

平成 23年 5月 12日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750011

研究課題名(和文)

2光子光電子分光法による一次元溶媒和電子のダイナミクスに関する研究

研究課題名(英文)

Electron Solvation Dynamics in One-Dimensional Superstructures Investigated by Two-Photon Photoemission Spectroscopy

研究代表者 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

研究成果の概要(和文)：

本研究は固体表面上に極性分子による規則構造を構築し、電子状態をフェムト秒時間スケールで追跡することにより励起電子が緩和(溶媒和)していく機構を明らかにすることを目指した。吸着構造については通常のSTM観察に加え、トンネル分光の一種である z - V 計測(電圧-距離計測)を行った。ナフタレン吸着系では特定の吸着超構造に由来する非占有準位や鏡像準位を検出し、2PPEで計測した準位と良い一致が見られた。電子状態と吸着構造との相関を解明できる新たな手がかりとなると考えている。

研究成果の概要(英文)：

The aim of research is to build up periodic superstructures made of polarized medium on surfaces, and to investigate the electron solvation dynamics in femtosecond time scale. The second aim is to observe the superstructures from atomic and molecular point of view. In addition to microscopy, scanning probe spectroscopy is applied to measure the electronic states of superstructures. In distance-voltage measurements on naphthalene thin film formed on HOPG substrate, some unoccupied levels and image potential states are observed for specific superstructures. These trends are completely in agreement with that of detected by 2PPE and we can discuss the correlation between macro and nano scale for microscopic / spectroscopic measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：固体表面、走査トンネル顕微鏡、2光子光電子分光、溶媒和

1. 研究開始当初の背景

近年、表面分析手法における測定精度が向上しており、かつ理論研究との二人三脚も軌道に乗りつつある。このため、電子状態・振動状態・構造といった静的な情報に関する理解は相当進んできているといえる。一方、表面化学反応や触媒作用、今回の研究テーマで採り上げた励起電子の溶媒和現象といった機能の解明については、動的な情報が必要となり、今までに蓄積してきた理解に立脚した新たな取り組みが必要とされる。

表面科学分野における電子溶媒和現象の先行研究例は米国のカリフォルニア大学の C. B. Harris らの研究グループによる。Harris らは Ag(111) 表面上に吸着したヘプタン二次元薄膜の溶媒和電子ダイナミクスを 2PPE によって捉えることに成功した。また、ドイツの M. Wolf らの研究グループでは Cu(111) 表面に吸着した水分子が作る二次元薄膜や、小クラスターの溶媒和電子ダイナミクスについて同様に 2PPE によって議論を行っている。一方、現在までに一次元構造を含めた特定の超構造を有する分子吸着系の溶媒和電子ダイナミクスについての研究例はほとんど存在しなかった。

本研究では固体表面上に極性分子による規則構造を構築し、その構造を原子・分子レベルで明らかにすると同時に、電子状態をフェムト秒時間スケールで追跡する。励起電子が緩和(溶媒和)していく機構を構造についての情報とともに明らかにすることを目指した。

2. 研究の目的

極性を有する分子近傍に電子が存在するとき、系の自由エネルギーが最小になるように分子が配向や位置を変える現象(溶媒和)が起こる。本課題ではその際の励起電子ダイナミクスを時間分解光電子分光法と走査トンネル電子顕微鏡・トンネル分光法(STM/STS)により、フェムト秒時間スケールおよびナノメートル空間スケールにおいて理解することを目指した。励起電子の溶媒和機構は生体分子内では特に重要な反応であるため、表面科学以外の分野では非常に多くの実験が行われている。この場合、研究対象が液体や固体となるため、対象分子周辺の環境が溶媒和に及ぼす影響が少なからず存在し、真の意味において原子・分子レベルで励起電子の溶媒和現象を捉えたと判断することは難しい。また、気相や液相においては励起電子の溶媒和現象や電気伝導が起こりやすい特定の結晶方位を決定することは基本的に不可能である。一方で、よく規定された

固体表面においては、極性分子の吸着構造と配向とを再現性良く制御できるため、励起電子の微視的振舞いを研究する対象としては適している。本研究では固体表面上に極性分子による一次元構造を作成し、その溶媒和電子ダイナミクスを解明することを目指した。

3. 研究の方法

励起電子ダイナミクスを時間分解 2 光子光電子分光法(2PPE)で、ナノスケールにおける吸着構造と電子状態は走査トンネル電子顕微鏡・トンネル分光法(STM/STS)を用いて明らかにした。

4. 研究成果

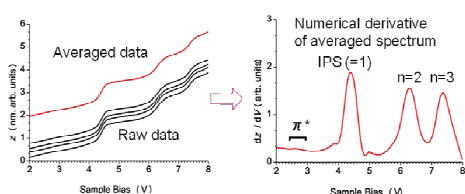
(1) 時間分解 2 光子光電子分光実験のための光学系の設計とレーザーパルス圧縮フェムト秒時間スケールでの電子状態計測を目指し、研究初年度より、時間分解 2PPE の測定系を整備した。従来より繰り返し周波数 80MHz、パルス幅 100fs の Ti:Sa レーザーを光源として用いていたが、時間分解分光を実現するために光源レーザーを改造し、プリズム対を用いてパルス圧縮を行うことで 40fs までのパルス圧縮を実現した。また、時間分解 2PPE 測定に用いる遅延光路の新規設計とそれを利用した光学系の構築を行った。

(2) STM 実験の開始と、STS、 z -V 測定のための制御・測定系の立ち上げ

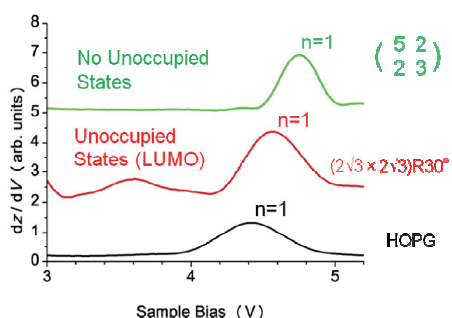
ナノメートル空間スケールでの STM 計測、電子状態計測を目指し、測定系を立ち上げた。具体的には測定系に低ノイズ仕様のプリアンプを新規に組み入れ、STM・STM 分光のデータの質を向上させた。

(3) 電子状態が既知であるフタロシアニン吸着系の非占有準位について時間分解 2PPE 分光を行い、非占有準位が有意の寿命をもって緩和していく様子を確かめることが出来た。また吸着構造については通常 STM 観察に加え、トンネル分光の一種である z -V 計測(電圧-距離計測)を行った。この手法ではフィードバックを加えたままトンネル電流を抑えて計測できるため、有機分子吸着系では非破壊かつ高バイアス領域まで安定に電圧掃印できる利点がある。ナフタレン吸着系では特定の吸着超構造に由来する非占有準位や鏡像準位を検出することができ、2PPE で計測した準位と良い一致が見られた。これは電子状態と吸着構造との相関を解明できる手がかりとなると考えている(下図)。

STM z-V spectroscopy



z-V for HOPG



また、研究最終年度後期にはフリッツハーバー研究所(ドイツ・ベルリン)に派遣研究員として滞在する機会を得たため、共同研究を行うことが出来た。具体的には Cu(110) 表面上に吸着した、1 次元吸着構造について溶媒和電子の電子準位を計測し、励起電子の寿命を計測するとともに電子ダイナミクスについて議論をおこなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件) 全て査読有り

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* 114, 13334 (2010).

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 (2010).

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 (2009).

④ I. Yamamoto, N. Matsuura, K. Miyakubo, T. Yamada, T. Munakata
High precision sample stage for photoemission

microscopy of organic films. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 174, 131 (2009)

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 (2008).

⑥ 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 PEEM and Micro-UPS. *Surf. Sci.*, 602, 2232-2237 (2008).

〔学会発表〕(計 59 件)

① 山田剛司, 磯部美緒, 高野康弘, 渋谷昌弘, 宗像利明
固体表面上に吸着したナフタレン分子の構造と電子状態
関西薄膜表面物理セミナー、交野市
2010/11/27

② T. Yamada, M. Shibuta, Y. Ami, Y. Takano, K. Miyakubo and T. Munakata
Correlation Between Geometric and Electronic Structures of Naphthalene on Cu(111)
The 7th Conference on Ultrafast Surface Dynamics(USD7) Pula(Croatia) 2010/8/23

③ 山田剛司, 渋谷昌弘, 阿弥曜平, 高野康弘, 宮久保圭祐, 宗像利明
Cu(111)表面における吸着ナフタレン分子の構造と電子状態の相関
日本物理学会2010年次大会 岡山大学
2010/3/22

④ 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
26th European Conference on Surface Science (ECOSS-26) Parma, Italy 2009/8/31

〔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 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