

光電子分光による有機薄膜の構造と電子状態： 分子機能計測技術としての展望

Electronic and organic film structures studied by photoelectron spectroscopies:

A perspective to realize a measurement technique of a molecular quantum functionality

分子研¹, 総研大², 千葉大³, 解良 聡^{1,2,3}

IMS¹, SOKENDAI², Chiba Univ³, Satoshi Kera^{1,2,3}

E-mail: kera@ims.ac.jp

分子間力で緩く束縛された分子固体では、分子の集合状態に依存して相互作用が顕著に異なり、電子状態は時に想定外に変化する。一方で、電極金属界面において分子はしばしば組成変化を伴った明瞭な電子状態変化を示す。いずれにせよ分子材料の諸物性は極めて構造敏感であり、その自由度のもつ可能性が故に人々は夢を抱くのだともいえる。学術的にはこうした緩い束縛下の構造を非破壊で測定し、如何にして機能を司る根幹情報を得るか、つまり集合構造と電子状態との相関を整理し「分子の中の電子の姿」を真に見出すかは、依然として重大な命題である。

角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)は、物質中の電子構造、電子エネルギーと運動量の関係(バンド分散 $E(k)$)を測定することにより、有効質量やトランスファー積分等の物理量を評価できる手法である。一方、光電子の放出強度角度分布に着目することで、定性的に波長・偏光依存性と選択則による分子配向評価も行われる。さらに理論解析を経ることで、光電子強度運動量分布 $I(k)$ の定量的評価により始状態波動関数(分子軌道)に関する知見を得られることが指摘され、光電子分光のスペクトルからイメージングへの技術的なパラダイムシフトが今まさに起きようとしている。これらの背景には実験技法としての光電子分光法の発展もさることながら、均質な試料作製法や試料への光損傷排除といった実験上のノウハウ蓄積によるところが大きい。分子固体系のARUPS測定の利用法をまとめると次のようになる。

- 1) 配向膜のエネルギーバンド分散関係の評価: $E(k)$ [1]
- 2) 価電子帯の帰属が明確な場合には、分子配向の定量決定: $I(k)$ や光電子散乱機構の議論[2]
- 3) 吸着構造が明確な場合には、価電子帯の各分子軌道帰属: $I(k)$ [3]、
- 4) 二次元波数空間強度分布測定による分子軌道断層撮影: $I(k_{xy})$ [4]

構造(分子配向)相関をもった電子状態情報を得ることで、はじめて分子固体特有の電子の特徴を露わにすることができる。講演では先端電子分光が切り開く、分子機能計測技術の将来展望について述べる。

- [1] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008). Special Anniversary Issue of *J. Electron Spec. Relat Phenomena*. **200** (2015).
- [2] S. Kera et al., *Chem. Phys.* **325**, 113 (2006). S. Hasegawa et al., *Phys. Rev. B* **48**, 2596 (1993).
- [3] Y. Liu et al, *J. Electron Spec. Relat Phenomena*. **195**, 287 (2014). S. Nagamatsu et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech*, **3**, 461-465 (2005).
- [4] P. Pushnig et al, *Science* **326**, 702 (2009). M. Wiessner et al., *Nat Comm.* **5**, 4156 (2014). E.M. Reinisch et al., *New J. Phys.* **16**, 023011 (2015). M. Graus et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 147601 (2016).