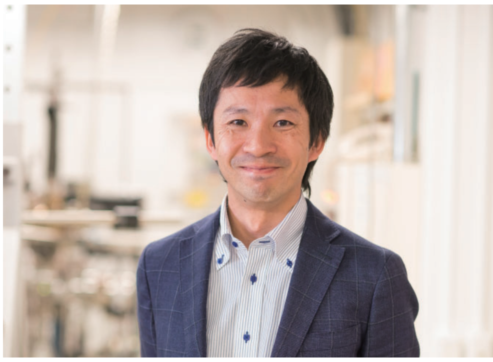
見えてきた柔らかな物質系の電子状態の特徴

解良 聡 光分子科学研究領域 教授



けら・さとし
1972年新潟生まれ。2001年千葉大学大学院自然科学研究科修了（博士（理学）取得)、2003年ブルツブルグ大学博士研究員、2014年4月より現職。2018年より極端紫外光研究施設UVSOR施設長。詳しくは分子研インタビュー*。
*) https://www.ims.ac.jp/research/interview/kera_highlight.html

分子材料の本質を知る

情報化社会、エネルギー・環境問題から、既存の無機材料を駆使するだけでは解決困難な課題が人類に突きつけられている。一方で、分子の半導体機能を活用する有機エレクトロニクスはこの20年で飛躍的に進歩し、日常的に恩恵を授かる時代になった。その他にも、機能性分子群の特性を利用した様々なソフトデバイスの研究が賑わいを見せ、多彩な構造の分子化合物が日夜合成され、材料開発・製品設計に展開されている。しかし基礎学術的な視点に立つと、分子の特徴を理解したうえでデバイス開発を進めているとは言い難い。多くの研究者が様々な角度からアプローチしているが、粗い近似に押し込んで現象を理解したつもりになっている状況であると思う。半導体機能ひとつをとっても、物性の発現機構や原理、その制御のための量子論的な中身が未だ明確でなく、基幹学理としての適切なガイドラインが構築されぬまま手探り状態の（力技での）応用研究が続けられていることを意味している。「分子の中の電子の気持ちを理解しよう！」グループのホームページに掲げている目標である。ことさら擬人化しているのは、真の特徴を理解することの難しさ、それだけシステムが複雑で非自明であることを物語る。

我々は有機分子の多彩な機能性の起源について、様々な表面分析法を駆使して研究を進めている。特に光電子分光法は電子状態（電子構造）を計測する上で極めて強力な道具で、「分子の状態を可能な限り維持したまま、その中の電子の姿」を評価できる。ただ「真の姿」は非自明であるため、最近は「計測」そのものについて量子論に踏み込んだ検討が必要で、新たな展開を見せつつある。我々が観測している光電子スペクトルは分子材料のどういう状態を観測しているのだろうか、という問いである。言い換えれば分子を介した計測法の深化が物理学の発展にも資するのである。

どこまで姿は見えてきているか

分子材料の機能・物性制御のカギはボトムアップ法における構造制御にあるだろう。しかし構造の単位である原子配置を精密に決めるだけではその機能や物性の理解には至らない。分子骨格は柔らかく、固体においては階層的なフォノン（格子振動と分子振動）によるダイナミックな形状変化を示すため、原子構造と電子構造の相関を真に評価する必要がある。つまり分子配向・

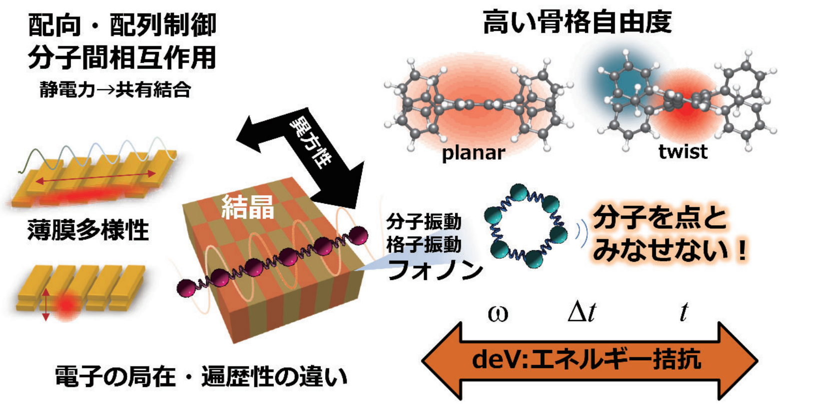


図1 有機半導体の特徴は柔らかな構造に加え、分子を構成する原子周期と電子周期の不一致にある。分子結晶の格子点における分子の形を露わに考えると、電荷への応答が時空間に階層的に進むため、ダイナミックな変形を考慮しないといけないことに気づく。

配列制御技術とその計測評価が重要で、光電子分光法から何某かの有益な物理情報を得るためには、少なくとも数ミクロンの均質な試料サイズが求められる。さもなければ微細な量子情報は不均一性の中に埋もれてしまう。この計測の未発展が、分子材料において電子物性の議論が遅々として進まない主たる要因である。一方で、分子材料の諸物性を議論していると無機物で培われてきた一般認識との乖離が見られる。例えば電荷輸送特性は、隣接分子間の軌道の重なり（移動積分t）で記述される。室温で熱励起されたフォノンは軌道の重なりを時々刻々変化させるために、移動積分tも時間で変動する。最近の研究から、こうした物質群はtとその相互作用である動的揺らぎ幅Δt、フォノンエネルギーω、が全てデシeV程度のオーダーで拮抗する「電荷－フォノン協奏系」であることを見出しつつある（図1）。これはtに対して動的揺らぎΔtが十分小さいことを仮定する摂動論の破綻、つまり既存の伝導機構モデルの不十分さを意味する。従来の固体電子論は電荷とフォノン（格子振動や周期的な分子振動）のみ、あるいはホッピング理論は電荷と分子内振動のみを考慮した説明で協奏物質系の特徴を表現していない。分子固体は共有結合系である堅い単分子が、ファンデルワールス(vdW)結合で柔らかく結合した集合体であり、エネルギーの大きく異なる分子内結合（共有結合）と分子間結合（vdW結合）の共存が階層性と協奏性の起源である。実際にこの特徴に由来すると考えられる現象が報告されている。例えば、有機半導体の巨大ゼーベック係数[1]、有機無機ペロブスカイトでのフォノンの異常ソフト化、異常非弾性散乱長[2]である。分子材料の特徴を露わにするには、異なる階層性を量子論的に対等に扱い説明するモデルを構築すべきで、若手理論家らによってその突破口が開かれようとしている[3]。

モデル試料の製作と精密計測

我々のグループでは半導体機能をもつ分子群の配向薄膜に着目し、角度分解光電子分光（ARPES）実験を駆使して電子状態を精密に評価してきた。π電子積層系の有機結晶は、分子系としては比較的大きな移動積分tをもつが、それでも計測は容易ではない。図2は高伝導半導体として知られるルブレン分子のバルク単結晶を試料とし、超精密計測によるエネルギーと運動量の分散関係の測定に成功した例である。高周波の分子内振動が電子系の波動性に結合することで電子バンドを大きく変調させると同時に、低周波の分子間振動が電子バンドと結合し有効質量を重くする階層的相互作用を初めて見出した[4]。余談であるが、2008年に有機単結晶のエネルギー分散関係の計測

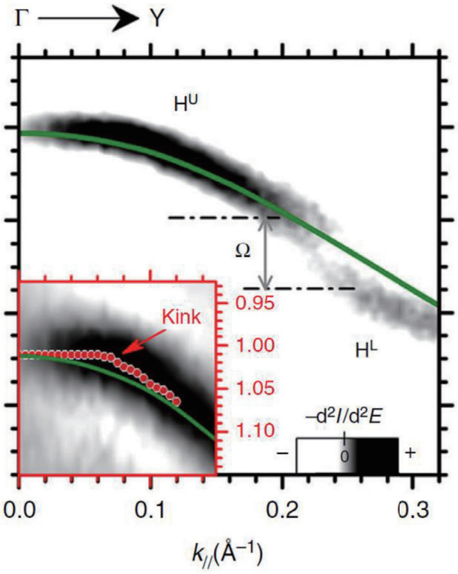


図2 ルブレン単結晶の高分解能ARPESによるHOMO由来のエネルギーバンド分散関係。フォノン結合による有効質量の増加とC-C伸縮振動由来のバンド再構築現象が見られる。温度依存性が次なる重要な計測ミッションである。文献4より引用。

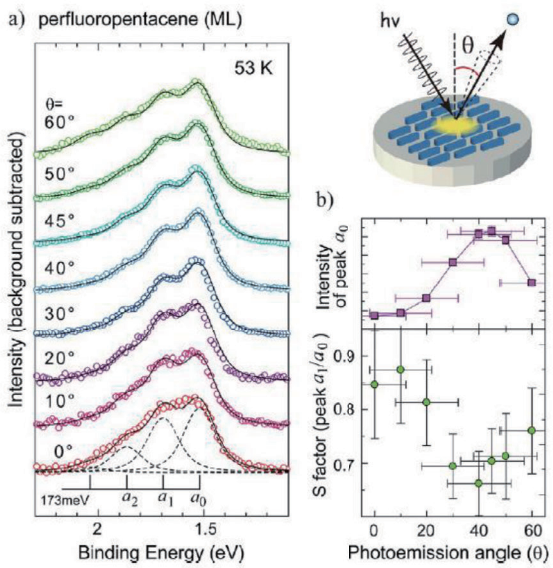


図3 フッ化ペンタセン単層膜の高分解能ARPESによるHOMO由来の振動結合状態。光電子の角度依存性を見ると、振動結合由来のサテライトバンドの相対強度が変化し、Condon近似の破綻を示唆する。文献6より引用。

に世界で初めて成功して[5]、電子フォノン結合の精密計測を実証するまでに試行錯誤が重ねられ実に8年を要している。一方、基板表面を利用することでπ電子離散系の単分子層薄膜（二次元結晶）を作製することができる。高分解能角度分解光電子スペクトルにおいて、振電バンド強度が運動量依存を示すデータ取得に成功した。図3はフッ化ペンタセン分子のHOMOの超高分解能計測の結果である[6]。いずれも分子振動が強く電荷に結合した結果を示すが、詳細には物理モデルとしてイオン化における瞬間近似の破たんを示唆しており、電荷の動きに対して原子核の動きを分離して議論できないことを意味する。つまりBorn-Oppenheimer 近似が成立しない協奏系である。これらの先駆的計測は極めて高品質な分子超薄膜の作製技術に依存しており、不均一性が高い試料系では一般的な光電子分光では観測自体が不可能で、他者の追従を見ない高度な計測例として国際的に評価されている。関連する話題は総説をご覧いただきたい[7-10]。

計測のパラダイムシフト

分子材料の電子状態は集合構造に敏感で、その多様で複雑な状況から物性・機能との関連付けは容易ではないことを述べた。無機固体で培われた従来理論の概念を打破し、分子固体に適用可能な学理を構築するためには、新たな視点の導入が必須であろう。ここで分子形状の基準として電子波動関数「オービタル」に注目し、機能の新たな評価指標を斬新に構築する。弱相互作用の表現で登場するvdW力を、波動関数の裾形状の変化として実験的に検出する作業ともいえる。分子固体では周辺環境の弱い電子間相互作用と強い電子—フォノン相互作用により、電子局在性が緩やかに変調されている。この僅かな（しかし分子の特徴づけとその物性にとっては重要な）違いは、従来のような電子のエネルギーと運動量の分散関係（つまり電子構造）の視点のみでは明示できない。電子雲の広がりを起点とする階層的分子形状の視点で検討すべきである。こうした緩く遍歴的な電子は、輸送や変換過程において軽元素で構成された質量の大きな分子特有にフォノン（格子振動と分子振動）の影響を強く受ける。この強い電子—フォノン相互作用は、フォノンエネルギーの広い分布に伴い時空間に大きな階層性を持つためダイナミックな準粒子的描像が不可欠である。つまり機能を司る量子構造体の単位としての「分子の形」は自明ではない。

ごく最近になり、系統的に試料探査できる配列分子システムの構築技術と、次世代型光電子分光装置である光電子運動量顕微鏡(photoelectron momentum microscope: PMM)による電子状態計測法の開発によって、冒頭の2つの命題の解決の道筋がついてきた。装置開発とその応用研究はドイツとオーストリアを中心に進んでおり、気付けば周回遅れの感が否めない。それでも遅ればせながらPMM装置が2020年2月分子科学研究所のUVSOR施設に導入されたことにより、今後は電子状態の全空間俯瞰計測が可能となり、新規研究が加速度的に進むだろう[11]。図4は立ち上げ中の装置の性能評価のために取得したテスト結果である。Au(111)表面上のコロネン分子は整合性の高い単層膜を形成する[12]。金との相互作用は比較的小さ

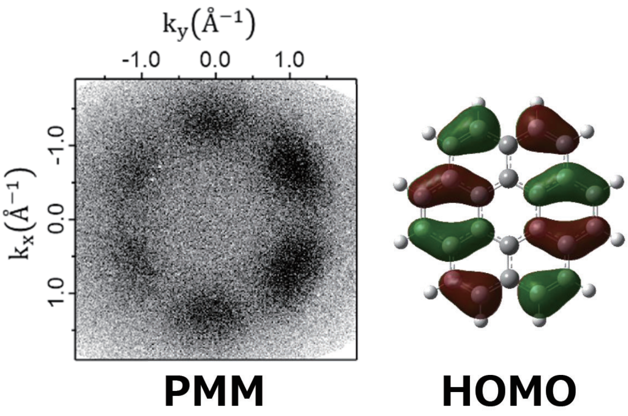


図4 コロネン単層膜の光電子運動量顕微鏡によるHOMO由来の電子運動量マップ。文献[13]と比べてSN比が物足りないが、既存のARPESに比して極めて高効率な運動量分布計測が実現している。Seeing is believingで、犬と猫の顔を見分けられる精度であるが初めて分子軌道（波動関数）の形状を簡単に“見る”方法を実現したといえる。準粒子波動関数の議論など、放射光の波長可変性や偏光特性を活用した新奇計測が始まろうとしている。

く、吸着サイトの不均一性がdeV程度に抑えられているため、気相で観測されてきたものと類似した振電相互作用によるサブバンドが分離して検出される[13]。ブルツブルグ大学のグループがこの系について波数分解光電子顕微鏡装置を用いて前述の角度依存性の実験を検証した[13]。UVSORの装置性能はまだ最適化されておらず、データ質にはまだ改善の余地があるものの、その威力たるや想像に難くない。

おわりに

柔らかな物質系は、高い自由度による電子状態の多様性に期待が集まる。数多の合成グループが生み出した美しい構造体が機能評価を手招いている。弱相互作用による材料群には、人類が未だ想像しえない埋もれた新機能の発掘が期待できる。例えば、太陽光発電は非常に有効な技術として期待されているが、その材料開発競争は熾烈を極める。最近、有機無機ハイブリッド構造のペロブスカイト型化合物が示す特性に注目が集まっている。この物質は「ハイブリッド」ならではの興味深い物性を示す。一般的には、結晶試料の計測では真空中におけるin-situ劈開で清浄な結晶面を得て光電子分光実験を実施するが、ペロブスカイト物質系はまるで「豆腐」のごとく柔らかで、実はこの作業が容易ではない。人間スケールでは感覚がつかみにくく、ロボットアームを用いる真空中の作業は手探りで難しいのである。事実、多くの研究グループがARPES計測に挑戦していたであろうが､これまで成功していなかった理由のひとつと思われる。我々は分子材料で培った長年の経験とノウハウの蓄積があり、2018年以降電子構造評価に成功している[14,15,16]。

前世紀の半導体産業の基盤となったバンドエンジニアリングを引き継ぎ、配列制御分子を活用することで、軌道や電子スピンの真の姿を計測し、無機物の単なる代替ではない分子特有の機能を評価するための技術として、分子オービトロニクスの時代が見えつつある。分子ならではの階層形状の量子概念を元にエンジニアリングが進めば、新たな価値の市場創出に繋げる道筋を示すことも可能だろう。反面、こうした場で述べることは適切ではないかもしれないが、分子材料の電子状態計測は、15～20年前は我が国が世界をリードしていた分野である。基盤技術の開発停滞と研究者の枯渇は重大で、瞬く間に周回遅れとなってしまった。そればかりではなく我が国における材料物性の計測分野の存続の危機感すら感じる。その要因と対策を真摯に検討すべきであると考える。

最後に、これらの着想視点と研究成果は、多くの学生や共同研究者の方々との議論の上に成り立っている。また科研費やその他の競争的資金の支援による実験設備の整備無しでは達しえない。この場を借りてお礼申し上げるとともに、今後の展開にご期待戴きたい。

参考文献

[1] H. Kojima, et. al., *Appl. Phys. Exp.* **8**, 121301 (2015).

[2] H. Zhu et. al., *Science*, **353**, 1409 (2016).

[3] H. Ishii, et. al., *Phys. Rev.* **B 98**, 235422 (2018).

[4] F. Bussolotti, et. al., *Nat. Commun.* **8**, 173 (2017).

[5] S. Machida, et. al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 156401 (2010).

[6] S. Kera et. al., *J. Phys. Chem.* **C 117**, 22428 (2013).

[7] S. Kera and N. Ueno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 2 (2015).

[8] Y. Nakayama, S. Kera, N. Ueno, *J. Mater. Chem.* **C 8**, 9090 (2020).

[9] J-P. Yang, et. al., J. Phys. D: *Appl. Phys*., **50**, 423002 (2017).

[10] S. Kera, H. Yamane, N. Ueno, *Prog. Surf. Sci*. **84**, 135 (2009).

[11] F. Matsui et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 067001 (2020).

[12] H. Yamane and N. Kosugi, *J. Phys. Chem.* **C 122**, 26472 (2018).

[13] M. Graus et. al., *Phys. Rev. Lett*. **117**, 147601 (2016).

[14] J-P. Yang, et. al., *Solar RRL,* **2**, 1800132 (2018).

[15] J-P. Yang, et. al., *Appl. Phys. Exp.* **13**, 011009 (2020).

[16] J-P. Yang, et. al., *Phys. Rev.* **B 102**, 245101 (2020).