

4B10

分子間バンド分散の精密測定による 有機結晶膜中の局所分子間相互作用の観測

(分子科学研究所) ○山根 宏之、小杉 信博

Site-specific intermolecular interaction in organic crystals revealed by precise band-dispersion measurement

(Institute for Molecular Science) ○Hiroyuki Yamane, Nobuhiro Kosugi

【序】

有機 EL 素子や有機太陽電池などの有機エレクトロニクスの根幹をなす有機半導体では、分子に緩く結合した π 電子およびその分子間での重なりが分子集合体としての電子機能・物性に関与する。多くの場合、分子同士は弱い分子間相互作用で結合しているため、分子振動などの自由度を残しており、局所的な構造の乱れや揺らぎを示す。そのため、分子集合体の電子機能・物性を決定づける分子間相互作用も一様ではない。

ここで、エネルギーと運動量の関係であるエネルギーバンド分散関係「 $E(\mathbf{k})$ 」は物質の電氣的・光学的特性に関する直接的な知見を与える。角度分解光電子分光法 (ARPES) はバンド分散を決定できる手法で、励起波長 ($h\nu$) 可変な放射光を用いれば 3 次元バンド分散を得ることも可能となる。有機半導体の分野では、弱い相互作用場における周期性な分子スタック構造からなる分子間 $E(\mathbf{k})$ 関係の実験研究がここ数年で飛躍的に進展した [1]。しかしながら、分子間バンドの測定例の多くは FET 特性等から高い正孔移動度が確認されている系、すなわちバンド幅が比較的大きいと予想される系にほぼ限定される。大きな分子間バンド分散の探索という方向性は有機デバイスの高度化を志向する上で自然な流れだが、本研究では弱い分子間バンド分散に着目し、分子間相互作用を如何に精度良く観測しその本質に迫るかという点を念頭に置いた研究を行った。

金属フタロシアニン (MPc; M = 金属) は多くの電子状態研究が行われてきた典型的な有機半導体の一種だが、分子間相互作用が弱い上、 $E(\mathbf{k})$ 測定に必要な高秩序試料の作製が難しいことから、分子間バンドの実測例はなかった。我々は Au(111) 表面上に ZnPc 結晶膜を作製することに成功し、その高分解能 ARPES 実験から最高被占軌道 (HOMO) の分散幅が 92 meV という弱い分子間バンドの実測に成功した。このような弱い相互作用に由来する物性は周辺環境 (分子間結合、官能基) の変動に非常に敏感であると考えられる。本研究では、ZnPc の結果を参照データとし、異なる MPc 結晶膜の分子間バンド測定を行うことで、局所分子間相互作用の観測を試みた。

【実験】

実験は分子科学研究所/極端紫外光研究施設 (UVSOR-III) の高輝度 VUV/SX アンジュレータービームライン BL6U で行った。Au(111) 清浄表面に真空蒸着 ($\leq 2 \text{ \AA}/\text{min}$) した MPc 薄膜を加熱処理 (350–360 K, $\geq 2 \text{ hr}$) することで MPc 結晶膜を作製し、高分解能 ARPES 測定を行った。

【結果】

我々が行った軟 X 線吸収分光法 (XAS)、低速電子線回折法 (LEED)、X 線回折法 (XRD) の結果から、多くの平面型 MPc 分子は Au(111) 清浄表面上でフラットに配向した結晶膜を形成することが分かっている。図 1(a) に ZnPc 結晶膜@15 K [分子間距離 (a_{\perp}) = 3.32 Å] の $E(\mathbf{k})$ 関係を示す。C 2p に由来する HOMO と Zn 3d に由来する HOMO-1 が同一の周期で分散している。この分散周期は約 1.89 \AA^{-1} で、XRD 実験から求めた逆格子の基本ベクトル ($= 2\pi/a_{\perp}$) と一致する。このことから、得られた結果は ZnPc 分子間の van der Waals (vdW) 相互作用によって弱く非局在化した HOMO, HOMO-1 の分子間バンド分散で説明できる。強束縛近似による最小二乗フィッティング解析から、HOMO の分子間重なり積分は $23 \text{ meV}@15 \text{ K}$ 、HOMO バンド中の正孔の有効質量は $15.0m_0@15 \text{ K}$ (m_0 : 静止電子質量) と得られた。

ここで、HOMO が C 2p 成分から成る ZnPc とは異なり、MnPc では C 2p より低エネルギー側に Mn 3d 成分から成る半占有軌道が存在する [2]。図 1(b) に MnPc 結晶膜@15 K ($a_{\perp} = 3.27 \text{ \AA}$) の $E(\mathbf{k})$ 関係を示す。ZnPc の場合と同様に、C 2p ピークは $2\pi/a_{\perp}$ の周期を持つバンド分散を示す。強束縛近似によるフィッティング解析から、C 2p バンドの分子間重なり積分は 26 meV と得られ、ZnPc と MnPc の分子間距離の違いによる分子間 vdW 相互作用の差異が反映されている。一方、Mn 3d ピークは 2 つの成分に明瞭に分裂しているため、Mn サイトで強い分子間相互作用が発現していることが考えられる。さらに分裂した Mn 3d ピークは C 2p 分散の $1/2$ 倍周期 ($= 2\pi/2a_{\perp}$) で分散することが分かった。単一成分系の分子集合体で 2 つの異なる周期のバンド分散を観測したことから、局所的に強い分子間相互作用によって中心金属の Mn サイトのみが二量体を形成し、局所二量体構造のスタック周期 ($2a_{\perp}$) とフタロシアニン環のスタック周期 (a_{\perp}) が各々のバンド分散の周期に反映されたものと考えられる。

講演では上記結果と温度依存性の結果に基づき分子間相互作用に関する議論を行う [3]。

- [1] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008), and references therein.
 [2] 例えば、M.-S. Liao *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 9780 (2001); *Inorg. Chem.* **44**, 1941 (2005).
 [3] H. Yamane and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.*, in press.

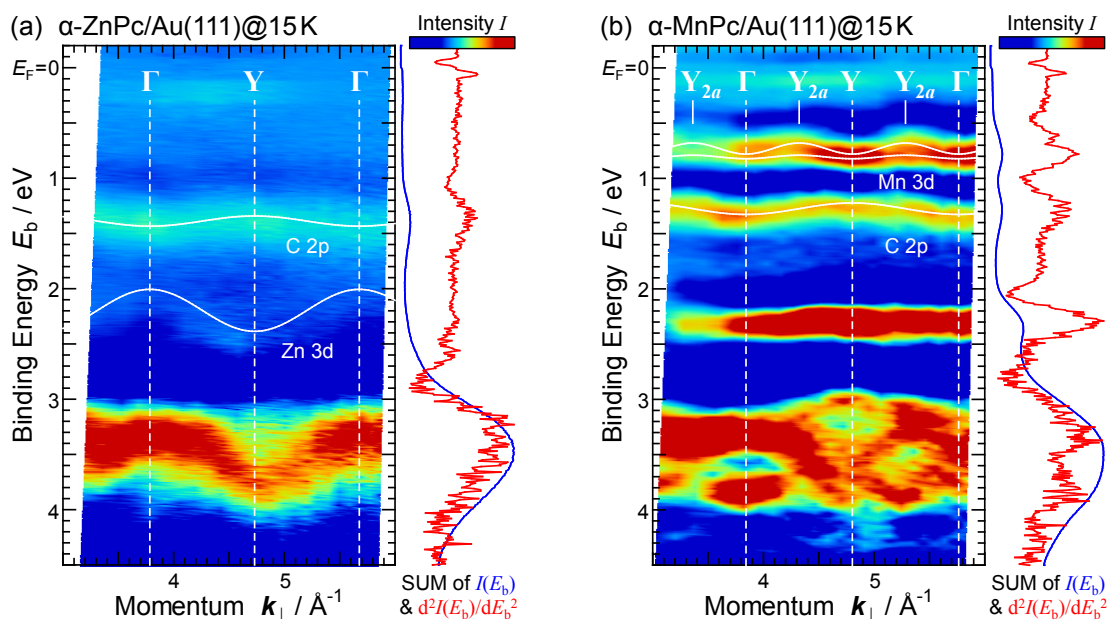


図 1. 垂直放出 ARPES (2 次微分) の $h\nu$ 依存性より得た $E(\mathbf{k})$ 関係@ $T = 15 \text{ K}$: (a) ZnPc, (b) MnPc