

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540332

研究課題名(和文) レーザーパルス誘起吸着分子のダイナミクス：非弾性光電子分光による追跡

研究課題名(英文) Laser-pulse-induced dynamics of adsorbed molecules investigated by inelastic photoemission spectroscopy

研究代表者

荒船 竜一 (Arafune, Ryuchi)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：50360483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：Cu(001)表面の鏡像準位を1.601 eV と4.803 eVの2色のパルス光を用いた2光子光電子分光で測定し、時間遅延の性能評価を行った。測定システムの時間分解能を2 psと決定できた。ほぼ理論限界能の時間分解能を持つ測定システムを構築することができた。構築したシステムを用いてCO吸着したCu(001)表面の時間分解非弾性光電子スペクトルを測定した。束縛回転モードの励起に対応するスペクトル成分を検出することができたが、スペクトル時間変化は見られなかった。ポンプ光による基板の励起が不十分で、脱離や拡散が引き起こされていない可能性がある。今後レーザー強度の向上を図りさらに実験を進めていく。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in constructing the time-resolved inelastic photoemission system. The temporal resolution of the system has been determined by using two-color two-photon photoemission spectroscopic measurement. The resolution is approximately 2 ps, which is equivalent to the ideal limit determined from the width of the laser pulse. By using this system, we measured the inelastic photoemission spectra of CO covered Cu(001) surface with the pump probe technique. The spectral feature arising from the frustrated rotation mode of CO molecule, but it was not significantly affected by the picosecond IR laser pulses, unfortunately. We concluded that the picosecond pulses are not sufficient to temporarily excite the CO molecule on the Cu(001) surfaces. In the future, we would improve the laser power and simultaneously search for the suitable sample (substrate) for this technique.

研究分野：表面物性

キーワード：表面ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

固体表面における吸着分子と基板間のエネルギー輸送のダイナミクスは表面科学における中心課題の一つであり、特に振動エネルギーの緩和ダイナミクスは分子の吸着、反応、拡散過程を理解する上で重要である。特に、基板原子と吸着種の化学結合の振動(束縛モード)の緩和ダイナミクスを直接観測する必要が高まりつつあった。

ピコ秒からフェムト秒オーダーといった高い時間分解能で表面振動ダイナミクスを追跡する手法は光表面と周波発生(SFG)分光に限られている。しかしながら SFG 分光では多くの場合禁制になる束縛モードを検出できないこと、また本質的にエネルギーの低い束縛モードを SFG 分光で観測することは現在のレーザー技術をもってしても決して容易ではなく、他のアプローチ、すなわち新規分光手法の開発が求められていた。

我々はレーザー励起光電子分光を用いた固体表面における電子と振動素励起の非弾性相互作用による研究を進めており、吸着分子の振動モードを励起する非弾性光電子過程を見いだしていた(非弾性光電子分光)[1]。特に束縛回転モードを高効率で検出できることが明らかとなっていた[2]。

[1] R. Arafune, et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 207601 (2005).

[2] R. Arafune, et al., Surf. Sci. **600**, 3536 (2006).

2. 研究の目的

レーザー励起による非弾性光電子分光とポンププローブ法を組み合わせることにより、束縛モードなどこれまで SFG 分光では観測不可能な振動モードの時間発展を測定する手法を開発する(図1)。

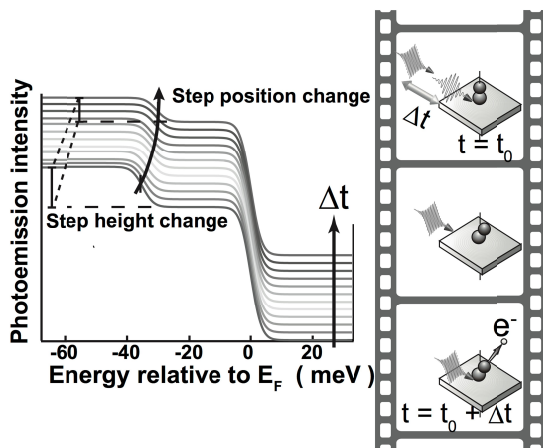


図1: 時間分解光電子分光の概念図

3. 研究の方法

図2に示すような測定システムを構築する。ポンププローブ技術を適用するためには2つの光パルスを高い時間精度で試料に照射することが必要である。光パルスの重なりを高い時間精度で決定することは本実験の鍵

となる技術である。我々は2光子光電子過程を利用して(2光子光電子スペクトルを測定することによって)評価した。

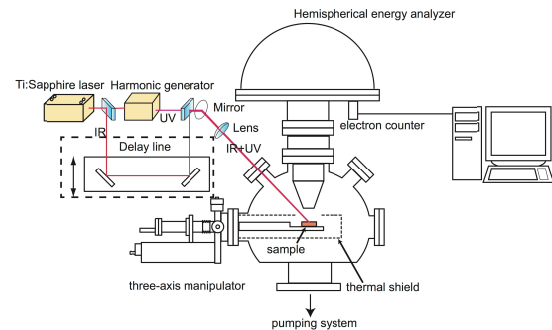


図2: 構築したレーザー励起光電子分光システム。ポンプ・プローブ技術を導入した。

4. 研究成果

Cu(001)表面の鏡像準位を 1.601 eV と 4.803 eV の2色のパルス光を用いた2光子光電子分光で測定し、時間遅延の性能評価を行った。測定システムの時間分解能を 2 ps と決定できた。原理的には時間分解能は励起光パルスの時間幅と一致し、実験的に決定された時間分解能は用いたレーザーのパルス幅と一致しており、ほぼ理論限界能の時間分解能を持つ測定システムを構築することができた。また、レーザー励起光電子は運動エネルギーが低く、バイアス電圧をかけて効率よく電子を光電子分光器に引き込む必要がある場合がある。一方でこのようなバイアス電圧の印加は放出光電子の軌道を変える可能性がありその補正が必要である。角度分解 2

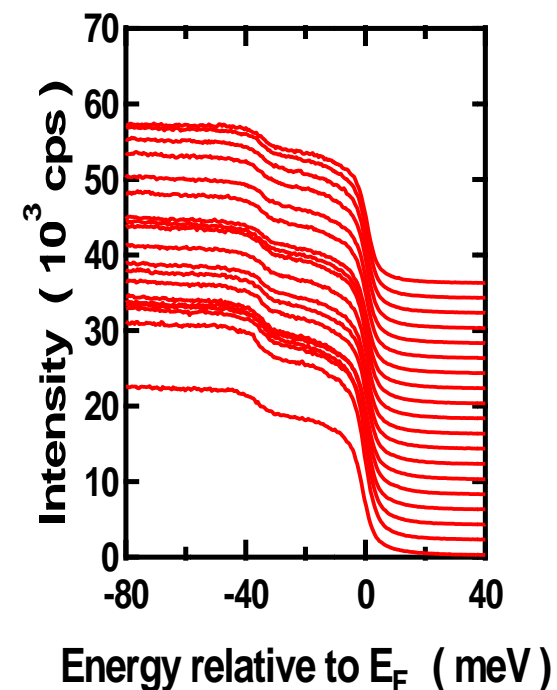


図3: CO/Cu(001)表面の角度分解非弾性光電子スペクトル

光子光電子スペクトルのバイアス依存性を測定しシステムの校正を行った。

構築したシステムを用いて CO 吸着した Cu(001) 表面の時間分解非弾性光電子スペクトルを測定した(図3)。束縛回転モードの励起に対応するスペクトル成分を検出することができたが、そのスペクトル成分のエネルギーの変化や化学吸着と物理吸着との共存に伴うブロードニング等の時間変化は見られなかった。ポンプ光による基板の励起が不十分で、脱離や拡散が引き起こされていない可能性がある。今後レーザー強度の向上を図りさらに実験を進めていく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

1. “レーザー励起光電子放出における電子-格子相互作用” 荒船竜二、南谷英美、高木紀明、光アライアンス **25**, 35-39 (2014).
2. “光電子放出における電子-フォノン非弾性相互作用: Cu 表面におけるレーザー光電子スペクトルの解析” 南谷英美、荒船竜二、山本真祐子、高木紀明、川合眞紀、金有洙、表面科学 **35**, 409-414 (2014).
3. “Mode-selective Electron-phonon Coupling in Laser Photoemission on Cu(110)”, E. Minamitani, R. Arafune, M. Q. Yamamoto, N. Takagi, M. Kawai and Y. Kim, Phys. Rev. B **88**, 224301/1-6 (2013).
4. “高エネルギー・高波数分解能二光子光電子分光: 鏡像準位の位相緩和測定” 中澤武夫、荒船竜二、森田和孝、高木紀明、川合眞紀、表面科学 **34**, 421-425 (2013).

[学会発表](計 14 件)

1. “密度汎関数摂動理論に基づく Cu(110)面でのレーザー非弾性光電子放出過程の解析” 南谷英美、荒船竜二、高木紀明、川合眞紀、金有洙: 日本物理学会第 68 回年次大会 平成 25 年 3 月 27 日(広島大学)
2. “CO/Cu(001)表面の角度分解非弾性光電子分光” 森田和孝、荒船竜二、中澤武夫、高木紀明、川合眞紀: 日本物理学会第 68 回年次大会 平成 25 年 3 月 26 日(広島大学)
3. “角度分解高エネルギー分解能二光子光電子分光による表面電子鏡像状態” 中澤武夫、荒船竜二、高木紀明、川合眞紀: 日本物理学会 平成 25 年 3 月

24 日

4. “Density functional perturbation theory calculation of photoelectron-phonon interaction at Cu(110) surface”, E. Minamitani, R. Arafune, N. Takagi, and S. Watanabe, The 9th international conference on Computational Physics (National University of Singapore, Singapore), January 7 2015.
5. 高分解 2 光子光電子分光による Au(001) 表面の鏡像状態における Rashba 効果の観察」中澤武夫、荒船竜二、高木紀明、川合眞紀: 表面・界面スペクトロスコピー-2014 2014 年 12 月 5 日(関西セミナーハウス)
6. “高エネルギー・高波数分解能 2 光子光電子分光による鏡像準位の純粋位相緩和測定” 荒船竜二、中澤武夫、森田和孝、高木紀明、川合眞紀: 第 32 回表面科学学術講演会 平成 24 年 11 月 20 日(東北大学)
7. “レーザー光電子分光スペクトルに現れるサブサーフェスフォノン” 南谷英美、荒船竜二、高木紀明、川合眞紀、金有洙: 日本物理学会 2013 年秋季大会 2013 年 9 月 25 日(徳島大学)
8. “The photoelectron and phonon interaction at the Cu(110) surface”, E. Minamitani, R. Arafune, N. Takagi, M. Kawai, and Y. Kim, 19th International Vacuum Congress IVC-19 (Paris, France) September 10, 2013.
9. “Angle resolved inelastic photoelectron spectroscopy of CO/Cu(001)”, K. Morita, R. Arafune, T. Nakazawa, N. Takagi, and M. Kawai, 19th International Vacuum Congress IVC-19 (Paris, France) September 10, 2013.
10. “Pure dephasing rate on image state of Cu(001) investigated by high-energy resolution two-photon photoemission”, T. Nakazawa, R. Arafune, N. Takagi, and M. Kawai, 19th International Vacuum Congress IVC-19 (Paris, France) September 10, 2013.
11. “The photoelectron and phonon interaction at the Cu(110) surface”, E. Minamitani, R. Arafune, N. Takagi, M. Kawai, and Y. Kim, 19th International Vacuum Congress (IVC-19) (Palais des Congres, Paris), September 10, 2013.
12. “Inelastic photoemission through scattering from surface and subsurface phonons”, R. Arafune, Hayashi Conference, (Hayama, Japan), July 16, 2013.
13. “Angle resolved inelastic

photoelectron spectroscopy of CO/Cu(001)”, K. Morita, R. Arafune, T. Nakazawa, N. Takagi, and M. Kawai, 19th International Vacuum Congress (IVC-19) (Palais des Congres, Paris), September 10, 2013.

14. “Pure dephasing rate on image state of Cu(001) investigated by high-energy resolution two-photon photoemission”, T. Nakazawa, R. Arafune, N. Takagi, and M. Kawai, 19th International Vacuum Congress (IVC-19) (Palais des Congres, Paris), September 10, 2013.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒船竜一 (ARAFUNE, Ryuichi)

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・独立研究者

研究者番号：50360483