

## 表面系の振電相互作用

川合真紀 (理研・中央研究所・川合表面化学研究室)

固体の表面では、バルクのシンメトリーが壊れることを反映して、バルクでは見られないような柔軟な格子と電子状態の関係が出現する。この特徴を反映した二つの表面系について、最近の研究を紹介する。

### 1) 単一分子の振動励起と反応 ; STM 探針から供給した電子による励起

分子を介しての電子伝導は電極金属に吸着した分子のフロンティア軌道を経由する。電子は分子の吸着電子状態を経由するため、電子伝導プロセスには吸着分子の振動状態を励起する非弾性過程が含まれる。非弾性過程を経由しての分子の振動励起には、吸着分子系の電子状態が強く関与し、フェルミレベル近傍に出現する分子の電子状態の励起に付随する (共鳴励起機構) [1,2]。

シス2ブテン分子は Pd(110)表面に  $\pi$  吸着する。吸着はオントップサイトから少しホローサイトへずれた点でポテンシャルミニマムをとるため、分子は吸着安定サイト間を小さな拡散障壁を経てホッピングできる。STM探針と試料間にかかるバイアスを変え、探針から吸着分子に供給する電子の運動エネルギーを調節すると、供給された電子により誘起される分子の運動の効率は供給する電子のエネルギーに依存することがわかる。右の図にその様子を示した。分子の運動は、大きく分けて4つの分子振動領域の励起に付随している。エネルギーの小さい領域から記すと、金属-分子伸縮振動(21, 36 meV), C-C 伸縮振動(106 meV), CH<sub>3</sub> 変角振動'(125 meV)および CH<sub>3</sub> 伸縮振動(125 meV)。これらの振動モードは、いずれ分子の吸着電子状態に関連していて、一分子の振動励起は、フェルミレベル近傍に出現する分子の電子状態

への電子付与と共鳴していることがわかる。本講演では、もうひとつの例として、Cu(111)表面に吸着したメチルチオール分子系についても、密度汎関数法による計算とあわせて紹介する。上述の振動励起を引き金として、吸着分子の化学反応や表面での分子運動を誘起することができるなど、表面分子の基本的な素励起とそのダイナミクスを個々の分子レベルで観測できるようになった[3,4]。

### 2) 金属酸化物表面の酸素欠損状態

金属酸化物の表面の原子配列も例外ではなく、表面数層の原子配列はバルク内とは異なる原子間隔や角度を示す。TiO<sub>2</sub> は酸素欠損を作ると、電子ドープされた n 型半導体となることが知られている。バルクだけでなく、表面酸素欠損によるドーピングも可能である。TiO<sub>2</sub> は典型的な電荷移動型の半導体で、電子の占有状態であるバレンスバンドは主として O2p から形成され、非占有の

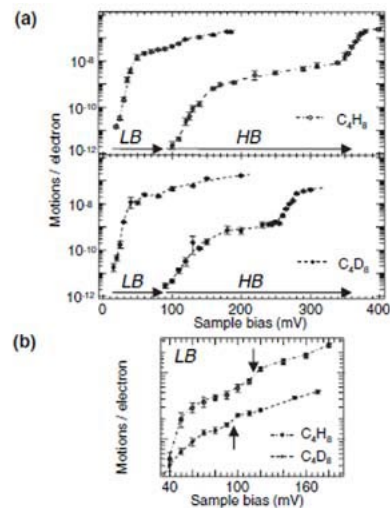
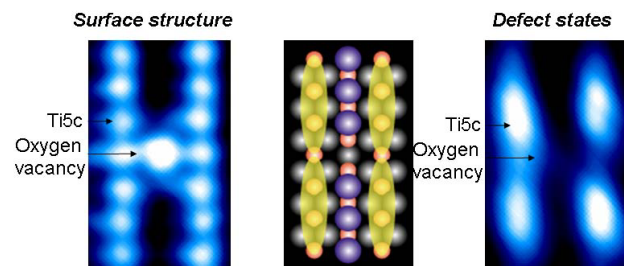


FIG. 2 (a) Action spectra for described motions both of C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (upper) and of C<sub>4</sub>D<sub>8</sub> (lower). Data were taken under fixed tunneling current of 3 nA for C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> and of 2 nA for C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>. (b) Magnification of the action spectrum for low barrier motion at around the threshold energy. Slight increase in the yield was observed around 115 mV for C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> and 95 mV for C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>, as indicated by arrows, respectively.

コンダクションバンドは  $Ti3d$  が主たる成分である。この物質の表面から少量の酸素を除くと、電子注入される。この酸素欠損準位は光電子分光を用いて研究されており、フェルミレベルの下  $0.9\text{ eV}$  に欠陥準位が出現することが知られている。 $TiO_2(110)$ 表面では  $Ti^{4+}$ に  $O$  が 5 配位した列と 6 配位の列が交互に出現する構造が安定表面であることが知られている。酸素原子を 6 配位列から取り除くと、局所的に電子ドープされた表面となる。酸素欠陥準位の空間分布を調べたところ、酸素欠損の場所には欠陥準位は存在せず、隣接する  $O$  の 5 配位サイトに非局在することがわかった。表面の格子の変形が電子状態の空間分布を大きく変えた例である [5]。



$TiO_2(110)$ 表面の酸素欠陥準位の空間分布：(左) 酸素欠陥のイメージ、(中央) 表面構造のポンチ絵、(右) 酸素欠陥準位のイメージ

## 参考文献

- [1] M. Kawai *et al.*, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **362**, 1163 (2004). Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 246102 (2005).
- [2] M. Ohara, Y. Kim, S. Yanagisawa, Y. Morikawa and M. Kawai, to be submitted.
- [3] Y. Kim, T. Komeda and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126104 (2002).
- [4] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson, and H. Ueba, *Science* **295**, 2055 (2002).
- [5] T. Minato, Y. Kim, H. S. Kato, J. Zhou, H. Petek and M. Kawai, submitted for publication (2006).