

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21180

研究課題名(和文)仕事関数測定による表面吸着分子の非平衡電子ダイナミクス解析

研究課題名(英文) Workfunction measurements of surface-adsorbed molecule for non-equilibrium dynamics analysis

研究代表者

荒船 竜一 (ARAFUNE, Ryuichi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：50360483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：100 fs, 10 meVの時間・エネルギー分解能を有する超高速仕事関数測定システムを構築した。時間分解二光子光電子分光実験を通して、本システムの時間分解能を評価した。その後Xe/Au(111)をモデル試料として実験システムの検証を行った。しかしXe吸着によって仕事関数が変化していることは観測できたものの、レーザー照射によって、仕事関数変化を引き起こすことができなかった。残念ながら現行のシステムに対して適当な時間スケールを持つ仕事関数変化として振る舞う系ではなかった。分子吸着系等より広範な試料系を探索する必要があると共に、より短時間分解能を持つ測定システムの構築が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体表面における吸着分子の運動を理解する上で、ボルン近似が成立しない非断熱効果の重要性は広く認識されている。高い時間分解能を持つパルスレーザーを用いた分析手法は強力である。時間分解能を高めようすると、不確定性原理に由来する励起光のスペクトル幅の広がりが無視できないためである。本研究はこの困難を打破するためのもので、原理実証に成功した。今後さらなる時間分解能の向上を測ることによって、吸着分子系、表面光誘起相転移や表面ポテンシャル変調によるスピン軌道相互作用操作など多様な系に対して表面ダイナミクスを支配する非断熱効果の本質を追求できるユニークな手法となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：An ultrafast work function measurement system with time and energy resolutions of 100 fs and 10 meV was constructed. The high time resolution was demonstrated through two-photon photoemission spectroscopy experiments using Graphene/Ir(111) as a sample. The experimental system was then validated using Xe/Au(111) as a model sample. However, unfortunately, although we could observe that the work function changed due to Xe adsorption, we could not induce the work function change by laser irradiation. While the work function changed when the laser intensity was increased, this work function change could not be time-resolved. Unfortunately, the system did not behave as a work function change with an appropriate time scale for the current system. It is necessary to explore a wider range of sample systems, such as molecular adsorption systems, and to construct a measurement system with shorter time resolution.

研究分野：表面科学

キーワード：仕事関数 時間分解分光 ダイナミクス

### 1. 研究開始当初の背景

固体表面における吸着分子の運動を理解する上で、ボルン近似が成立しない非断熱効果の重要性は広く認識されている。高い時間分解能を持つパルスレーザーを用いた分析手法は強力である。レーザー技術の進展に呼応して時間分解能が高まってきたが、100fs程度で固体表面系への適用についてはその進歩が止まった。さらに短いパルス幅で時間分解光電子分光を行うだけでは表面ダイナミクスの知見を得るのは難しい。時間分解能を高めようとすると、不確定性原理に由来する励起光のスペクトル幅の広がりが無視できないためである。光電子スペクトル幅が広がり、意味のあるスペクトル・データを得にくいという困難に直面している。そして、そもそも時間分解光電子分光が吸着分子系に対して適用されている例は少ない。吸着分子の状態変化が基板表面の価電子帯に(低いエネルギー分解能で観測できる)大きな変化を誘起する系に限られてしまうためである。さらに実験結果の解析は多次元における自由度をもつ複雑なものとなり、スペクトルの解釈が困難である場合が多い。試料に対する制限が少なく直感的に現象を捉えることができる、高い時間分解能をもつ新たな手法の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は「時間分解仕事関数分光法」を確立することである。表面吸着分子ダイナミクスのさらなる理解に貢献する実験手法となる。パルスレーザー照射による電子温度の急激な上昇を伴う非平衡状態からの表面状態緩和を仕事関数変化の実時間分割分析を通して観測する。時間分解光電子分光のブランチの一つであるが、時間分解能をさらに高めようとすると、不確定性原理( $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar \sim 760 \text{meV} \cdot \text{fs}$ )によってレーザー光のスペクトル幅が広がり、意味のあるデータを得にくいという問題があった。本研究はこの一見回避不可能な問題に由来する困難の打破に挑戦する手法の提案である。振動ダイナミクスを高い時間分解能で追跡する光和周波分光(SFG)と相補的な情報を与え、外部刺激によって誘起される非平衡状態におけるダイナミクスの本質を追跡する。

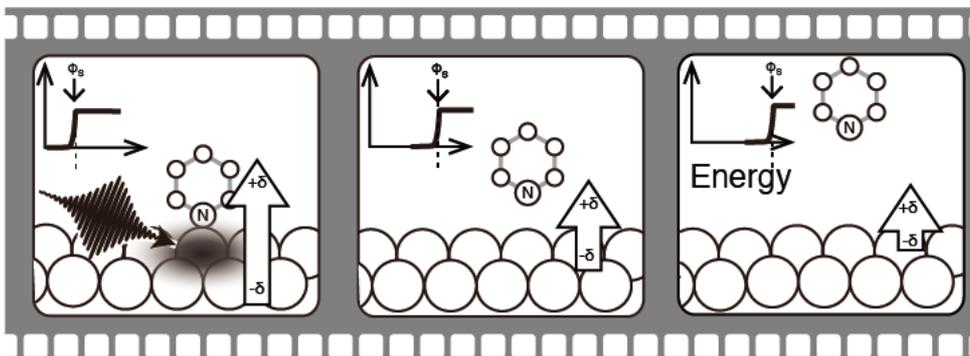


図 1:時間分解仕事関数分光法概念図。短パルスレーザーで固体表面の電子温度を数千度上昇させ表面の強い非平衡状態を作り出す。エネルギー緩和過程で引き起こされる分子の脱離・拡散に伴う表面ダイポールの変化を光電子スペクトルのカットオフ(=仕事関数)を測定することで高いエネルギー・時間分解能で追跡する。

### 3. 研究の方法

主要な実験設備は、超短パルスレーザーと超高真空電子エネルギー分析システムで、通常的时间分解光電子分光と同じである。ポンプ・プローブ法を用いポンプ光で励起された表面電子系の緩和過程を実時間分割追跡する点も通常的时间分解光電子分光と同様である。このとき時間分解能は励起パルスレーザーのパルス幅である。仕事関数はスペクトルの低エネルギー側のカットオフから得られる。エネルギー分解能(決定精度)は励起光のスペクトルに依存せず、電子エネルギー分析器の性能で決まる(光電子分光のスペクトル幅分解能が、励起光のスペクトルと電子エネルギー分析器の装置関数のコンボリューションで決まることと対照的である)。超短パルスレーザーでポンプ・プローブ法による時間分解光電子分光測定を行い低エネルギーカットオフを解析することで、高い時間分解能とエネルギー分解能を両立した情報を得る。

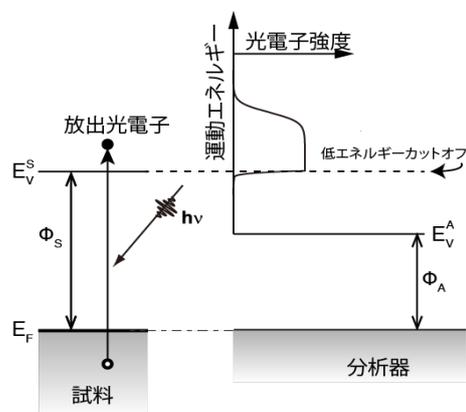


図 2:光電子スペクトルから仕事関数を決定するエネルギーダイアグラム。仕事関数の決定精度には励起光のスペクトル幅が関与しない。

#### 4. 研究成果

本研究は時間とエネルギーの分解能を両立させる実験デザインを提案したものである。本手法の原理的な問題はないと考えていたものの、類似の研究例が全くなく、実際にどのようなデータが得られるか不明であり、解析法も確定していない。測定手法として確立させる上で、解析のプロセスも含め様々な探索が必要であった。

最初のステップとして、既存測定システムに時間分解能を付与するために高精度ディレイラインを加えた。ディレイライン性能評価のために、時間分解二光子光電子分光を行った。下図に結果の一例を示す。試料は Graphene で覆われた Ir(111) 表面である。ポンプ光エネルギー 4.65 eV、プローブ光エネルギー 1.55 eV である。プローブ光のパルス幅は 120 fs である。スペクトルには第 1 次の鏡像状態の分散が観測されている。

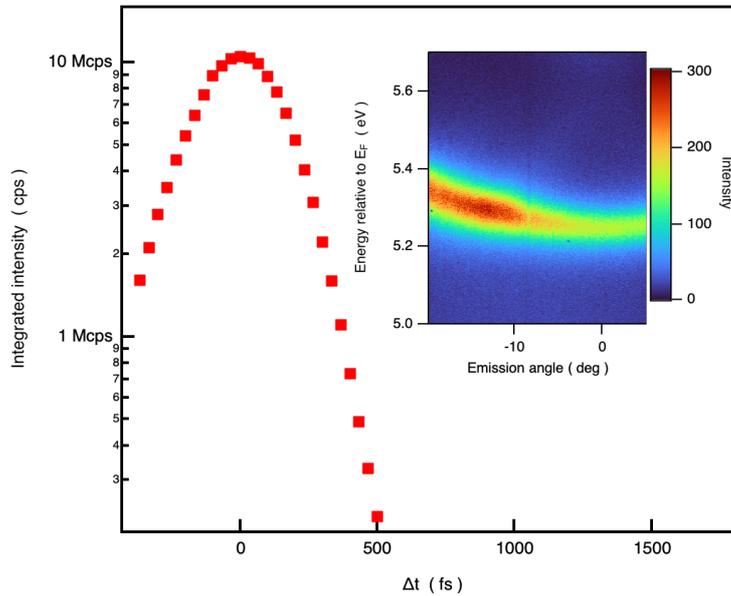


図 3：角度分解二光子光電子分光を用いた、Graphen/Ir(111)の時間分解測定。インセットには  $\Delta t = 0$  におけるスペクトルデータを示している。

時間分解能について検証した後、仕事関数(変化)測定についてトライした。試料は Xe/Au(111) である。下に実験結果を示す。Xe 吸着によって仕事関数変化していることが分かる。しかし、レーザー照射によって、仕事関数変化を引き起こすことができなかった。レーザー強度を高めると、仕事関数変化したもの、この仕事関数変化を時間分解追跡することができなかった。残念ながら現行のシステムに対して適当な時間スケールを持つ仕事関数変化として振る舞う系ではなかった。分子吸着系等より広範な試料系を探索する必要があると共に、より短時間分解能を持つ測定システムの構築が必要である。

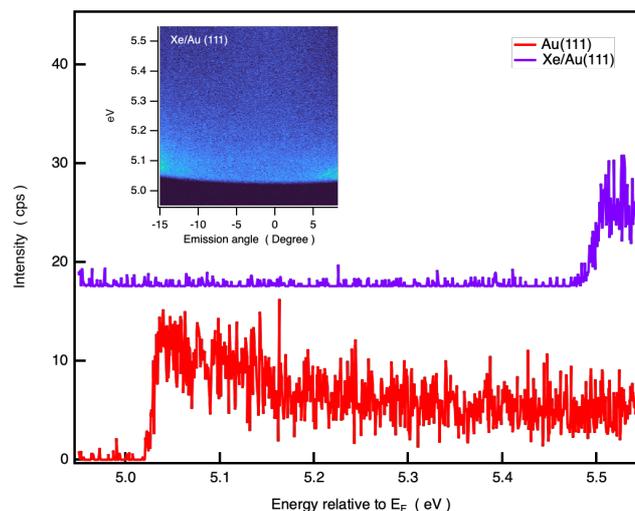


図 4：Xe/Au(111)系の光電子分光スペクトルの低エネルギーカットオフ。(試料温度 10K)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Trung Nguyen Tat, Hossain Mohammad Ikram, Alam Md Iftekharul, Ando Atsushi, Kitakami Osamu, Kikuchi Nobuaki, Takaoka Tsuyoshi, Sainoo Yasuyuki, Arafune Ryuichi, Komeda Tadahiro	4. 巻 5
2. 論文標題 In Situ Study of Molecular Doping of Chlorine on MoS2 Field Effect Transistor Device in Ultrahigh Vacuum Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 28108 ~ 28115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c03741	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lin Chun-Liang, Kawakami Naoya, Arafune Ryuichi, Minamitani Emi, Takagi Noriaki	4. 巻 32
2. 論文標題 Scanning tunneling spectroscopy studies of topological materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 243001 ~ 243001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab777d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishida H., Arafune R., Takagi N.	4. 巻 102
2. 論文標題 First-principles calculation of the graphene Dirac band on semi-infinite Ir(111)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195425-1/10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.195425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 荒船竜一	
2. 発表標題 高分解能二光子光電子分光を用いた表面研究	
3. 学会等名 日本レーザー学会（招待講演）	
4. 発表年 2020年	

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------