

## ナノ光計測研究部門

松本吉泰(教授)(2003年4月1日着任)

A-1) 専門領域：表面科学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 時間分解第二高調波発生による固体表面核波束ダイナミックスの研究
- b) 時間分解多光子光電子分光による有機半導体薄膜、および、有機半導体/金属界面における電子緩和・移動ダイナミックス
- c) 時間分解和周波分光における金属表面上での振動ダイナミックス
- d) チタニア表面での金ナノクラスターの構造と膜形成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 清浄な金属表面における光刺激脱離や多くの光化学反応が研究されてきたが、金属との相互作用による極めて迅速な電子緩和により、その量子効率はいささか小さい。したがって、大部分の電子励起状態にある吸着種は脱励起されるが、それに伴い吸着種内、あるいは、吸着種と表面間の振動が励起される。しかし、このような多くの吸着種がたどる振動励起状態とそのダイナミックスはこれまでほとんど研究されてこなかった。そこで、本研究課題では電子状態間の遷移に伴いどのように吸着種の振動がコヒーレントに励起でき(振動核波束の生成)、また、その振動核波束のダイナミックスをフェムト秒領域でのポンプ・プローブ表面第二高調波発生の実験により調べた。本年度はPt(111)表面に吸着したCsにおけるコヒーレント振動(Cs-Pt伸縮振動モード)の減衰挙動に関する温度、被覆率依存性を詳細に調べた。その結果、コヒーレント振動の位相緩和にはCsの横方向の低波数モードとの結合が重要であることを見出した。また、Csが(2×2)などの超構造をとる場合、非常に良く似た振動周波数を持つ成分が存在することを見出した。そこで、フェムト秒パルスを整形し、一連のパルス列を作りその時間間隔をちょうどどちらかの振動の周期にあわせたポンプ光により、この2つのモードのどちらかを選択的に励起することに成功した。さらに、コヒーレント励起のメカニズムを明らかにするために、密度汎関数法による第一原理量子化学計算を行い、コヒーレント振動励起に関与する電子状態について考察を行った。
- b) 有機半導体を用いたEL素子において、その薄膜中や金属との界面における電子移動や緩和がきわめて重要な素過程である。そこで、本研究課題では紫外光電子分光により有機半導体薄膜の占有電子状態を明らかにすると共に、フェムト秒時間分解多光子光電子分光により、励起状態の緩和過程を実時間で観測した。本年度は、有機LEDにおける発光層や電子輸送層として使われる代表的なAlq<sub>3</sub>分子と金属表面との界面における電子移動ダイナミックスを研究し、電子移動に直接関与する単分子層におけるAlq<sub>3</sub>分子の負イオン状態を同定することに成功した。また、時間分解2光子光電子分光の結果、この状態の寿命は31 fsというきわめて短寿命であることを見出した。次いで、TiO<sub>2</sub>(110)表面に吸着したZnフタロシアニン薄膜の電子状態と電子移動ダイナミックスについての研究を行った。この結果、薄膜内の電子緩和ダイナミックスは薄膜の厚みに大きく依存することがわかった。また、界面での電子移動に比べて膜内にある分子間の電子移動はかなり遅く、チタニア基板への電子移動は、これと直接相互作用をしている吸着層第一層目のフタロシアニンが重要であることがわかった。

- c) 時間分解和周波分光装置を立ち上げ、これを用いた金属表面における振動緩和に関する研究を開始した。Pt(111)表面に吸着したCOの単分子層の上にさらに氷結晶をエピタキシャルに成長させた。可視光の励起パルスにより金属表面中の電子温度は急速に上昇し、このホット電子はCOの表面方向の低波数モードを励起する。この励起・脱励起のダイナミクスは和周波スペクトルにおけるCO伸縮振動モードのピーク形状の時間変化をモニターすることにより知ることができる。そこで、水分子と相互作用することにより、励起されたCOの振動エネルギーの散逸過程がどのように影響されるかを研究している。
- d) チタニア表面上の金ナノクラスターはバルクの金には見られない触媒反応を誘起することが知られている。しかし、そのメカニズムはまだよくわかっていない。そこで、チタニアの単結晶表面とサイズ選択されたチオレート保護基を持つ金ナノクラスターを用いて、この表面上での金ナノクラスターの膜形成、膜構造、酸素プラズマエッチングによる保護基除去の影響をXPSや走査型トンネル顕微鏡を用いて明らかにしようとしている。

#### B-1) 学術論文

- K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO**, “Femtosecond Wavepacket Dynamics of Cs Adsorbates on Pt(111): Coverage and Temperature Dependences,” *Phys. Rev. B* **71**, 085414 (9 pages) (2005).
- D. INO, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO**, “The Electronic Structure and Femtosecond Electron Transfer Dynamics at Noble Metal/tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum Interfaces,” *Phys. Rev. B* **71**, 115427 (10 pages) (2005).
- K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO**, “Mode Selective Excitation of Coherent Surface Phonons on Alkali-Covered Metal Surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2697–2700 (2005).
- O. NAKAGOE, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO**, “In-situ Observation of CO Oxidation on Ag(110) (2×1)-O by Scanning Tunneling Microscopy: Structural Fluctuation and Catalytic Activity,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 14536–14543 (2005).
- D. INO, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO**, “Electron Transfer Dynamics from Organic Adsorbate to a Semiconductor Surface: Zinc-Phthalocyanine on TiO<sub>2</sub>(110),” *J. Phys. Chem. B* **109**, 14536–14543 (2005).
- Y. MATSUMOTO, K. WATANABE and N. TAKAGI**, “Excitation Mechanism and Ultrafast Vibrational Wavepacket Dynamics of Alkali-Metal Atoms on Pt(111),” *Surf. Sci.* **593**, 110–115 (2005).

#### B-3)) 総説、著書

- 渡邊一也、松本吉泰、「コヒーレント表面フォノンの超高速ダイナミクス」, *応用物理* **74**, 1316–1321 (2005).
- 渡邊一也、松本吉泰、「フェムト秒時間分解第2高調波発生による表面吸着種の振動ダイナミクス」, *表面科学* **26**, 662–666 (2005).

#### B-4) 招待講演

- Y. MATSUMOTO**, “Coherent excitation and decay dynamics of vibrational wavepackets on metal surfaces,” International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC and CLEO-PR), Tokyo (Japan), July 2005.

**Y. MATSUMOTO and K. WATANABE**, "Selective excitation of coherent vibrational motions of adsorbate on metal surfaces by tailored fs laser pulses," International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Omiya (Japan), November 2005.

**Y. MATSUMOTO**, "Excitation and ultrafast dephasing of coherent adsorbate-substrate vibration on metal surfaces," 355th Wilhelm and Else Heraeus-Seminar on Ultrafast Dynamics of Collective Excitations in Solids, Vitte, Hiddensee islands (Germany), September 2005.

**Y. MATSUMOTO, D. INO, K. WATANABE and N. TAKAGI**, "Electron Transfer Dynamics at Interfaces between Organic Thin Films and Metals Studied by fs Time-resolved Two-photon Photoelectron Spectroscopy," 2005 MRS Fall Meeting, Boston (U.S.A.), November 2005.

**Y. MATSUMOTO, M. FUYUKI, D. INO, K. WATANABE and N. TAKAGI**, "Excitation mechanism and ultrafast relaxation dynamics of coherent vibrational modes at the metal surfaces covered with alkali-metal atoms," Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

#### B-6) 受賞、表彰

Hanse Wissenschaftskolleg (Fellow of Hanse Institute for Advanced Studies), Germany (2002).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1993-1994).

##### 学会の組織委員

第1回 日米分子科学若手ワークショップ 組織代表者 (1991).

第8回 化学反応討論会 プログラム委員 (1992).

第51回 岡崎コンファレンス 組織委員 (1994).

分子研研究会「分子 - 表面ダイナミクス」 組織委員 (1995).

大阪大学50周年記念シンポジウム「固体表面動的過程」 組織委員 (1995).

IMS International Conference 組織委員 (1997).

分子構造総合討論会 プログラム委員 (1997).

Ninth International Conference on Vibrations at Surfaces 組織委員 (1997).

2000環太平洋国際化学会議 組織委員 (2000).

第2回表面エレクトロニクス研究会 実行委員長 (2000).

第2回分子科学研究会シンポジウム 組織委員 (2003).

10th International Workshop on Desorption Induced Electronic Transition プログラム委員 (2004).

分子構造総合討論会運営委員会 幹事 (2004- ).

5th Symposium on Ultrafast Surface Dynamics 実行委員長 (2004- ).

The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces 組織委員 (2005- ).

分子科学研究会 幹事 (2005- ).

第22回化学反応討論会実行委員長 (2005- ).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会学術参与 (1999-2004).

科学技術・学術審議会学術分科会科学研究費補助金審査部会理工系委員会委員 (2003-2005).

科学研究費の研究代表者、班長等

総合研究大学院大学グループ研究「光科学の新展開」研究代表 (1997-1999).

その他

総合研究大学院大学光科学専攻長 (1999-2001).

総合研究大学院大学先導科学研究科科長 (2001-2005).

#### B-10) 外部獲得資金

基盤研究(A)(2), 「表面ナノ構造物質を用いた反応制御」, 松本吉泰 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「金属表面上の自己組織化膜におけるフェムト秒電子移動ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2002年).

基盤研究(B)(2), 「表面光反応の2次元サブナノマッピング」, 松本吉泰 (2002年-2003年).

特定領域研究(A)(2), 「金属酸化物単結晶・色素吸着系における電子ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2004年).

特定領域研究(A)(2), 「チタニア表面上での金ナノ構造物質の電子状態と電子ダイナミクス」, 松本吉泰 (2005年-2006年).

基盤研究(S), 「時空間マッピングによる固体表面反応機構の解明」, 松本吉泰 (2005年-2010年).

#### C) 研究活動の課題と展望

表面科学反応研究としては「固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス」の研究課題のもとで金属や半導体の清浄表面に吸着した分子種の光誘起過程に関する研究に従事してきた。これをさらに発展させる方向で 2光子光電子分光、表面第2高調波発生などの非線形分光により固体表面における超高速現象の解明、表面コヒーレントフォノンの実時間観測と制御など、新しい観点から光誘起過程の機構と動的挙動に関する分子論的な理解を深めることに研究の主眼を置いている。また、原子・分子レベルの分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡による実空間観測により、吸着種の幾何学的構造と固体表面における反応の空間・時間発展を明らかにすることも主要な研究課題の一つである。今後は、化学種を識別する能力を持った時間・空間分解スペクトロスコピーやマイクロスコピーの手法を新たに開発し、不均一反応の根源的な理解を促進する。