



Title	Dynamics of Electronically Excited States of Lead Phthalocyanine Thin Films Studied with Two-Photon Photoemission Spectroscopy
Author(s)	澁田, 昌弘
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1272
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【39】

氏 名 しぶ た まき 弘
博士の専攻分野の名称 博士(理学)
学位記番号 第 23569 号
学位授与年月日 平成22年3月23日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
理学研究科化学専攻
学位論文名 Dynamics of Electronically Excited States of Lead Phthalocyanine Thin
Films Studied with Two-Photon Photoemission Spectroscopy
(2光子光電子分光法による鉛フタロシアニン薄膜の電子励起状態ダイナ
ミクス)
論文審査委員 (主査)
教授 宗像 利明
(副査)
教授 笠井 俊夫 教授 中澤 康浩

論文内容の要旨

表面における化学反応性や、有機デバイスの機能性発現機構の解明には、基板と吸着分子第1層との間の電荷伝達機構の理解が不可欠である。しかし、吸着界面で電子の通り道となる非占有準位の測定例は少なく、電子励起のダイナミクスには未解明な部分が多い。本研究では、2光子光電子(2PPE)分光法を用いて、HOPGグラファイト基板上に作製した鉛フタロシアニン(PbPc)分子1層膜の非占有準位の観測を行った。2PPE分光では、1つ目の光によって試料表面の電子を非占有準位に励起し、2つ目の光で放出された光電子を検出する。これまで、分子の最高被占有軌道(HOMO)、HOMO-1、最低非占有軌道(LUMO)、LUMO+1、LUMO+2に由来するエネルギー準位と、表面の鏡像電荷に起因する非占有準位(IPS)を高分解能で捉え、フェルミ準位近傍のすべての電子状態を明らかにした。また、光のエネルギーを少しずつ変えて2PPEを測定し、占有・非占有準位間の共鳴励起過程を詳細に解析した。その結果、以下の(1)、(2)の点について明らかにした。

(1) 電子励起状態での分子の振電相互作用

表面-有機分子コンタクト系での電子の移動は電子励起過程での分子の変形が重要であることが知られているが、吸着系では励起された電子の基板への散逸が非常に速く、観測することが通常困難である。今回、通常の光電子分光(1PPE)と同様の終状態におけるHOMOの振動準位を2PPEで観測した。2PPEではHOMOからLUMO+2への共鳴励起が起こる光のエネルギーにおいて、振動準位の相対強度が変化することを捉えた。このことは、分子の中間励起状態において核が安定状態に向かって変形していることを示しており、短寿命な励起状態($<30\text{ fs}$ ($\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$))における、数フェムト秒での核の波束としての動きを2PPEスペクトル形状の変化として捉えることができた。

(2) 2PPEにおける共鳴励起過程の観測

2PPEでは、系や光のエネルギーによって、準位が観測されたり、されなかつたりする現象が以前より知られており、この現象には電子励起のダイナミクスが深く関わっている。光が占有・非占有準位間のエネルギー差の時に共鳴する過程の解析は、上記の問題点の解決のみならず、2PPEが非占有準位の測定法として広く普及するために不可欠である。今回の系ではHOMO→LUMO+2、HOMO→IPSの共鳴励起を明瞭に捉えた。共鳴エネルギー前後での各ピークの強度や線幅から、中間励起状態の寿命内での空孔散乱の影響を捉えるとともに、これまでの理論で未解決な点を明らかにした。

HOMO-1はグラファイトの π バンドとの共鳴が起こる光のエネルギーで強度が増加した。さらにLUMO及びLUMO+1に由来するピーク強度の励起エネルギー依存性は、HOMO-1よりも深い占有準位からの共鳴励起を考えることで説明できた。1PPEでは、HOMO-1やそれより深い占有準位は多くのピークが重なり合ったプロードな構造として検出されているが、2PPE分光では共鳴を捉えることで、非占有準位だけでなく、占有準位についても詳細な情報を与えることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

渋田昌弘は、博士論文において、下記の成果を報告した。

表面における化学反応性や、有機デバイスの機能性発現機構の解明には、基板と吸着分子第1層との間の電荷伝達機構の理解が不可欠である。しかし、吸着界面で電子の通り道となる非占有準位の測定例は少なく、電子励起のダイナミクスには未解明な部分が多い。本研究では、2光子光電子(2PPE)分光法を用いて、HOPGグラファイト基板上に作製した鉛フタロシアニン(PbPc)分子1層膜の非占有準位の観測を行った。分子の最高被占有軌道(HOMO)、HOMO-1、最低非占有軌道(LUMO)、LUMO+1、LUMO+2に由来するエネルギー準位と、表面の鏡像電荷に起因する非占有準位(IPS)を高分解能で捉え、フェルミ準位近傍のすべての電子状態を明らかにした。また、共鳴励起過程を詳細に解析し、以下の(1)、(2)

を明らかにした。

(1) 電子励起状態での分子の振電相互作用

基板と有機分子の間での電子の移動では電子励起と分子振動の相互作用が重要であることが知られているが、吸着系では励起された電子の基板への散逸が非常に速く、振動を観測することが通常困難である。今回、終状態におけるHOMOの振動準位を2PPEで観測した。2PPEではHOMOからLUMO+2への共鳴励起が起こる光のエネルギーにおいて、振動励起が変化することを捉えた。このことは、短寿命($<30\text{ fs}$)な励起状態における、数フェムト秒(10^{-15} s)での核の波束としての動きを示している。

(2) 2PPEにおける共鳴励起過程の観測

2PPEでは、系や光のエネルギーによって、準位が観測されたり、されなかつたりする現象が知られており、この現象には電子励起のダイナミクスが深く関わっている。この問題点の解決は、2PPEが非占有準位の測定法として発展させるためにも不可欠である。今回、HOMO→LUMO+2、HOMO→IPSの共鳴励起近傍でのスペクトル形状を精査した。その結果、共鳴エネルギー前後での各ピークの強度や線幅から、中間励起状態の寿命内での空孔散乱の影響を捉えるとともに、これまでの理論で未解決な点を明らかにした。また、HOMO-1はグラファイトの π バンドとの共鳴が起こる光のエネルギーで強度が増加した。さらにLUMO及びLUMO+1に由来するピーク強度の励起エネルギー依存性は、HOMO-1よりも深い占有準位からの共鳴励起を考えることで説明できた。1光子光電子分光ではHOMO-1やそれより深い占有準位は明瞭なピークを与えないことが多いが、2PPE分光では、共鳴を捉えることで占有準位についても詳細な情報を与えることを明らかにした。

この成果は対象とした特定の系に限らず、表面電子励起状態に一般性のある概念を導入している。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。