OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	2光子光電子分光によるルブレン／グラファイト界面の電子励起・緩和ダイナミクス
Author(s)	上羽, 貴大
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52287
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　上羽貴大　）	
論文題名	2光子光電子分光によるルブレン／グラファイト界面の電子励起・緩和ダイナミクス

論文内容の要旨

有機分子が基板に吸着すると，分子と基板との間の相互作用によって，界面特有の電子状態が形成される．この電子状態によって，気相や分子固体とは異なる新たな光励起過程やダイナミクスが発現することが明らかになってきており，原理解明に向けて精力的な研究が行われている．

有機−基板界面における光励起や，電子ダイナミクスを解明するためには，まず光励起，電子ダイナミクスに関与するフェルミ準位近傍の電子状態を特定しなければならない．しかしながら非占有電子状態に関する情報は，占有電子状態に比較すると非常に少ない．

そこで本研究は，有機− 基板界面のモデル系としてグラファイト基板上ルブレン薄膜を選び，その界面の非占有電子状態を明らかにし，光励起過程と電子ダイナミクスを解明することを目的として，2光子光電子(2PPE)分光による研究を行った．

（第3章）グラファイト基板上ルブレン薄膜のこれまでの研究では，グラファイト表面上に存在する非占有の表面準位である鏡像準位(IPS)とルブレンの相互作用によって，IPSを介した基板から分子への電子励起経路が存在することが明らかにされていた．本研究では，量子化学計算と実験との比較を行い，フラーレンの超原子分子軌道(SAMO)に似た，節の極端に少ない，非占有軌道がルブレンにも存在し，このSAMO様軌道がIPSとの相互作用を可能にしていることを明らかにした．

（第4章）ルブレンの最低非占有分子軌道(LUMO)の電子励起過程と電子緩和ダイナミクスを調べた．吸着分子第1層では，分子− 基板相互作用が分子励起に強く影響していることがわかった．そして，LUMOに励起された電子は，吸着分子第3層程度までは基板へのトンネル効果により，第3層以上では膜内での電子− 正孔再結合により，緩和していることを示した．さらに，LUMOに励起された電子の緩和ダイナミクスは，励起光の光子エネルギーによって変化する．これはLUMOへの電子励起の際に占有軌道に生じた正孔が緩和ダイナミクスに影響することを強く示唆する．

（第5章）有機薄膜の電子状態には薄膜構造が影響するため，薄膜構造の決定が重要である．2PPEスペクトルの蒸着量依存性から，ルブレン薄膜の成長過程について考察した．グラファイト基板上第1層では、ルブレンのテトラセン骨格長軸が表面にほぼ平行になるように並び、膜厚が大きくなるにつれて長軸は表面垂直方向に近づく薄膜成長が推測される。

（第6章）ルブレン単結晶の2PPE測定を行い，非占有準位の特定と，その偏光依存性を議論した．2PPEスペクトルには非占有準位に由来する複数のピークが観測され，計算との比較よりその帰属を特定した．これらのピーク強度は，結晶軸方向と偏光によって変化する．この現象は，結晶構造と遷移双極子モーメントを考慮することで説明できる．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　上羽　貴大　）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者		
主 査	教授	宗像利明
副 査	教授	奥村光隆
副 査	教授	小林　光

論文審査の結果の要旨

博士論文の概要は以下の通りである。

有機分子が基板に吸着すると，分子と基板との間の相互作用によって，界面特有の電子状態が形成される．この電子状態によって，気相や分子固体とは異なる新たな光励起過程やダイナミクスが発現することが明らかになってきており，原理解明に向けて精力的な研究が行われている．

有機–基板界面における光励起や，電子ダイナミクスを解明するためには，まず光励起，電子ダイナミクスに関与するフェルミ準位近傍の電子状態を特定しなければならない．しかしながら非占有電子状態に関する情報は，占有電子状態に比較すると非常に少ない．そこで本研究は，有機–基板界面のモデル系としてグラファイト基板上ルブレン薄膜を選び，その界面の非占有電子状態を明らかにし，光励起過程と電子ダイナミクスを解明することを目的として，2 光子光電子(2PPE)分光による研究を行った．

グラファイト基板上ルブレン薄膜のこれまでの研究では，グラファイト表面上に存在する非占有の表面準位である鏡像準位(IPS)とルブレンの相互作用によって，IPS を介した基板から分子への電子励起経路が存在することが明らかにされていた．本研究では，量子化学計算と実験との比較を行い，フラーレンの超原子分子軌道(SAMO)に似た，節の極端に少ない，非占有軌道がルブレンにも存在し，この SAMO 様軌道が IPS との相互作用を可能にしていることを明らかにした．

ルブレンの最低非占有分子軌道(LUMO)の電子励起過程と電子緩和ダイナミクスを調べた．吸着分子第 1 層では，分子–基板相互作用が分子励起に強く影響していることがわかった．そして，LUMO に励起された電子は，吸着分子第 3 層程度までは基板へのトンネル効果により，第 3 層以上では膜内での電子–正孔再結合により，緩和していることを示した．さらに，LUMO に励起された電子の緩和ダイナミクスは，励起光の光子エネルギーによって変化する．これは LUMO への電子励起の際に占有軌道に生じた正孔が緩和ダイナミクスに影響することを強く示唆する．

有機薄膜の電子状態には薄膜構造が影響するため，薄膜構造の決定が重要である．2PPE スペクトルの蒸着量依存性から，ルブレン薄膜の成長過程について考察した．グラファイト基板上第 1 層では、ルブレンのテトラセン骨格長軸が表面にほぼ平行になるように並び、膜厚が大きくなるにつれて長軸は表面垂直方向に近づく薄膜成長が推測される。

ルブレン単結晶の 2PPE 測定を行い，非占有準位の特定と，その偏光依存性を議論した．2PPE スペクトルには非占有準位に由来する複数のピークが観測され，計算との比較よりその帰属を特定した．これらのピーク強度は，結晶軸方向と偏光によって変化する．この現象は，結晶構造と遷移双極子モーメントから説明できる．

以上のように有機薄膜電子状態に関して有意義で新たな知見を得た。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。