

金属表面と分子との化学結合を観る

「場と反応」領域 宗像 利明

1. 研究のねらい・目的

金属などの固体はその物質独自の色、光沢、硬さを備えている。しかし、その表面では金属なら金属原子だけが並んでいるのではなく、酸素や水などの多数の原子、分子が表面と化学結合を作って“吸着”している。表面に吸着した原子、分子は物質の性質に影響を与えるとともに、気相では起こさなかった各種の化学反応を引き起こす。分子が表面に吸着して初めて起こす化学反応は、半導体加工でのエッチングや原子層成長、あるいは、触媒反応や化学センサーなど多くの分野で利用されている。しかし、吸着結合がどのような化学結合であり、また、気相では進行しない化学反応がなぜ吸着により可能となるのかについては検討すべき課題が多く残されている。吸着状態の化学結合がどのようなものであるかについては、金属錯体との比較、量子化学計算、あるいは反応性そのものなどから考察を進めることは可能である。しかし、吸着によって初めて形成された“吸着結合準位”を実験的に観測した例がこれまでほとんどないことには注目すべきである。吸着結合を実験的に観測し、その電子的機構を解明することは表面への理解を深めることになるだけでなく、表面反応の理解と、さらに制御への指針を与えるものである。本研究では、レーザーを光源とした2光子光電子分光法を用いて吸着で形成される結合準位と反結合準位を観測することを試みた。ここでは、測定法自体の可能性を明らかにすることと、吸着分子の電子状態の解明を目的とした。

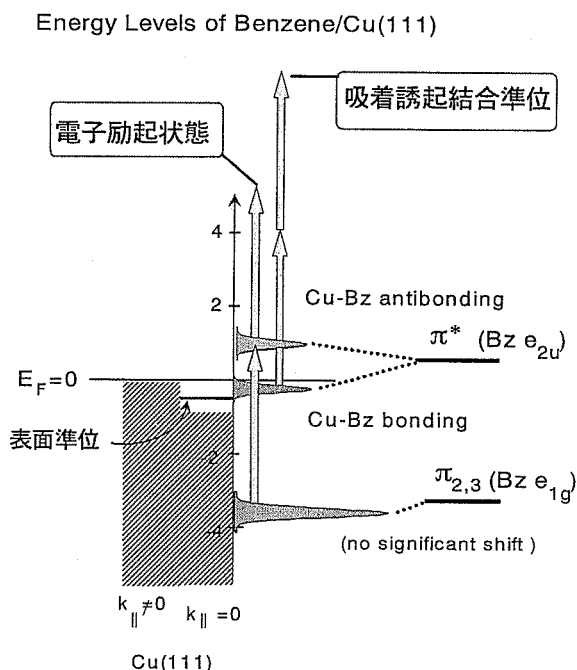


図1 ベンゼン吸着 Cu(111)面のエネルギー準位と2光子光電子分光法

2. 方法

2.1 吸着分子の電子状態と 2 光子光電子分光法

金属表面に分子が吸着したときのエネルギー準位の模式図を図 1 に示す。固体中の電子の化学ポテンシャルはフェルミエネルギーと呼ばれ、金属中の電子のうち最小の束縛エネルギーに対応する。束縛エネルギー最小の電子の占める準位は、フェルミ準位とも呼ばれ、電子分光ではこの準位を基準にエネルギーを示すことが多い。フェルミ準位より下のエネルギー準位はすべて占有されており、上は空準位となる。分子軌道の用語でいえばフェルミ準位は最高占有軌道 (HOMO) や最低非占有軌道 (LUMO) の境界になる。従って分子が吸着する場合には分子の HOMO, LUMO とフェルミ準位近傍の電子とが相互作用して新たな吸着結合を作らるであろうことが予想できる。図 1 では離散的な準位が形成されるように描いたが、金属のエネルギー準位が連続状態であることを考えると、むしろ、図 2 に示すような幅の広い状態ができて、一部が占有されるとする方が妥当な場合もある。図 1 と 2 のどちらが妥当な描像となるかは、結合による安定化エネルギーと、関与する金属の準位の幅との大小関係で決まる。吸着の電子状態がどちらのモデルに近いかは表面反応を理解する上で大きな問題である。そこで、吸着由来の占有準位と非占有準位を同時に測定することが重要となる。

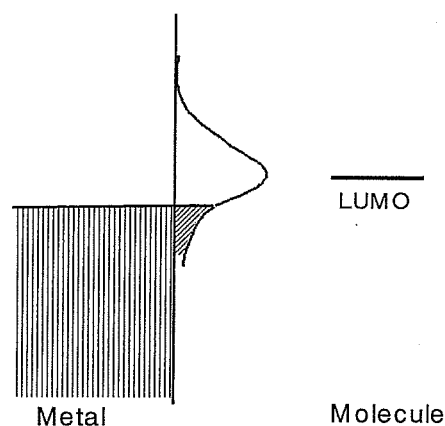


図 2 吸着分子の共鳴状態

フェルミ準位より上の非占有準位はそのままでは観測できない。そこで、レーザーで励起状態を作り、そこからもう一つの光子で誘起された光電子を検出するのが 2 光子光電子分光である。最初の光吸収を観測するのに比べ光電子を検出する方法は遙かに高感度であるとともに、励起状態での緩和を観測できることも利点である。

フェルミ準位より下の占有準位については光電子分光法で観測できるはずであるが、基板からの光電子に隠されてしまい吸着誘起準位からの光電子をとらえるのは難しい。2 光子光電子分光では、励起状態への共鳴を使って表面に対する感度を高めることができる。

3. 成果

3.1 吸着ベンゼンの電子励起状態

図3に清浄な Cu(111) 面および、ベンゼン吸着面の2光子光電子スペクトルを示す。Cu(111) 面では、この面特有な表面準位とd電子バンドからの光電子が観測される。ベンゼンを吸着させると1-4で示した4本のピークが現れる。吸着量は単分子層の1/3程度である。同様のスペクトルを波長を変えて測定していくことで1-4で示したピークは、フェルミ準位より1.0eV上の励起状態に由来することがわかった。この励起状態はエネルギー的には気相ベンゼンの最低3重項状態に近いことから、ベンゼンの非占有 π 軌道(e_{2u})と銅との相互作用で作られたものと思われる。4本の微細構造に分離して観測された原因は不明であるが、分子の振動構造との関連に興味を持たれる。

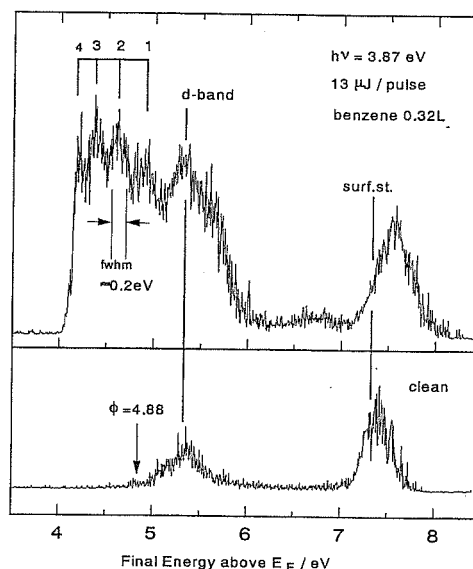


図3 Benzene/Cu(111)の2光子光電子分光

3.2 吸着由来占有準位

図3の表面準位の構造を観ると、ベンゼン吸着によりピークの強度は大きくなり位置が少し移動している。表面準位は吸着により消えるのが通常の傾向であるのと異なった振る舞いである。この領域を高分解能で測定し直すと図4の様になる。清浄な Cu(111) 面では基板の表面準位由来の構造Aだけが観測されるが、ベンゼン吸着により新たな構造Bが現れる。この構造は吸着により形成された占有準位からの2光子吸収による光電子である。3.1での結果とあわせると、図1

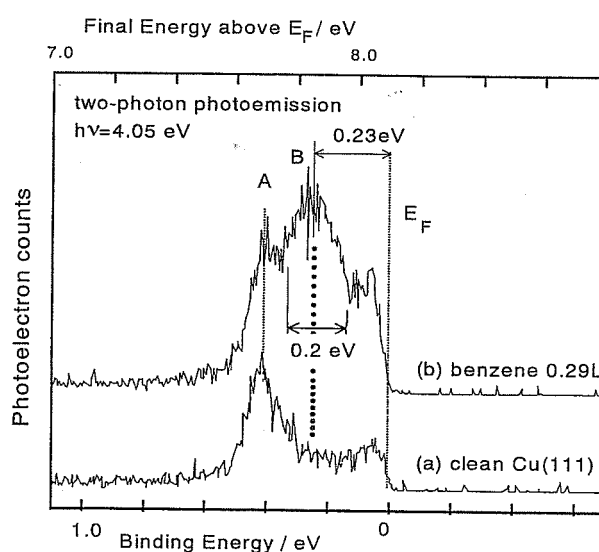


図4 ベンゼン吸着による占有準位の形成

に示したエネルギー準位がかかる。銅に吸着したベンゼンでは $\pi_{2,3}$ (e_{1g}) 以下の占有軌道の結合エネルギーは気相分子のものとよく対応し、特定の軌道が吸着結合に強く関与している傾向は見られない。従って、ここで観測された吸着由来の構造はベンゼンの元々非占有であった π^* (e_{2u}) と Cu(111) 面の sp バンドないし表面準位との混成によって形成された結合・反結合準位と考えられる。

図4のBの結合準位は通常の光電子分光では観測されていない。2光子光電子分光で吸着種に対する感度が高い理由を調べるためにレーザー光の波長を変えた測定を行うと図5の結果が得られる。結合準位のピークは束縛エネルギー -0.3eV にそろおうが、一部の波長ではピーク位置がシフトしている。これは、表面の鏡像準位へ共鳴励起の効果である。金属表面では鏡像電荷の影響で表面の真空側にクーロンの引力ポテンシャルができる。この鏡像ポテンシャルと金属表面との間にはリドベルグ的な非占有束縛準位ができ、鏡像準位と呼ばれる。図6に示すように

最低の鏡像準位は真空準位から 0.83eV 下にあり、吸着により表面の仕事関数が変化してもほとんど変化しない。ここで用いた光では清浄表面の鏡像準位を励起することはできないが、ベンゼン吸着により仕事関数が減少すると鏡像準位の共鳴励起が可能になる。このために吸着由来の占有準位からの2光子光電子強度が増大する。一方、基板内の電子に対しては鏡像準位による増強効果が働かないので、結果として吸着由来の準位が基板内電子に隠されずに観測されることになる。

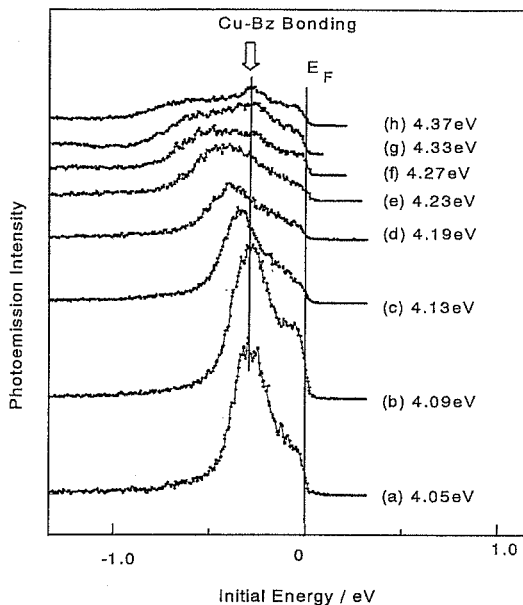


図5 2光子光電子スペクトルの波長依存性

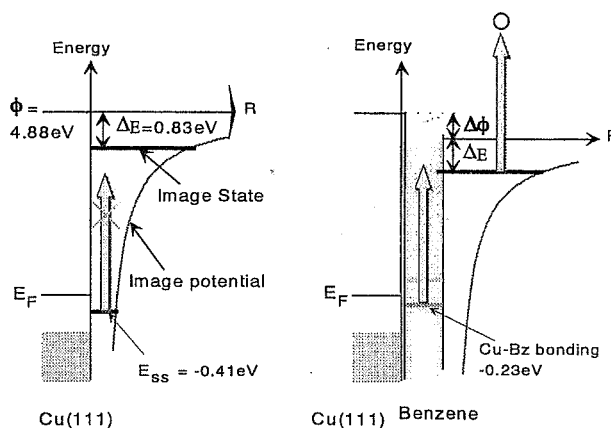


図6 吸着による鏡像準位のシフト

2光子光電子分光ではこの例のように鏡像準位を使って感度を高めることができる点が通常の光電子分光よりも有利である。鏡像準位は基板の種類などにあまり依存しないので、ここで示したBenzene/Cu(111) 以外でも吸着種を選択的に観測するのに有効である。

3.3 結合準位の分散

金属中では電子は自由電子的に振る舞い、電子の束縛エネルギー E_b は、電子の運動量 p 、波数 $k=p/\hbar$ を使って $E_b=p^2/(2m^*)=\hbar^2 k^2/(2m^*)$ と表すことができる。有効質量 m^* は電子の感じるポテンシャルを反映し、自由空間の電子質量とは異なる値となる。このように電子束縛エネルギーが波数に対して変化する分散関係は、電子が完全に非局在化した場合にのみ起こり、吸着分子中の電子のように分子軌道中に局在している場合には起こり得ないのが一般的である。ところが、3.2 で観測された吸着結合準位を 5.5eV の

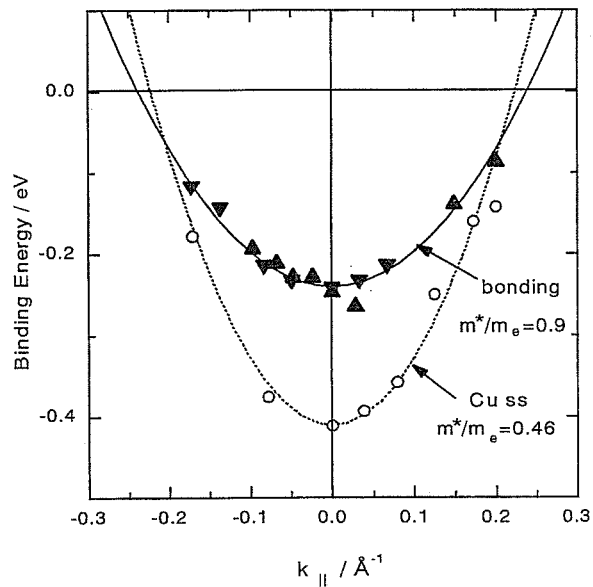


図7 結合準位の分散。三角が結合準位、白丸は銅の表面準位。

光を用いた角度分解1光子光電子分光で観ると、図7の様に束縛エネルギーが電子の表面平行方向の波数に対してきれいに放物線上に乗ることがわかった。

波数が定義され、分散を起こすためには、規則的配列構造を持った表面上で結合状態の電子が非局在化していなければならない。ところが一方、ベンゼン分子は表面に寝た形で吸着するが、密に吸着した場合でも占有 π バンドはほとんど分散しないことが知られている。すなわち、吸着ベンゼン分子が寝た形で近寄ってきても分子間での π 軌道の重なりは小さい。従ってここで観測された分散は、吸着分子同士が基板を通して相互作用していると考えられる。すなわち、ベンゼン分子の π 軌道と銅基板の電子軌道が互いに融け合ったように混じり合った描像が想像される。

吸着分子同士が基板を通した相互作用を受けていると思われる現象は数多く知られているが、そのような相互作用を引き起こす電子状態がとらえられた例はこれまで知られていない。ここで観測された結合準位はまさに吸着分子間の長距離相互作用の元となる電子状態である

可能性がある。今後さらに詳細な研究の発展が期待される。

4. 今後の展開

吸着分子の電子状態については実験的に確認されたことが非常に少ないのが現状である。本研究では問題解決のための実験的方法の指針の一端をとらえることができたが、より多くの測定例を積み重ねることが吸着結合の理解を深めるのに不可欠である。さらに、表面での分子の動的挙動を理解するには電子励起状態や基板内での励起電子や空孔の時間的振る舞いとらえることが重要である。すなわち、励起状態の寿命は 10fs 前後と想像されているが実験的検証は未だ不十分である。10fs という短時間の現象も 2 光子光電子分光ではとらえることが可能であるので、時間分解測定の方角での発展も期待される。

5. 成果

- 1) T. Munakata, T. Sakashita, M. Tsukakoshi and J. Nakamura "Fine structure of the two-photon photoemission from benzene adsorbed on Cu(111)." *Chem. Phys. Letters*, 271, 377-380 (1997).
- 2) T. Munakata, T. Sakashita, and K. Shudo "Two-Photon Photoemission from Benzene Adsorbed on Cu(111)." *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, 88-91, 591-595 (1998).
- 3) T. Munakata and K. Shudo "Two-photon photoemission from adsorption-induced electronic states of benzene/Cu(111)." *Surf. Sci.*, to be published.
- 4) T. Munakata "Dispersion of an adsorption-induced electronic state of benzene /Cu(111)." *J. Chem. Phys.*, to be published.