

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600004

研究課題名(和文) 基板を介した分子励起過程の2PPE-PEEM観測

研究課題名(英文) 2PPE-PEEM study on substrate mediated molecular excitation

研究代表者

宗像 利明 (MUNAKATA, Toshiaki)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20150873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：グラファイト上のルブレン薄膜からの2光子光電子放出(2PPE)を光電子放射電子顕微鏡(PEEM)で観測した。一層以下のルブレン膜では、励起光4.4 eV付近で明るい島状構造が観測された。他の励起光では、膜は均一に見え、また、一層以上の膜ではどの励起光でも島は観測されなかった。すなわち、一層以下の膜の特定の部分でのみ強い共鳴励起が起こる。島の周辺は、PEEM強度から一層相当の均一な膜である。これらの結果は鏡像準位を介した分子励起を支持し、共鳴の起こる島に裸のグラファイト面とルブレンのナノ集合体が共存していることを示している。

研究成果の概要(英文)：Two-photon photoemission (2PPE) from rubrene films on graphite (HOPG) has been measured with a photoelectron emission microscope (PEEM) as functions of pump photon energy and coverage. The image potential state mediated excitation (J. Phys. Chem. C 2012, 116, 5821) is found to occur at specific areas (denoted as resonance areas) surrounded with areas of the uniform film of one monolayer (ML) coverage. The brightness of the resonance areas for sub-ML coverage shows clear resonance enhancement peaking at the pump photon energies of 4.4 eV. The area vanishes at coverage higher than 1 ML. The intensity profiles show that the resonance area is composed of bare graphite and nm-size clusters or isolated rubrene molecules. The specific area dominates the 2PPE process, exemplifying the significant role of defective areas in photoexcitation processes.

研究分野：表面化学

キーワード：ナノ材料 ルブレン グラファイト 光励起 光電子分光 光電子放射電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜と基板の界面での光励起過程は太陽電池をはじめ有機電子素子の機能性の理解に不可欠な素過程である。吸着分子の非占有準位への電子の光励起は、分子内遷移が主要な経路であるが、基板と分子の相互作用のために、基板からの遷移が大きな寄与をする場合がある。本研究に先立ち、申請者は、2光子光電子(2PPE)分光法を用いて、分子の非占有準位と基板の非占有鏡像準位(IPS)の相互作用が分子の光励起に大きな影響を与えることを見出した(Park, Munakata, J. Phys. Chem. C 116, 5821-5826 (2012))。この場合、分子軌道とIPS波動関数が相互作用するのは空間的に限られた場所であることが予想される。これを確認するには光電子放射電子顕微鏡(PEEM)で可視化することが必要である。

2. 研究の目的

本研究に先立ち、分子軌道と基板電子状態の相互作用で、有機分子の非占有準位への電子励起効率が大幅に増大する現象をグラファイト(HOPG)上のルブレン(5,6,11,12tetraphenyltetracene)薄膜で見出した。これを「基板を介した分子励起」と呼ぶ。この過程を光電子放射電子顕微鏡(PEEM)で可視化することを試みる。すなわち、非占有準位に共鳴/非共鳴条件での2PPE-PEEM画像から分子と基板が相互作用している空間領域を明らかにする。これにより、基板を介した分子励起が起こる機構を解明し、分子励起の効率化の指針を探求する。

3. 研究の方法

有機薄膜に波長可変フェムト秒レーザーを照射し、2段階過程で放出される光電子を空間分解能50nmのPEEMで顕微測定する。HOPGグラファイト上のルブレン薄膜は分子の島を作って成長する。裸のHOPG面と分子単層膜の島が共存する表面では、励起光でIPSと混成した準位への共鳴の条件を選ぶことができる。波長ごとのPEEM像からIPSと分子との相互作用の起こる空間領域を測定する。STMによる原子分解能顕微測定と合わせて基板を介した分子励起の機構を明らかにする。さらに、有機分子と基板の組み合わせを変えて同様な「基板を介した分子励起」が起こる系を探索する。被覆率でIPSのエネルギーを変化させ、分子の非占有準位との相互作用を制御することを試みる。

4. 研究成果

HOPG上のルブレン薄膜の2PPE-PEEM画像を膜厚、励起光波長を変えて測定した。HOPGおよびルブレン一層膜の仕事関数はそれぞれ4.45, 4.38 eVと近いので、仕事関数によるPEEM像のコントラストは現れない。励起光エネルギーを4.20-4.65 eVで変化させると光電子放出効率4桁変動する。PEEM画像を記

録するCCDカメラの感度領域は限られているので、測定条件ごとの画像の明るさと実際の光電子強度とを精度よく校正して結果を解析した。ルブレンの被覆率が一層以下の場合、励起光が4.4 eV付近で明るい島状構造が観測された。他の励起光では、膜は均一に見え、また、一層以上の被覆率ではどの励起光でも島状構造は観測されなかった。2PPE分光では一層以下の膜で、特定の非占有準位(Lnと表記)への非常に強い共鳴励起が4.4 eVの励起光で観測されたが、この共鳴励起が膜の特定の島部分でのみ起こることが明らかとなった。Ln共鳴が起こる島の周りは、PEEM像の明るさから、一層膜である。2PPE分光では裸の基板上のIPSが観測されるが、PEEM像と比較すると、裸の基板は、共鳴の起こる島の中に存在する。強い共鳴は、分子のLn軌道と基板のIPSが混成することで起こることが確認された。並行して行った2PPEの偏光依存性と量子化学計算から、Ln軌道は、ルブレンの4つのフェニル基を囲む空間的に大きく広がった分子軌道(Superatom Molecular Orbital (SAMO))であることが結論された。ルブレンのナノ集合体と基板が共存する場所では、対称性の高いSAMOと2次元自由電子であるIPSが相互作用して強い共鳴を起こす。ナノ構造体からなる島は典型的な欠陥である。欠陥の役割を再現性良く捉えるのは困難な場合が多いが、ここでは、有機薄膜での光励起に欠陥が大きな役割を果たすことを示すことができた。また、ルブレン薄膜のSTM測定から、一層以下の膜では分子はテトラセン骨格を基板に斜めに寝かせて吸着しており、島の端では分子が動きやすいことがわかった。構造が不安定な島の端でLnとIPSの混成が起こっていると思われる。実際、STMによる電子状態分光でLnと思われる非占有準位が観測された。

さらに、比較対象のために、Au(111)面上のルブレン膜の2PPE分光を行った。仕事関数は、Au(11)の5.6eVからルブレン一層膜の4.6eVまで急激に減少する。しかし、ルブレン膜上のIPSは被覆率に寄らず一定であった。すなわち、平均的な仕事関数は被覆率増加で減少するが、裸のAu(111)およびルブレン島の仕事関数は一定であり、Au(111)面のIPSとSAMOが相互作用することはない。一方、1層と2層の中間の被覆率では、一層膜上のIPSと2層目のSAMOが混成して共鳴増強を起こすことが観測された。系が異なると基板とSAMOの相互作用は変化するが、SAMOが薄膜での光励起に様々な影響を与えることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

T. Ueba, R. Terawaki, T. Morikawa, Y. Kitagawa, M. Okumura, T. Yamada, H. S. Kato,

T. Munakata, Diffuse Unoccupied Molecular Orbital of Rubrene Causing Image-Potential Mediated Excitation. *J. Phys. Chem. C*, 117, 20098-20103 (2013) (査読有)
DOI:10.1021/jo407933m

T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato and T. Munakata, Spectroscopic Investigation of Unoccupied States in Nano- and Macroscopic scale: Naphthalene Overlayers on HOPG Studied by Combination of STM and 2PPE *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 1035-1041. (査読有) DOI: 10.102/jp4097875

R. Forker, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, T. Ueba, T. Yamada, H. Kato, T. Munakata, and T. Fritz, The complex polymorphism and thermodynamic behavior of a seemingly simple system: naphthalene on Cu(111), *Langmuir*, 30, 14163-14170 (2014). (査読有)
DOI:10.1021/la503146w

H. S. Kato, Y. Murakami, Y. Kiriyama, R. Saitoh, T. Ueba, T. Yamada, Y. Ie, Y. Aso, and T. Munakata, Decay of the Exciton in Quaterthiophene-Terminated Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111), *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 7400-7407 (査読有) DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02105

T. Yamada, R. Yamamoto, and T. Munakata, Microspot two-photon photoemission spectroscopy for CuPc film on HOPG, *J. Electrochem. Soc.* (in press, 査読有)

宗像利明、有機薄膜の非占有電子状態と 2 光子光電子分光、*分光研究* 63, No.4, 144 (2014). (査読有)

[学会発表] (計 40 件)

H.S. Kato 他、Charge Transport Regulation between the Au Substrate and LUMO in the Functional Self-Assembled Monolayer, The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics, 2013/5/30, Estes Park (アメリカ コロラド州)

T. Yamada 他、Spectroscopic Investigation of Unoccupied States Studied by the Combination of 2PPE and STM, The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics, 2013/5/28, Estes Park (アメリカ コロラド州)

T. Ueba 他、Electronic Structure and Relaxation Dynamics at the Interface between Rubrene and Graphite, The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics(ポスター賞)、2013/5/30, Estes Park (アメリカ コロラド州)

上羽貴大 他、グラファイト基板上ルブレン蒸着膜における電子励起/緩和のダイナミクス、有機デバイス院生研究会第 8 回セミナー、2013/6/19、千葉大学西千葉キャンパス (千葉県)

河北徳明 他、PbPc/HOPG における鏡像準位の分子空間配置への影響、有機デバイス院生研究会第 8 回セミナー、

2013/6/20、千葉大学西千葉キャンパス(千葉県)

村上吉成 他、オリゴチオフエン誘導体単分子膜の 2 光子光電子分光を用いた励起電子の観測、有機デバイス院生研究会第 8 回セミナー、2013/6/20、千葉大学西千葉キャンパス (千葉県)

渡辺 悠 他、室温におけるルブレン/HOPG の STM 観察、有機デバイス院生研究会第 8 回セミナー、2013/6/20、千葉大学西千葉キャンパス (千葉県)

山田剛司 他、時間分解 2 光子光電子分光で観る有機薄膜の電子励起過程、(招待講演)放射光学会第五回若手研究会、2013/9/10、東京大学柏キャンパス (千葉県)

T. Munakata 他、RESONANT 2PPE-PEEM FOR ORGANIC FILMS, 19th International Vacuum Congress, 2013/9/12, Palais des Congrès de Paris (France Paris)

村上吉成 他、オリゴチオフエン誘導体単分子膜の電子励起状態ダイナミクス、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、2013/9/27、京都テルサ (京都府)

渡辺 悠 他、STM によるルブレン/HOPG 膜の構造観察、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、2013/9/25、京都テルサ(京都府)

若山恭平 他、ルブレン/グラファイト界面における共鳴励起の 2PPE-PEEM 観測、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、2013/9/26、京都テルサ (京都府)

河北徳明 他、PbPc/HOPG における鏡像準位の分散と電子散乱、2013 年真空・表面科学合同講演会、2013/11/26、つくば国際会議場 (茨城県)

渡辺 悠 他、グラファイト表面に吸着した分子の配置と基板上に作られる鏡像準位との相関、関西薄膜・表面物理セミナー、2013/11/29、グリーンビレッジ交野(大阪府)

村上吉成 他、オリゴチオフエン誘導体単分子膜の電子励起状態ダイナミクス、表面・界面スペクトロスコープ2013(スチューデント奨励賞)、2013/12/6、東レ総合研修センター (静岡県)

M.Meissner 他、Lead-phthalocyanine on graphite(0001) – structural analysis via low-energy electron diffraction (LEED)、表面・界面スペクトロスコープ2013(スチューデント奨励賞)、2013/12/6、東レ総合研修センター (静岡県)

T. Munakata, Two Photon PhotoEmission Study on Unoccupied Electronic States of Organic Films, 2013 International Workshop on Organic Electronics(招待講演)、2013/12/23, Kyung Hee University (Korea)

宗像利明、基板-分子界面での光遷移と励起電子ダイナミクス、「表面化学の新展開」ワークショップ(招待講演)、2014/3/1、

北海道大学(北海道)

加藤浩之 他、電界中にある分子膜の電子状態観測と分子デバイス設計、第4回分子アーキテクニクス研究会、2014/3/11、東京大学 山上会館(東京都)

- 上羽貴大 他、2光子光電子分光によるルブレノ/グラファイト界面の電子励起過程・緩和ダイナミクス、日本化学会第94春季年会、2014/3/29、名古屋大学 東山キャンパス(愛知県)
- ⑳ 河北徳明 他、顕微2光子光電子分光によるPbPc/HOPGの非占有準位の分散、日本化学会第94春季年会、2014/3/29、名古屋大学 東山キャンパス(愛知県)
- ㉑ 若山恭平 他、ルブレノ/グラファイトの2光子光電子放射電子顕微鏡測定、日本化学会第94春季年会、2014/3/29、名古屋大学 東山キャンパス(愛知県)
- ㉒ 渡辺 悠 他、グラファイト上ルブレノ膜のSTM、2PPE観測による分子配向の考察、日本物理学会第69回年次大会、2014/3/28、東海大学 湘南キャンパス(神奈川県)
- ㉓ T. Munakata 他、Superatom molecular orbital of rubrene causing image state mediated excitation、ASOMEA-VII、2015/6/9、Lund(Sweden)
- ㉔ 村上吉成 他、二光子光電子分光法によるオリゴチオフェン誘導体単分子膜中の電子励起状態と膜構造の観測、第9回有機デバイス院生研究会、2014/6/18、九州大学伊都キャンパス稲盛財団記念館(福岡県)
- ㉕ 上羽貴大 他、ルブレノ薄膜/基板界面における電子励起過程、第9回有機デバイス院生研究会、2014/6/18、九州大学伊都キャンパス稲盛財団記念館(福岡県)
- ㉖ 河北徳明 他、PbPc/HOPGにおける相変化と非占有準位の相関、第9回有機デバイス院生研究会、2014/6/19、九州大学伊都キャンパス稲盛財団記念館(福岡県)
- ㉗ Taka UEBA 他、Electron Dynamics at Rubrene/Graphite Interface Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy、ECOSS 30、2014/9/2、Kervansaray Lara Convention Center(トルコ アンタルヤ)
- ㉘ 村上吉成 他、クアテルチオフェン誘導体単分子膜における距離依存脱励起過程、第8回分子科学討論会2014 東広島、2014/9/22、広島大学 東広島キャンパス(広島県)
- ㉙ 山田剛司 他、フタロシアニン薄膜のナノスケール構造と非占有電子状態、第8回分子科学討論会2014 東広島、2014/9/22、広島大学 東広島キャンパス(広島県)
- ㉚ Takashi Yamada 他、Spectroscopic Investigation of Unoccupied States in Nano- and Macroscopic Scale: A Combined STM

and 2PPE study、ISSS-7、2014/11/6、島根県立産業交流会館(島根県)

- ㉛ Yoshinari Murakami 他、Deexcitation Process in Quaterthiophene Derivative Self-Assembled Monolayers on Gold、ISSS-7、2014/11/4、島根県立産業交流会館(島根県)
- ㉜ 山田剛司 他、フタロシアニン薄膜のナノスケール構造と非占有電子状態、第34回表面科学学術講演会、2014/11/8、島根県立産業交流会館(島根県)
- ㉝ 村上吉成 他、チオフェン誘導体単分子膜中の脱励起過程における金属基板の影響、関西薄膜・表面物理セミナー、2014/11/28、グリーンビレッジ交野(大阪府)
- ㉞ Toshiaki Munakata、2PPE-PEEM for Rubrene Film on HOPG、SpectroNanoscopia Workshop2014(招待講演)、2014/11/27、BlueOne Resort(Korea)
- ㉟ 上羽貴大 他、2光子光電子分光によるグラファイト基板上ルブレノ薄膜の電子励起・緩和ダイナミクス、表面・界面スペクトロスコピー2014、2014/12/5、関西セミナーハウス(京都府)
- ㊱ 西村史也 他、2光子光電子分光によるRubrene/Au(111)の非占有準位の測定、表面・界面スペクトロスコピー2014、2014/12/5、関西セミナーハウス(京都府)
- ㊲ 山田剛司 他、ルブレノ/グラファイト界面における共鳴励起と局所電子状態、日本物理学会第70回年次大会、2015/3/22、早稲田大学 早稲田キャンパス(東京都)
- ㊳ 宗像利明、有機薄膜での電子励起と緩和過程、日本物理学会第70回年次大会(招待講演)、2015/3/22、早稲田大学 早稲田キャンパス(東京都)
- ㊴ 西村史也 他、2光子光電子分光によるRubrene/Au(111)の非占有準位の測定、日本化学会第95春季年会、2015/3/26、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：

発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ch.wani.osaka-u.ac.jp/lab/munakata/index-jp.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宗像 利明 (MUNAKATA Toshiaki)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：20150873

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：