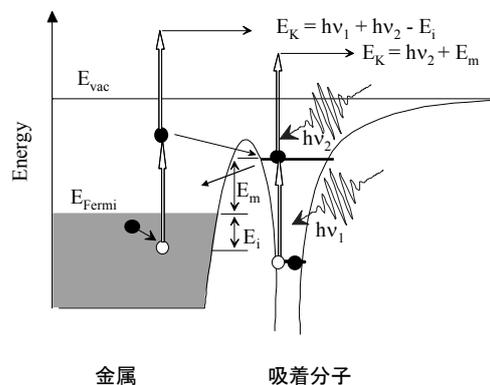


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-3. 空間分解分光
小項目	1-3-9. 顕微2光子光電子分光

概要（200字以内）

分子が吸着した金属表面での2光子光電子放出過程を模式図に示す。吸着分子の非占有準位は直接光励起、または、固体内の励起電子の緩和で占有される。空孔は電子により遮蔽され、緩和する。非占有準位への励起と緩和とは表面の化学過程の鍵であり、これをエネルギー、時間、空間を分解して観測するのが顕微2光子光電子分光である。研究例はまだ数例しかないが、表面での電子・空孔の素過程の解明を目指して開拓が行われている。



2光子光電子放出過程

現状と最前線

分子吸着表面の非占有準位に電子が励起されることが表面での化学反応や電気伝導の引き金になる。このため、非占有準位の分光法の発展が待たれている。現在行われている非占有準位の分光法は、いずれも問題点を抱えているが、その中で有望な手法として期待されているのが図に示す2光子光電子分光法である。レーザーで非占有準位に電子を励起し、もう一つの光で光電子放出を起こす。光電子のエネルギーから非占有準位を知ることができる。非占有準位での電子の寿命は短い (< 100 fs) ので光源にはフェムト秒レーザーが用いられる。現象が複雑になることを避けるために、3光子過程以上を使うことはまれである。電子は物質内での平均自由行程 < 100 nm を  $\sim 10^6$  m/s の速度で運動する。平均的には電子は 100 fs 毎に散乱されるので、 $\sim 20$  nm の空間分解能と 10 fs の時間分解能で光電子分光を行えば、電子散乱の素過程を観測できる。すなわち、表面での励起・電荷の移動などを実時間、実空間でエネルギー分解して追跡することが可能になる。この目標に対して2つの方向からの試みが行われている。ひとつは光電子を電子レンズで拡大結像させる光電子放射電子顕微鏡 (PEEM) を用いる方法であり、もう一つは、光を微少スポットに集光する方法である。PEEM では試料の広い面積 ( $\sim 0.1$  mm 径) にフェムト秒レーザーを照射し、光電子画像を < 50 nm の空間分解能で観測する。ピッツバーグ大の Petek らは、波長 400 nm, パルス幅 10 fs のレーザーを用いて銀薄膜の干渉型2光子光電子画像を測定し、銀の表面プラズモン・ポーラリトン (SPP) の進行波と光電場の

干渉縞を観測した。さらに、励起光と検出光の位相を変えることから SPP の群速度を実測している。まさに、表面での電荷の動きの実時間観測を可能にした極限的測定である。一方で、PEEM の問題点は、光電子エネルギー分解能が低いことである。エネルギー準位の幅が狭い吸着分子の非占有準位においては、分子基板間相互作用と分子間相互作用を受けて分子は複雑な集合体を作り、集合体の形状、大きさ、分子配向によって電子状態は変化する。分子間相互作用の大きさは 100 meV 程度が目安である。これを捉えるには、高いエネルギー分解能で非占有準位を顕微測定することが求められる。この目的には、光をマイクロスポットに集光する方法が有効である。波長 280 nm, パルス幅 100 fs の光を絞って、空間分解能 0.4  $\mu\text{m}$ , エネルギー分解能 20 meV での顕微測定が可能になっている。空間分解能は回折限界の  $1/\sqrt{2}$  であり、エネルギー分解能はパルス幅で制限されている。この装置を用いて、銅多結晶上にできた (111) 面の非占有鏡像準位の分布を画像として捉えることができた。また、スペクトルの幅 (<100 meV) とピーク位置から (111) テラスの平均長が 5 nm 程度あると推定できたのは、エネルギー分解能が高いためである。マイクロスポットでの 1 光子光電子分光から、フタロシアニン薄膜の電子状態が基板との相互作用、面内の分子間相互作用、層間相互作用の影響を受けて変化することが報告されている。2 光子光電子分光による有機薄膜の非占有準位の測定および時間分解測定は次の課題であるが、エネルギー分解能を求める限り時間分解能には限界がある。PEEM のエネルギー分解能を向上させる努力は着実に進展しており、時間分解能とエネルギー分解能のバランスの取れた測定が可能になると期待される。また、吸着分子の 2 光子光電子分光では、非占有準位を期待通りには観測できないことがしばしば起こるが、時間分解顕微測定を行うことで、信号発生機構への理解が進展すると思われる。吸着分子の非占有準位は 10 fs オーダーの緩和過程と切り離すことができず、超高速時間変化を考慮しない分光測定はありえない。緩和時間内の電子の動きを捉えるには顕微測定は欠かせず、今後、時間依存の理論とともに、発展を期すべき分野である。

#### 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  
高エネルギー分解能な光電子放射電子顕微鏡の開発  
マイクロスポット時間分解顕微 2 光子光電子分光の開発
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題  
吸着分子の非占有準位の理論  
Fs 台の時間領域でのフーリエ限界エネルギー・時間分解分光の実験と理論

#### キーワード

2 光子光電子分光、フェムト秒ダイナミクス、光電子顕微鏡、非占有準位、表面電子状態

(執筆者： 宗像 利明 )