson and Bo. Hellsing: Phys. Rev. B 61 (2000) 13973.
- 21) J. Cousty and R. Riwan: Surf. Sci. 204 (1988) 45.
- 22) H. Petek, M.J. Weida, H. Nagano, and S. Ogawa: Science **288** (2000) 1402.
- 23) C. Gahl, U. Bovenspiepen, C. Freschkorn, and M. Wolf: Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 107402.
- 24) P. J. Rossky and J. D. Simon: Nature 370 (1994) 263.