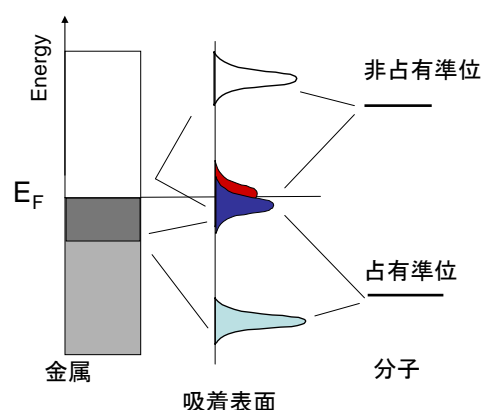


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	3-1-4. 表面電子状態

概要（200字以内）

分子が表面に吸着すると、吸着誘起の結合・反結合準位ができる。図のように、反結合準位がフェルミ準位より上にあつて電子が占有されなければ吸着結合は強くなる。また、非占有準位に電子が励起されると反応や電気伝達が起こる。フェルミ準位近傍の電子状態が表面の化学の要件である。吸着誘起占有準位を選択的に観測する実験法が発展し、詳細な議論が可能となってきた。非占有準位については、測定法が発展が求められている。



分子と金属表面の相互作用の模式図

現状と最前線

表面に吸着した分子が特異な化学的性質を示すのは、吸着結合により分子固有のものとは異なるエネルギー準位が形成されるためである。特に、反結合成分がフェルミ準位の上に位置し、電子が占有されないと吸着結合は強くなる。また、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の引き金となる。このため、フェルミ準位近傍の電子状態を知ることが表面の化学に重要である。しかし、吸着誘起準位の状態密度は小さく、表面だけを選択的に観測することは容易ではない。光電子分光法などでは、基板からの信号に隠されて吸着誘起の準位を分離することがしばしば困難である。吸着分子を選択的に観測し、吸着結合を直に観測する手法が近年発展している。原子を選択して発光を観測するX線発光分光法、準安定原子脱励起電子分光法、走査トンネル分光法などから詳細な情報が得られ、理論や反応性などとの比較が可能となってきた。一方で、非占有準位に関しては、測定法に限られている。X線吸収は吸着分子の原子を選択的に観測するのに適しているが、内核ホールによる電子状態の歪みは大きく、非占有準位のエネルギーの順序をも変えてしまうことがある。逆光電子分光は、光電子分光と同程度の表面選択性しかない。また、終状態が負イオン状態である。走査トンネル分光で非占有準位を観測することは最近に可能となってきたが、シュタルク効果など探針の影響が避けられない。電子エネルギー損失分光法や光学的方法では、遷移のエネルギーは分かっても、

各準位のフェルミ準位に対するエネルギーが得られない。レーザーで非占有準位に電子を励起し、さらに光電子放出させる2光子光電子分光法では、各準位のフェルミに対するエネルギーと遷移エネルギーが求まり、また、負イオン状態も中性励起状態も観測可能である。さらに、フェムト秒での励起電子の動的過程を捉えることもできる。期待のもたれる測定法であるが、これまで分子吸着系での測定例は少なく、期待通りの成果が得られないことも少なくない。信号発生機構そのものの検討が必要である。非占有準位に関しては、測定法とともに、理論の進展も不可欠である。中性励起状態を作れば、価電子帯空孔が生じ、フェムト秒で緩和するが、そのような状態の理論はほとんど行われていない。実験的にはフェムト秒レーザーによる時間分解測定で興味ある結果が出始めている。

表面電子状態のもう一つの課題は、顕微測定である。分子が表面に吸着するとき、分子基板間相互作用、分子間相互作用の影響を受けて、吸着膜は複雑な成長をし、また、電子状態も空間的に不均一になる。個々の分子の配列は走査トンネル顕微鏡で観測できるが、電子状態まで測定した例は少ない。有機分子の集合体で自由電子的非占有準位が観測され、しかも、分子の集まり方で電子状態が異なるとの結果は、興味深い。数 10 nm 以上の大きさでの表面電子状態を測定する手法として顕微光電子分光法の開発が進行している。電子顕微鏡と類似の電子光学系で光電子を拡大結像させる光電子放射電子顕微鏡 (PEEM) と光を絞って試料を走査するマイクロビーム法が行われている。PEEM では 20 nm 程度の空間分解能が得られるが光電子エネルギー分解能は低い。高度収差補正の大規模計画がドイツとアメリカで進行中である。マイクロビーム法は空間的コヒーレンスの高い光源が必要なので高輝度放射光施設で開発が進められている。レーザーを用いる例もあり、小型で高エネルギー分解能である。空間分解能は光のスポット径で制限されて PEEM ほどの分解能は得られない。また、試料を走査するので画像測定に時間がかかる。しかし、高分解能で信頼性の高い光電子分光が可能なのが特徴である。表面電子状態の顕微測定は、有機デバイス、分子素子の研究の基盤形成にも不可欠である。

#### 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  
非占有準位の分光法の確立と励起電子のダイナミクス  
顕微光電子分光法の高空間分解能化、高エネルギー分解能化
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題  
表面での電子・空孔のエネルギー、空間、時間的振る舞いの直接観察

#### キーワード

吸着、光電子分光、顕微光電子分光、非占有準位、フェムト秒ダイナミクス

(執筆者： 宗像 利明 )