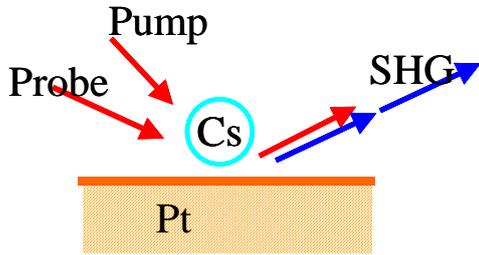


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-1. 表面・界面
小項目	3-1-1. 表面における超高速ダイナミクス

概要（200字以内）	
<p>様々な時間分解非線形分光を用いた固体表面における電子、および、原子核の超高速ダイナミクスの研究が急進展している。電子ダイナミクスとしては表面電子状態や表面近傍のバルク電子のエネルギー緩和や電子移動に関して、また、原子核ダイナミクスとしては超短光パルスによる電子励起に伴う表面における振動励起・緩和ダイナミクスや光励起によるエネルギー過剰なバルク電子により誘起される非熱的反応ダイナミクスの研究が行われている。</p>	 <p>図 フェムト秒時間分解非線形分光による表面超高速過程の研究</p>
現状と最前線	
<p>【電子ダイナミクス】吸着種を含む表面近傍の原子・分子における電子、および、原子核の超高速ダイナミクスの研究がこの10年ほどの間に大きな進展を見せている。金属表面における電子状態、および、そのダイナミクスは金属の物性はもとより、表面での化学結合、様々な触媒反応を理解するうえで重要な問題である。電子の運動はきわめて速く、半導体や金属表面における電子ダイナミクスに関する実験的研究はまだその緒についたばかりといえる。</p> <p>電子の超高速ダイナミクスの測定には時間分解2光子光電子分光（2PPE）が大きな役割を果たしている。表面電子状態とその緩和に関する代表的な研究は鏡像準位におけるものである。鏡像準位は表面近傍に大きな電荷分布を持つ表面電子状態であり、真空準位に収斂するいくつかの準位からなっている。真空準位に近づくほど鏡像準位の波動関数がより真空側にはりだすためバルク電子状態との重なりは小さくなりその励起寿命は長くなる。この他にも表面近傍のバルク電子についても時間分解2PPEによる電子のエネルギー分布測定により、電子の緩和速度が電子エネルギーにどのように依存するかが明らかになりつつある。一方、表面近傍の正孔寿命の測定は困難であるが、これに関しても2PPE測定により情報が得られつつある。また、吸着種と表面間の電子移動は表面における光化学、光触媒反応、太陽電池、有機半導体を用いたデバイスなど基礎から応用に及ぶ様々な過程において中心的な研究課題である。光触媒系などにおける電子移動ダイナミクスには過渡吸収分光法がよく用いられるが、注目する電子状態のエネルギー状態を明確に規定できる2PPEがここでも有力な手段となっている。</p>	

【原子核ダイナミクス】電子励起に伴い吸着種内、あるいは、吸着種と表面間の原子核が感じるポテンシャル曲面が変化し、これに応じて原子核位置が変位する。その結果、吸着種の脱離、分解、反応が誘起される。ただし、金属表面では上記のように電子励起状態の寿命はきわめて短いため、光反応の量子収率はかなり小さい。したがって、電子励起されたほとんどの吸着種は脱励起されるが、吸着種内、あるいは、吸着種－表面間の振動モードや表面上でのホッピング運動が励起される。これらの過程はFranck-Condon 遷移を基本とした MGR モデルで定性的には理解することができる。しかし、このような電子励起に伴う表面における原子核ダイナミクスの実時間測定はようやく始まったところである。

これらの核ダイナミクスの実時間測定には表面に鋭敏な非線形分光法が用いられている [1]。その一つは時間分解赤外・可視和周波発生分光法 (SFG) である。ポンプ光により振動励起された吸着種の振動状態をプローブ光である赤外と可視の和周波スペクトルを観測することにより、振動緩和の様子を時間領域で追うことができる。一方、注目する振動 (フォノン) モードの周期よりも十分短い衝撃力による励起により、このモードの位相をそろえて励起することができる。この結果、表面にこのモードの周波数で振動する巨視的な分極が生成し、これがプローブ光の第二高調波強度に変調を及ぼす。この変調をポンプ・プローブ間の遅延時間の関数として測定するのが時間分解第二高調波発生分光 (SHG) である。この方法により、アルカリ金属吸着系における表面コヒーレントフォノンの励起、脱励起ダイナミクスが実時間で観測されている。また、金属が超短光パルスを吸収すると、数千度に及ぶ電子温度が得られ、まだ低温の格子温度との間できわめて大きな非平衡状態が過渡的に作り出される。この状況の中で、高い運動エネルギーを持つ、いわゆるホット電子の吸着種への (共鳴) 散乱により吸着種が電子励起される。この結果、吸着種の表面ホッピングや他の吸着種との反応が非熱的に誘起される。このような非平衡状態における反応は、通常の熱反応とまったく違う反応が誘起される場合があり、このような非熱的表面反応研究の今後の進展が期待される。

[1] Y. Matsumoto and K. Watanabe, *Chem. Rev.*, **106**, 4234-4260 (2006).

[2] C. Frischkorn, and M. Wolf, *Chem. Rev.*, **106**, 4207-4233 (2006).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

新たな非線形分光法の開発と固体表面への適用。時間分解能のみならず、空間分解能を有する顕微分光法の開発。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

金属表面での様々な過程は強い非断熱的遷移が常に伴う。これをまともに取り扱える理論的な枠組みの構築が重要で、これと実験との比較により固体表面上での動的過程の理解が進展することが期待される。

キーワード

表面反応、超高速過程、非線形分光、電子移動、コヒーレント励起

(執筆者: 松本 吉泰)