

## 2P-058

### ルブレンにおける空間的広がり大きい原子軌道様の非占有準位

(阪大院・理) 森川高典、上羽貴大、寺脇理恵、北河康隆、奥村光隆、加藤浩之、山田剛司、宗像利明

The Spatially-Spread and Atomic-like Unoccupied Molecular Orbital of Rubrene  
(Osaka Univ.) Morikawa Takanori, Ueba Takahiro, Terawaki Rie, Kitagawa Yasutaka,  
Okumura Mitsutaka, Kato Hiroyuki, Yamada Takashi, Munakata Toshiaki

【序】近年、有機半導体を用いたデバイスが盛んに研究されており、薄膜と基板界面での電子状態への注目が高まっている。そこで我々は、HOPG 基板上に蒸着したルブレン薄膜に対して 2 光子光電子(2PPE)分光法による測定を行ったところ、分子の非占有準位と基板の鏡像準位(IPS)がきわめて強く相互作用をしていることが明らかになった[1]。IPS は表面平行方向に非局在化した準位であるため対称性が高く、同じく対称性の高い軌道と相互作用することが考えられる。しかし、通常高いエネルギーにある非占有分子軌道は節が多く、IPS と相互作用することは期待できない。そこで、量子化学計算と実験結果を組み合わせて、ルブレンのどのような軌道が IPS との相互作用に参与しているのか検討した。

【実験】 2PPE：光源には Ti:Sa laser の第 2 高調波(パルス幅 100fs、繰り返し周波数 76 MHz、エネルギー 2.95 eV)および第 3 高調波(同 100 fs、76 MHz、4.28 eV~4.43 eV)を用い、超高真空チャンバー内の試料に集光した。表面垂直方向に放出された光電子を、エネルギー分解能 20 meV のアナライザー(VG:CLAM4)で検出した。HOPG は大気中で劈開後、超高真空中で 680 K、50 h 程度加熱して清浄化した。ルブレンの蒸着および測定は室温で行った。被覆率は、HOPG 基板上の IPS の蒸着量変化から規定した。

【量子化学計算】ルブレンは単結晶中ではテトラセン環が平面の構造、気相ではねじれたベント構造をとる。平面構造に対しては X 線結晶構造を、ベント構造に対しては B3LYP/4-31G で最適化したものを初期構造として、それぞれ MP2/4-31G レベルで最適化した。それぞれの構造に対して振動数解析を行って安定構造であることを確認した後、B3LYP/6-31++G\*\* レベルで計算を行い、エネルギーおよび分子軌道を得た。

【結果と考察】 Fig.1 に 0.8 ML のルブレン蒸着膜に対して得られた UPS および 2PPE スペクトルを示す。ルブレン分子の HOMO から非占有準位 Ln への共鳴励起による大きなピークが観測さ

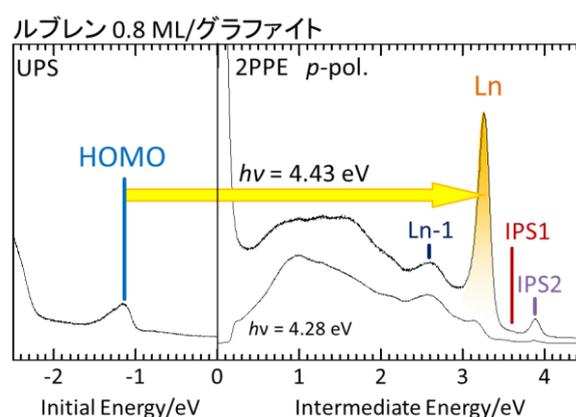
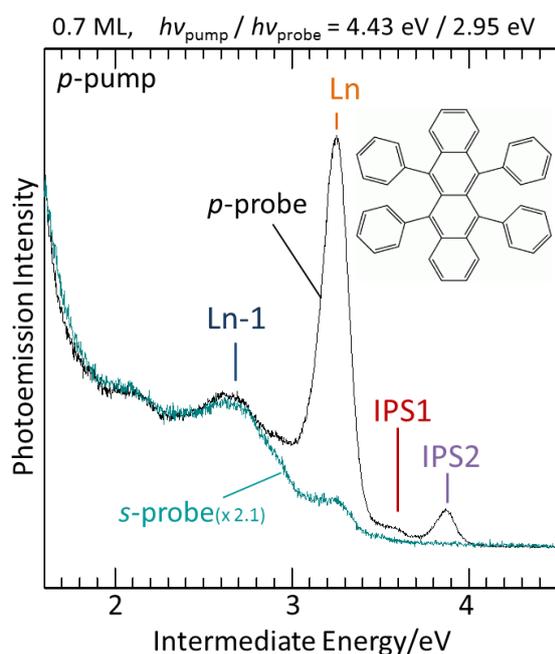


Fig. 1 0.8ML ルブレン蒸着膜に対する紫外光電子分光(UPS、左)および 2PPE スペクトル(右)。

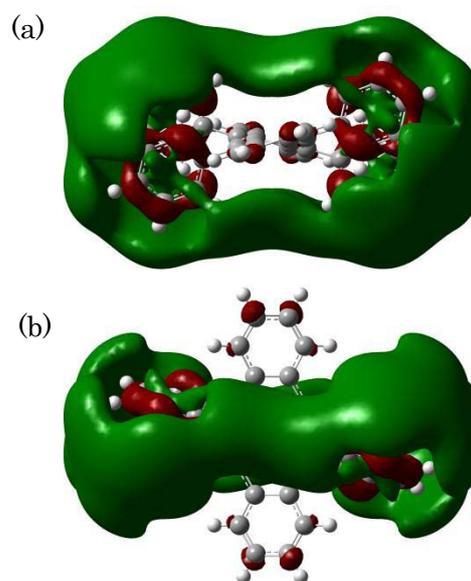
れている。この共鳴ピークについては、膜厚依存および偏光依存 1-color 2PPE の結果から、基板上の IPS と非占有準位 Ln の混成により、IPS を介した分子励起が起こっているために大きく増強されていることが明らかになっている[1]。また、ポンプ-プローブの偏光を変えて 2 色での 2PPE 測定を行った結果を Fig.2 に示す。s 偏光プローブでは IPS が完全に消え、Ln は p 偏光に比べて非常に弱くなっている。IPS は基板表面外側の鏡像静電ポテンシャルに由来する、表面平行方向に広がった準位で、検出光の入射面に対して偶対称性を持っている。光電子が平面波とすると、その波動関数は偶対称性であるので、s 偏光プローブ(奇対称性)では遷移双極子モーメントがゼロになり観測できないことが説明できる。Ln も s 偏光で弱くなったため、IPS と同様に高い対称性を持っていると考えられる。一方、孤立したルブレン分子に対する量子化学計算により、ルブレンのフェニル基方向に広がった節の少ない、巨大な原子軌道様の分子軌道が得られた(Fig.3)。この軌道は観測された Ln とエネルギーが近く、入射面に対して偶対称性を持ちうるため、IPS と同様の偏光依存性を示すことが説明できる。分子全体に広がった対称性の高い原子様軌道は、フラーレンにおいて Superatom Molecular Orbital(SAMO)として知られており[2]、また、分子の Rydberg 準位と見ることもできる。非占有準位を観測する手法が少ないためあまり考慮されてこなかったが、このような軌道は分子の高い非占有準位に一般的に存在するものである可能性がある。



**Fig. 2** 0.7 ML ルブレン蒸着膜に対するプローブ偏光依存 2-color 2PPE スペクトル。s 偏光プローブの強度は、2.7 eV 以下の領域で p 偏光プローブとピークが重なるように補正してある。挿入図はルブレンの構造。

#### 【参考文献】

- [1] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5821 (2012).  
 [2] Min Feng, Jin Zhao, and Hrvoje Petek, *Science* **320**, 359 (2008).



**Fig. 3** 孤立したベント構造のルブレン分子に対する量子化学計算(B3LYP/6-31++G\*\*)により得られた SAMO。(a)分子長軸方向(b)Fig.2 の挿入図の方向から見た図。