

平成 22 年 12 月 15 日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005 ～ 2009
 課題番号：17069012

研究課題名（和文） 分子-電極コンタクト系の顕微 2 光子光電子分光

研究課題名（英文） Two-Photon Photoemission Microspectroscopy for Molecule-Electrode Contact System

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

研究成果の概要（和文）：

ナノリンク分子の電荷伝達機構を解明するために、表面での占有・非占有準位を測定した。その結果、電子励起状態での吸着分子の核波束のフェムト秒での動きをとらえることができた。また、電子励起過程では基板の連続的電子状態との多体相互作用が重要であることを明らかにした。さらに、分光測定と走査トンネル顕微鏡による原子分解画像とを 1 対 1 対応させ、分子の吸着構造と電子状態の相関を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have investigated the occupied and unoccupied levels for nano-link molecules. The nuclear motion of molecule in the excited electronic state is detected as the change of the vibronic structure. The pump-photon energy dependence of the two-photon photoemission spectrum revealed that the photoexcitation process cannot be interpreted by a simple energy level scheme, and point to further understanding of excitation process. By comparative experiments on spectroscopy and atomic level microscopy, correlation between the structure of molecular assembly and electronic structure is clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	26,300,000	0	26,300,000
2006 年度	25,000,000	0	25,000,000
2007 年度	25,100,000	0	25,100,000
2008 年度	24,700,000	0	24,700,000
2009 年度	11,200,000	0	11,200,000
総計	112,300,000	0	112,300,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：光電子分光、顕微光電子分光、電子ダイナミクス、有機薄膜、吸着、フェムト秒レーザー

1. 研究開始当初の背景

電極と吸着分子との電荷伝達では、空孔は分子の最高占有準位、電子は分子の最低非占有準位が伝達経路になると言われることが多い。しかしながら電極と分子とが結合すると、化学結合を反映した新たな占有・非占有準位

がフェルミ準位近傍に生成し、また、分子固有の準位のエネルギー・波動関数の広がりも大きく変化する。これら化学結合の影響を強く受けた準位が電極と分子との間での電荷伝達特性を決定する。しかし、吸着結合に由来する準位は十分な分光測定が行われてお

らず、特に非占有準位に関する情報は非常に少ない。電荷伝達機構を解明するには、吸着分子の非占有準位の測定が不可欠である。また、吸着分子の電子状態は、分子の空間的配置などにも強い影響を受ける。特に非占有準位は、分子の環境に大きな影響を受けることから、吸着構造と電子状態の相関を明らかにすることが重要である。

2. 研究の目的

吸着分子の非占有準位の分光測定と励起された電子の時間分解測定から、電極-分子間での電荷の動的過程を明らかにする。

3. 研究の方法

フェムト秒レーザーで電子を非占有準位に励起し、もうひとつのフェムト秒光で励起電子を光電子放出させる2光子光電子(2PPE)分光法で非占有準位の分光測定を行う。励起光と検出光に時間差をつけることで、励起電子の時間的振る舞いを追跡する。この際、吸着分子が孤立している場合と分子集合体を作っている場合では、電子状態は大きく変化する。このため、吸着分子層の均一な場所を選んで測定を行うことが再現性の良い測定には不可欠である。ここでは、光をサブミクロンに集光して顕微測定を行う。また、サブミクロンの領域内でも分子配置はまちまちである。そこで、原子分解能での顕微測定と分光測定を対応させ、空間的構造と電子状態の相関を明らかにする。

4. 研究成果

顕微2光子光電子分光法を発展させるために、角度分解電子エネルギー分析器などの設備を導入し、基板上に吸着した有機分子の非占有準位の精密測定を可能にした。顕微測定で膜の不均一性の影響を除いたことにより高分解能2光子光電子分光が可能となった。図1にグラファイト(HOPG)上の鉛フタロシア

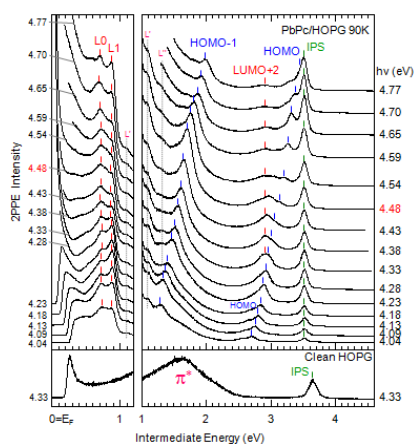


図1 PbPc/HOPGの2光子光電子スペクトル

ニン(PbPc)一層膜の2光子光電子スペクトルを示す。分子由来の占有準位(HOMO-1, HOMO)、非占有準位(L0, L1, LUMO+2)およびHOPG上の鏡像準位と膜上の鏡像準位(IPS)が観測された。フェルミ準位近傍の占有・非占有準位がすべて観測されたが、そのような例は非常に少ない。また、励起波長によってスペクトル形状が変化しているのは共鳴励起のためである。共鳴付近での線形を詳細に検討することで、吸着分子の光励起過程を知ることができた。図2にはスペクトルの一部を拡大して示す。1光子での光電子スペクトル(1PPE)でHOMOピークの裾にある肩は、

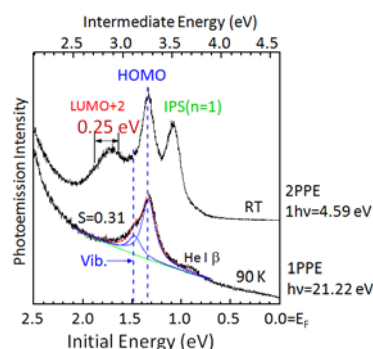


図2. HOMO 振動構造(Vib)の1光子(1PPE)と2光子(2PPE)による差異

イオンの振動構造であり、その強度は基底状態分子と正分子イオンのフランク・コンドン因子ではほぼ決まっている。一方、2PPEでは、振動構造が非常に小さくなっている。このように振動励起が小さくなる現象は、HOMOからLUMO+2への共鳴励起よりも励起光エネルギーがわずかに大きい時にだけ観測された。この結果は、LUMO+2由来の電子励起状態で分子が変形したためである。界面での電荷伝達では、分子振動が重要な役割を果たすと理論的に考えられているが、電子励起状態での核波束のフェムト秒での動きをとらえることができた。また、図1に見られるピークのうち、3つについて強度と幅の励起波長依存性を図3に示す。励起光エネルギーがHOMOからLUMO+2への共鳴を超えると、HOMOピークは強度を失い、LUMO+2が大きく表れる。これは、基板の電子状態を含んだFano共鳴の可能性もある。また、LUMO+2由来のピークの幅が広がる現象は、光励起で生成した空孔が散乱を受けるためと考えられる。いずれも表面での光励起過程が単純なエネルギー準位の考え方だけでは理解できず、基板の連続的電子状態との多体相互作用が重要であることを示している。いずれも、高分解能スペクトルを再現性良く測定できたことで初めて明らかになった結果である。

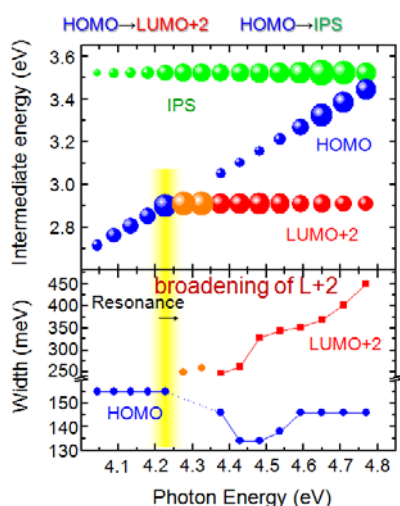


図3 各ピークの強度（上）と幅（下）

また、図1でHOPGの・*と記したピークは、グラファイトの非占有・バンドによるものであるが、面平行方向の電子運動量が保存しない光学遷移が振電相互作用によって誘起されるために面垂直方向の光電子として観測されることが明らかとなった。さらに、この・*バンドは分子由来のHOMO-1からの光電子放出を共鳴増強している。分子の波動関数と基板波動関数の重なりを示している。

さらに、分子の吸着構造と電子状態の相関を明らかにするために、低温STMを導入した。図4にCu(111)上に吸着したナフタレンのSTM像を示す。孤立分子では、分子は暗く

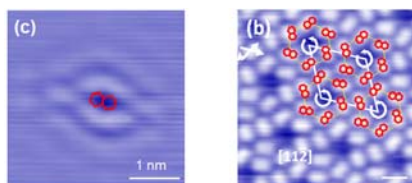


図4 Cu(111)面上のナフタレンのSTM像。孤立分子（左）および1層膜（右）

観測され、その周りに波状の構造が広がっている。吸着による基板電子状態の変化が波状に観測された。分子が集まり膜を作ると、基板電子状態を介した相互作用で分子はキラルな規則配列構造を形成した。また、電子状態も変化し、分子像の輝度が反転した。この電子状態の変化は、2PPEスペクトルでも確認できた。分光測定と走査トンネル顕微鏡による原子分解画像とを1対1対応させることにより、分子の空間構造と電子状態の相関を明らかにすることができた。

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18件）

- ① T. Yamada, M. Shibuta, Y. Ami, Y. Takano, A. Nonaka, K. Miyakubo, and T. Munakata, Novel growth of naphthalene overlayer on Cu(111) studied by STM, LEED, and 2PPE. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 13334–13339 (査読有)
- ② M. Shibuta, K. Yamamoto, K. Miyakubo, T. Yamada, and T. Munakata, Resonant effects on two-photon photoemission spectroscopy: Line widths and intensities of occupied and unoccupied features for lead phthalocyanine films on graphite. *Phys. Rev. B* 81, 115426(1–8) (2010). (査読有)
- ③ M. Shibuta, K. Yamamoto, K. Miyakubo, T. Yamada, and T. Munakata, Vibrationally resolved two-photon photoemission spectroscopy for lead phthalocyanine (PbPc) film on graphite. *Phys. Rev. B* 80, 113310(1–4) (2009). (査読有)
- ④ I. Yamamoto, N. Matsuura, M. Mikamori, R. Yamamoto, T. Yamada, K. Miyakubo, N. Ueno, T. Munakata, Imaging of electronic structure of lead phthalocyanine films studied by combined use of PPEM and Micro-UPS. *Surf. Sci.*, 602, 2232–2237 (2008). (査読有)
- ⑤ I. Yamamoto, M. Mikamori, R. Yamamoto, T. Yamada, K. Miyakubo, N. Ueno, and T. Munakata, Resonant two-photon photoemission study on electronically excited states at the lead phthalocyanine/graphite interface. *Phys. Rev. B*, 77, 115404(1–6) (2008) (査読有)
- ⑥ 宗像利明、有機薄膜のマイクロビーム顕微光電子分光, *真空* 51, No6. 351–356 (2008). (査読有)
- ⑦ T. Sugiyama, T. Sasaki, S. Kera, N. Ueno and T. Munakata, Photoemission microspectroscopy and imaging of bilayer islands formed in monolayer titanyl phthalocyanine films. *Chem. Phys. Lett.*, 449 (2007) 319–322 (査読有)
- ⑧ Y. Sonoda and T. Munakata, Occupied and unoccupied electronic states of benzene adsorbed Cu(110) surface. *Chem. Phys. Lett.*, 445, 198–202 (2007). (査読有)
- ⑨ T. Sugiyama, T. Sasaki, S. Kera, N. Ueno, and T. Munakata, Intermolecular and inter-layer interactions in copper phthalocyanine films as measured with microspot photoemission spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 202116 (2006). (査読有)
- ⑩ 宗像利明・杉山武晴, レーザーによるマイクロビーム顕微光電子分光, 表面科学

[学会発表] (計 97 件)

- ① T. Munakata, M. Shibuta, K. Yamamoto, K. Miyakubo, and T. Yamada, *Vibrationally Resolved Two-Photon Photoemission for PbPc Films*. ESPMI-V, Chiba, Japan, Jan. 25-28, 2010 (Invited)
- ② T. Yamada, M. Shibuta, Y. Ami, Y. Takano, K. Miyakubo, T. Munakata, *Novel Overlayer Growth of Naphthalene on Cu(111) Studied by STM, LEED and 2PPE*, ECOS-26, Parma, Italy, Aug. 30th-Sep. 4th, 2009
- ③ T. Munakata, *Unoccupied electronic states of organic films measured with microspot two-photon photoemission*. CORPES09, Zurich, July 19th-24th, 2009 (Invited)
- ④ 宗像利明 吸着分子の電子励起状態ダイナミクス, 物性研短期研究会「新励起源による表面界面ダイナミクス研究の展望」 柏 2009年6月19日(招待)
- ⑤ T. Munakata, *Unoccupied Electronic States of Organic Films Measured by Two-Photon Photoemission Microspectroscopy*. The 4th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-IV) Oct. 8-12, 2008 Chiba, Japan (Invited)
- ⑥ M. Shibuta, R. Yamamoto, T. Yamada, K. Miyakubo, T. Munakata, *Unoccupied electronic states at the lead phthalocyanine (PbPc)/ graphite interface measured with two-photon photoemission microspectroscopy*. 6th conference on Ultrafast Surface Dynamics, Kloster Banz, (Germany), 20-25 July 2008
- ⑦ T. Munakata, *Photoemission micro-spectroscopy and scanning microscopy for organic films*. 2007 MRS Fall Meeting, Nov., 29 Boston, USA (Invited)
- ⑧ M. Shibuta, T. Murakami, T. Yamada, K. Miyakubo, T. Munakata, *Comparative 2PPE study of naphthalene adsorption on Cu(111) and HOPG*, 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV VX), Berlin, Germany, July 2007
- ⑨ 宗像利明 顕微 2 光子光電子分光 —吸着分子電子状態の空間的不均一性— 応用物理学会シンポジウム 薄膜・表面物理分科会企画「ここまでわかる—表面分析技術の極限化」2006年8月29日 大津市 立命館大学 (招待)
- ⑩ T. Munakata, T. Sugiyama, Y. Sonoda, *One- and two-photon photoemission micro-spectroscopy for organic films*. SPIE Conference Optics & Photonics

“Physical Chemistry of Interfaces and nanomaterials V”, San Diego, California, USA, 13-17 Aug. 2006 (Invited, 16 Aug.)

- ⑪ T. Munakata and T. Sugiyama, *Photoemission Micro-Spectroscopy for Organic Films*, 5th Ultrafast Surface Dynamics (USD-5) and 46th IUUSTA Workshop, 21-25 May 2006, Abashiri (Invited)

[図書] (計 2 件)

宗像利明、2光子光電子分光、表面物性工学ハンドブック第2版 第4章4節(p220-223)、小間 他編 2007年1月

[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 TOSHIKI)
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

宮久保 圭祐 (MIYAKUBO KEISUKE)
大阪大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号：70263340
山田 剛司 (YAMADA TAKASHI)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：90432468

(3) 連携研究者

()

研究者番号：