原子吸着表面における光誘起超高速ダイナミクス：
時間分解二光子光電子分光の理論*坂上 護^{*1}・笠井 秀明^{*1}・興地 斐男^{*2}

(受理2000年11月10日, 掲載決定2001年1月6日)

Ultrafast Dynamics Induced by Femtosecond Laser Pulse Irradiation of Atom-Adsorbed
Metal Surfaces: Theory of Time-Resolved Two-Photon Photoemission SpectroscopyMamoru SAKAUE^{*1}, Hideaki KASAI^{*1} and Ayao OKIJI^{*2}^{*1}(Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, 565-0871 Osaka)^{*2}(Wakayama National College of Technology, Nada, Gobō, 644-0023 Wakayama)

(Received November 10, 2000, Accepted January 6, 2001)

Time-resolved two-photon photoemission (time-resolved 2PPE, TR2PPE) spectroscopy is a powerful tool for studying ultrafast electron dynamics which can correlate with adparticle (atom and molecule) dynamics on metal surfaces. We develop theories of TR2PPE spectroscopy and clarify how the adparticle motions affect the TR2PPE spectra for covalent and ionic adsorption systems. On the basis of the obtained results, we demonstrate that the peak structure in the 2PPE energy spectra in the long pump-probe delay time region can provide information on the mechanism of adsorption, desorption and vibrational excitation of the adparticle on the surface.

1. はじめに

原子・分子(吸着子)の吸着した金属表面へ紫外・可視レーザー光パルスを照射すると, 吸着子の脱離・解離・会合などの動的過程が誘起される。これらの動的過程の機構を解明することは, 表面光化学における基本的且つ重要な課題である。これらの過程では, 表面にレーザー光パルスが照射されると, まず表面近傍の電子が励起される。これに伴い, 吸着子運動を支配するポテンシャルエネルギー曲線が動的に変化し, 吸着子運動が変化する¹⁻⁵⁾。さらに, 吸着子運動の変化は, 電子状態の動的变化をもたらす。この電子状態の変化は再び吸着子運動の変化をもたらす。こうして, 表面動的過程では, フェムト秒からピコ秒の電子寿命程度の時間, 電子のダイ

ナミクスと吸着子のダイナミクスが互いに影響を及ぼし合う。これらの超高速ダイナミクスを電子論に基づいて解明することは表面動的過程を理解するための肝要な課題である。

最近のフェムト秒レーザー光パルス技術の発展に伴い, 時間分解二光子光電子分光法⁴⁻¹¹⁾による金属表面での超高速ダイナミクスの研究が可能になった。そこで我々は, 典型的な例として, 吸着子・表面間結合が共有結合的である場合⁴⁾とイオン結合的である場合⁵⁾において吸着子運動が時間分解二光子光電子スペクトルに与える影響を非平衡摂動論に基づく方法で調べた。本報では, 両者の場合に対して得られた結果に基づき, 吸着・脱離や吸着子・表面間振動励起の機構に関する情報が時間分解二光子光電子スペクトルにどのように反映されるかを議論する。

2. 理 論

簡単のため, 電子系を一次元タイトバインディングモ

* 平成12年度10月27日 第41回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{*2} 和歌山工業高等専門学校 (〒644-0023 和歌山県御坊市名田町野島77)

デルによって記述する。バルク原子は格子間隔 a で並んでおり、吸着子の存在する表面から $l=0, 1, 2, \dots, N$ と番号を付ける。それぞれの原子 l はエネルギー ε_B のワニエ軌道 $|l\rangle$ を持ち、吸着子はエネルギー ε_A の局在軌道 $|A\rangle$ を持つ。軌道 $|l\rangle$ と $|l+1\rangle$ の間の電子の飛び移り積分 V_B 、軌道 $|A\rangle$ と $|0\rangle$ の間の電子の飛び移り積分 $V_A(z) = V_A \exp(-\lambda_A z)$ 、さらに軌道 $|A\rangle$ 上の異なるスピン ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) を持つ電子間のクーロン相互作用 U を考慮する。ここで、 z は吸着子・表面間距離である。ハミルトニアンは

$$H_0(z) = \varepsilon_A \sum_{\sigma} c_{A\sigma}^{\dagger} c_{A\sigma} + \varepsilon_B \sum_{\sigma} \sum_{l=0}^N c_{l\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_p \varepsilon_{Fp} c_{Fp\sigma}^{\dagger} c_{Fp\sigma} + \left[V_A(z) \sum_{\sigma} c_{A\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + V_B \sum_{\sigma} \sum_{l=0}^{N-1} c_{l+1\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} \right] + \text{H.c.} \quad (1)$$

で与えられる。但し、 ε_{Fp} は真空単位 ε_V の上の自由電子状態 $|Fp\rangle$ のエネルギーである。簡単のため、 $|0\rangle, \dots, |N\rangle, |A\rangle, |Fp\rangle$ は正規直交関数系を構成すると仮定する。

吸着機構を精密に議論するためには、鏡像力による ε_A や U の z 依存性を考慮して式(1)を数值的に解く必要がある。しかし本研究では、時間分解二光子光電子スペクトルの解析的表式を得るため、典型的な例として、平衡状態での吸着子・表面間距離が短い共有結合による吸着の場合と、その距離が長いイオン結合（陽イオン）による吸着の場合を仮定する。ここで、簡単のため、 ε_A や U の z 依存性を陽には考慮しない。また、 U を平均場近似の枠内で取り扱う。

バルクは波数 $k = n\pi/Na$ ($n=0, 1, 2, \dots, N-1$) とエネルギー $\varepsilon_{Bk} = \varepsilon_B + 2V_B \cos ka$ を持つ電子状態 $|Bk\rangle = (2/N)^{1/2} \sum_{l=0}^{N-1} \sin(l+1)ka |l\rangle$ で構成される。共有結合の場合は、軌道 $|A\rangle$ と $|0\rangle$ の間の電子の飛び移りによって、表面近傍に中心エネルギー $\bar{\varepsilon}_-(z) > \varepsilon_F$ と幅 $\bar{\Delta}_-(z)$ (寿命の逆数) を持つ反結合軌道 $|-\rangle$ (ε_F はフェルミ準位)、及び中心エネルギー $\bar{\varepsilon}_+(z) < \varepsilon_F$ と幅 $\bar{\Delta}_+(z)$ を持つ結合軌道 $|+\rangle$ が形成されていると仮定する⁴⁾。イオン結合の場合は、バルクとの電子の飛び移りにより、吸着子上の局在軌道 $|A\rangle$ の中心エネルギーが $\bar{\varepsilon}_A(z) > \varepsilon_F$ へ移動し、幅 $\bar{\Delta}_A(z)$ を持つと仮定する⁵⁾。紙面の都合上、電子状態のエネルギー準位・幅の表式と計算の詳細は文献4, 5に譲る。

簡単のため吸着子運動を軌道近似の枠内で取り扱い、以下の二光子光電子放出過程を考慮する。共有結合の場

合、吸着子は、 $V_{c, \text{ini}}(z) = V_R(z) + 2\bar{\varepsilon}_+(z)$ で与えられるポテンシャルエネルギー曲線の平衡位置 $z(0)$ に吸着していると仮定する（始状態）。但し、 $V_R(z) = V_R \exp(-\lambda_R z)$ は原子0と吸着子のイオン芯間反発エネルギー、 $z(t)$ は時刻 t における吸着子・表面間距離である。ポンプ光強度は $t=0$ で最大値を取るとする。最初に、ポンプ光吸収に伴って電子がバルク状態 $|Bk\rangle$ から反結合軌道 $|-\rangle$ へ励起される。この結果、ポテンシャルエネルギーが $V_{c, \text{int}}(z) = V_R(z) + 2\bar{\varepsilon}_+(z) + \bar{\varepsilon}_-(z) - \varepsilon_{Bk}$ に変化し、吸着子が真空側に向かって運動を始める（中間状態）。続いてプローブ光吸収に伴ってその電子が自由電子状態 $|Fp\rangle$ へ励起され、ポテンシャルエネルギーが $V_{c, \text{fin}}(z) = V_{c, \text{int}}(z) + \varepsilon_{Fp} - \varepsilon_{Bk}$ に変化する（終状態）。終状態では、エネルギー $\Delta V(z(t_d)) = V_{c, \text{int}}(z(0)) - V_{c, \text{int}}(z(t_d))$ が電子系から吸着子運動へ移動している。但し、 t_d はポンプ・プローブ遅延時間である。

イオン結合の場合、吸着子は $V_{i, \text{ini}}(z) = V_R(z) + V_{\text{image}}(z - z_{\text{IP}})$ で与えられるポテンシャルエネルギー曲線の平衡位置 $z(0)$ に吸着していると仮定する（始状態）。但し、 $V_{\text{image}}(z) = -e^2/16\pi\epsilon_0(z)$ は鏡像力ポテンシャル、 z_{IP} は鏡像面の位置である。最初に、ポンプ光吸収に伴って電子がバルク状態 $|Bk\rangle$ から吸着子上の局在軌道 $|A\rangle$ へ励起される。この結果、ポテンシャルエネルギーが $V_{i, \text{int}}(z) = V_R(z) + \bar{\varepsilon}_A(z) - \varepsilon_{Bk}$ に変化し、中性化された吸着子が真空側に向かって運動を始める（中間状態）。続いてプローブ光吸収に伴ってその電子が自由電子状態 $|Fp\rangle$ へ励起され、ポテンシャルエネルギーが $V_{i, \text{fin}}(z) = V_{i, \text{int}}(z) + \varepsilon_{Fp} - \varepsilon_{Bk}$ に変化する（終状態）。終状態では、エネルギー $\Delta V(z(t_d)) = V_{i, \text{int}}(z(0)) - V_{i, \text{int}}(z(t_d))$ が電子系から吸着子運動へ移動している。

共有結合 ($\nu = '-'$) 及びイオン結合 ($\nu = 'A'$) の場合の時間分解二光子光電子スペクトルは

$$I_{\nu}(\varepsilon_{Fp}, t_d) \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_k \sin^2 ka \times \left[\int_0^{\infty} d\tau \int_0^{\infty} d\tau' E(t - t_d - \tau) E(t - \tau - \tau') \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} [\varepsilon_{Fp} + \Delta V(z(t - \tau)) - \varepsilon_{Bk} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2](t - \tau) \right] \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t - \tau - \tau'}^{t - \tau} d\tau'' [\bar{\varepsilon}_{\nu}(z(\tau'')) - \varepsilon_{Bk} - \hbar\omega_1 - i\bar{\Delta}_{\nu}(z(\tau''))] \right] \right]^2 \quad (2)$$

で与えられる^{4,5)}。但し、 $\hbar\omega_1$ 及び $\hbar\omega_2$ はそれぞれポンプ光とプローブ光のエネルギーであり、 $E(t) \propto \cosh^{-1}$

($0.88 \Delta t$) はパルス電場の包絡線関数である。ここで Δt はパルスの半値全幅である。 τ に関する積分中の指数関数は終状態におけるエネルギー保存の要請を表し、 τ' に関する積分中の指数関数は中間状態におけるエネルギー保存の要請を表している。共有結合の場合は $|-\rangle$ の寿命が、イオン結合の場合は $|A\rangle$ の寿命が、中間状態の寿命を与える。バルク状態の波数 k に関する和の中の $\sin^2 ka$ は、 $|Bk\rangle$ から $|-\rangle$ または $|A\rangle$ への遷移行行列要素に起因する^{4,5,10)}。

3. 結 果

共有結合の場合の時間分解二光子光電子スペクトルの計算結果を Fig. 1(a) に示す。但し、吸着子の存在する金属表面に対する典型的なパラメータ¹⁻³⁾、 $\varepsilon_A = 1.0$ eV, $\varepsilon_B = 0.0$ eV (フェルミ準位), $V_A = -1.5$ eV, $\lambda_A = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, $V_B = -1.3$ eV, $U = 1.0$ eV, $V_R = 10.0$ eV, $\lambda_R = 10 \text{ \AA}^{-1}$, $\varepsilon_v = 4.9$ eV, とレーザー光パルスに対するパラメータ, $\hbar\omega_1 = 4$ eV, $\hbar\omega_2 = 3$ eV, $\Delta t = 3$ fs を与えている。これらは、 $\bar{\varepsilon}_-(z(0)) = 2.5$ eV と $\hbar/\bar{A}_-(z(0)) = 4.0$ fs を与える。この寿命は、O/Cu(111)⁶⁾, CO/Cu(111)⁷⁾, NO/Cu(111)¹²⁾, benzene/Cu(111)¹³⁾ の原子・分子吸着に起因した表面局在軌道の寿命と同程度である。吸着子運動の効果を強調するため、吸着子の原子量を 3 (リチウム) で与えている。この結果、吸着子・表面間距離は 20 fs の間に $z = 0.4 \text{ \AA}$ (平衡位置) から $z = 0.65 \text{ \AA}$ へ変化する。吸着子・表面間距離の短い領域で反結合軌道のエネルギーがバルクのバンドの中央に近づく ($\bar{\varepsilon}_-(z(20 \text{ fs})) = 2.3$ eV) ため、反結合軌道の寿命は $\hbar/\bar{A}_-(z(20 \text{ fs})) = 2.98$ fs に減少する。

イオン結合の場合の時間分解二光子光電子スペクトルの計算結果を Fig. 1(b) に示す。Fig. 1(a) との比較のため、 $V_A = -0.5$ eV, $V_B = -2.0$ eV, $\lambda_R = 3.3 \text{ \AA}^{-1}$, $z_{IP} = -1.0 \text{ \AA}$, $\hbar\omega_2 = 5$ eV 以外のパラメータには Fig. 1(a) と共通の値を与える。この結果、吸着子・表面間距離は 70 fs の間に $z = 1.1 \text{ \AA}$ (平衡位置) から $z = 3.5 \text{ \AA}$ へ変化する。これに伴い、吸着子・表面間の電子の飛び移り積分が減少するため、吸着子上の局在軌道の寿命は $\hbar/\bar{A}_A(z(0)) = 16$ fs から $\hbar/\bar{A}_A(z(70 \text{ fs})) = 182$ fs に増加する。 $z = 0$ の寿命は、Cs/Cu(111)^{6,8,9)} の Cs 吸着に起因した表面局在軌道の寿命と同程度である。

Fig. 1(a) と (b) の中の曲線 A は、二光子光電子エネルギー・スペクトルにおけるピーク位置を示す。ここで、曲線 B は終状態におけるエネルギー保存の要請から期待されるピーク位置 $\bar{\varepsilon}_-(z(0)) + \hbar\omega_2 - \Delta V(z(t_d))$ ($v = '-'$, 'A') を示し、曲線 C は中間状態におけるエネルギー保存の要請から期待されるピーク位置 $\bar{\varepsilon}_-(z(t_d)) + \hbar\omega_2$ を

Fig. 1 Contour plot of the TR2PPE spectra, where the origin of the energy is the vacuum level ε_v . (a) Results in case of the covalent adsorption⁴⁾. Solid curve A indicates the peak position in the 2PPE energy spectrum as a function of the pump-probe delay time. Dotted curve B indicates the energy level $\bar{\varepsilon}_-(z(0)) + \hbar\omega_2 - \Delta V(z(t_d))$. Dashed curve C indicates the energy level $\bar{\varepsilon}_-(z(t_d)) + \hbar\omega_2$. (b) Results in case of the ionic adsorption⁵⁾. Solid curve A indicates the peak position in the 2PPE energy spectrum as a function of the pump-probe delay time. Dotted curve B indicates the energy level $\bar{\varepsilon}_A(z(0)) + \hbar\omega_2 - \Delta V(z(t_d))$. Dashed curve C indicates the energy level $\bar{\varepsilon}_A(z(t_d)) + \hbar\omega_2$.

示す。遅延時間の短い領域で、曲線 A が曲線 B と C からずれている。これは、 $|Bk\rangle$ から $|-\rangle$, $|A\rangle$ への遷移行行列要素の波数 k 依存性に起因している。バンド端の状態の波動関数の振幅は表面近傍で小さくなるが、バンド中央 (フェルミ準位) のバルク状態の波動関数の振幅は表面近傍と結晶内部で同程度の大きさを持つ。そのため、フェルミ準位に近い状態からの遷移確率が大きくなり、ピーク位置が高エネルギー側に移動する。これと同様の現象が NO/Cu(111) での実験で観測されている¹²⁾。

遅延時間が中間状態の寿命より長くなると、エネルギー保存の要請が強くなり、曲線 A が曲線 B に近づく。すなわち、ピーク位置は中間状態におけるポテンシャルエネルギーを反映する。中間状態ではエネルギー保存の

要請が緩和されるため、曲線 A は曲線 C の影響を受けない。共有結合の場合と比較して、イオン結合の場合では吸着子・表面間距離が長いこと中間状態の寿命が長く、従って中間状態でのエネルギー保存の要請が強い。そのため、イオン結合の場合では曲線 C を反映したピーク構造の広がりが見られる。この現象は、Cs/Cu(111)での実験で観測されている⁹⁾。

共有結合の場合は、中間状態の寿命が短く、また反結合軌道 $|-\rangle$ への電子励起の後でも、吸着子・表面間結合を担う結合軌道 $|+\rangle$ の電子が存在するため、得られる吸着子運動エネルギーが小さく、本研究の取り扱いの枠内では脱離が起こらない。一方、イオン結合の場合は、中間状態の寿命が長く、また局在軌道 $|A\rangle$ への電子励起によって吸着子が中性化される結果、吸着子・表面間結合を担う鏡像力が消失するため、大きな吸着子運動エネルギーが得られ、脱離が起こりうる。吸着子が大きな運動エネルギーを持って真空側へ飛び出すと、吸着子・表面間の電子の飛び移りが起こりにくくなり、中間状態の寿命が時間と共に長くなる。この結果、光電子強度が遅延時間の長い領域まで持続する。従って、吸着・脱離や吸着子・表面間振動励起の機構を反映して、時間分解二光子光電子スペクトルの長い遅延時間領域に顕著な特徴が見れる。

吸着子の質量が重いときは、吸着子・表面間距離の時間変化が小さい。そのため、Fig. 1 の長い遅延時間領域に現れた吸着子運動に起因する特徴は目立たなくなる。紙面の都合上計算結果は見せないが、例えばイオン結合の場合、吸着子の原子量を 133 (セシウム) で与えると、70 fs の間に吸着子・表面間距離が 1.3×10^{-1} Å 変化し、吸着子は 8.7×10^{-2} eV の運動エネルギーを得る。吸着子が表面から離れる前に $|A\rangle$ の電子密度が減衰するため、光電子強度の持続時間は短い、曲線 C を反映したピーク構造の広がり確認できる。

4. ま と め

原子吸着金属表面の時間分解二光子光電子スペクトルの解析方法を議論した。時間分解二光子光電子スペクトルに対する吸着子運動の効果が長い遅延時間領域に顕著に現れることを示した。その結果、この時間領域でのエ

ネルギースペクトルにおけるピーク構造が、吸着子運動に対するポテンシャルエネルギーを反映し、吸着・脱離や吸着子・表面間振動励起の機構に関する情報を与えることを明らかにした。今後は、軌道近似を超えて吸着子運動を量子論的に取り扱い、光誘起超高速ダイナミクスの定量的解析法を確立することが重要な課題である。

謝辞

中西寛博士、Wilson A. Diño 博士には本研究に関する議論を通して貴重なコメントを頂き、心から感謝します。著者の一人(坂上)は日本学術振興会特別研究員制度の援助を受けています。本研究は科学研究費補助金(創成的基礎研究(09NP1201), COE 形成基礎研究(10CE2004), 基盤研究(c)(11640375))および、科学技術振興事業団計算科学技術活用型特定研究開発推進事業(短期集中型)の援助を受けています。

〔文 献〕

- 1) H. Tsuchiura, H. Kasai and A. Okiji: J. Phys. Soc. Jpn., 66 (1997) 2805.
- 2) N. Chakrabarti, N. Sathyamurthy and J. W. Gadzuk: J. Phys. Chem., A 102 (1998) 4154.
- 3) H. Guo and G. Ma: Surf. Sci., 451 (2000) 7.
- 4) M. Sakaue, H. Kasai and A. Okiji: Surf. Sci., in press.
- 5) M. Sakaue, H. Kasai and A. Okiji: Surf. Sci., in press.
- 6) M. Bauer, S. Pawlik and M. Aeschlimann: Surf. Sci., 377-379 (1997) 350.
- 7) L. Bartels, G. Mayer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf and G. Ertl: Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 2004.
- 8) H. Petek, M. J. Weida, H. Nagano and S. Ogawa: Surf. Sci., 451 (2000) 22.
- 9) H. Petek, M. J. Weida, H. Nagano and S. Ogawa: Science, 288 (2000) 1402.
- 10) M. Sakaue, H. Kasai and A. Okiji: J. Phys. Soc. Jpn., 67 (1998) 2058.
- 11) M. Sakaue, H. Kasai and A. Okiji: Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 4380.
- 12) I. Kinoshita, A. Misu and T. Munakata: J. Chem. Phys., 102 (1995) 2970.
- 13) T. Munakata, T. Sakashita and K. Shudo: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 88-91 (1998) 591.