4P079

2 光子光電子顕微分光による C_{60} フラーレン分子薄膜の非占有状態計測

(慶大理工 [1], JST-ERATO[2])　○山元 一生 [1],渋田 昌弘 [1,2],江口 豊明 [1,2],中嶋 敦 [1,2]

Measurement of Unoccupied States of C_{60} Fullerene Molecular Film by Two-Photon photoelectron Microspectroscopy

(Keio Univ. [1] JST-ERATO[2])　○Kazuo Yamamoto[1], Masahiro Shibuta[1,2], Toyoaki Eguchi[1,2], Atsushi Nakajima[1,2]

【序論】固体表面上に作成した有機分子薄膜を対象とした非占有準位の分光計測は、近年盛んに研究が行われている有機エレクトロニクスを始めとし、表面に特有な機能性の理解に不可欠である。占有準位の電子を 1 つ目の光で一旦非占有準位に励起し、その励起電子をもう 1 つの光で光電子として検出する 2 光子光電子分光（2PPE）は、有力な非占有準位分光計測手法である。本研究では、代表的な有機分子材料である C_{60} フラーレンをグラファイト（HOPG）上に吸着させた分子薄膜に注目し、励起電子の生成メカニズムやその緩和ダイナミクスを 2PPE 測定から追跡した。

【実験】2PPE 測定では，フェムト秒チタンサファイアレーザーの第 3 高調波（76 MHz, $h\nu$ = 4.04～4.77 eV）を光源として用い、2 光子過程により放出された光電子を半球型エネルギー分析器で検出した。また、試料からの光電子放出角依存性を評価する角度分解 2PPE、マッハツェンダー干渉計を用いた時間分解 2PPE の計測もおこなった。HOPG 基板は、大気中でへき開し、超高真空へ導入後、400˚C で 50 時間以上加熱することで清浄化した。C_{60} 分子は石英セルを加熱し、真空中で蒸着した。膜厚は、少量の蒸着ごとに 2PPE を測定し、HOPG 表面由来の鏡像準位の消失や、仕事関数の変化から見積もった。

【結果と考察】Fig. 1 は、C_{60} 分子を 1 層相当蒸着した試料を、光のエネルギーを変化させて測定した 2PPE スペクトルである。表面垂直方向に放出された光電子を検出しており、横軸は、フェルミ準位(E_F)を基準とした中間状態のエネルギーで示し

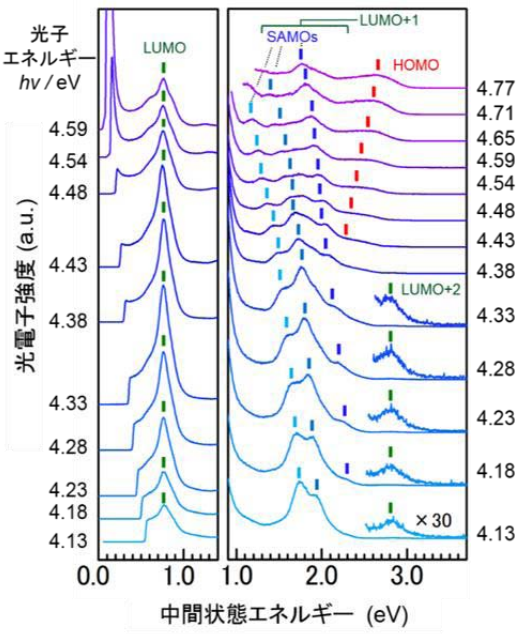

Fig.1 光子エネルギー依存性

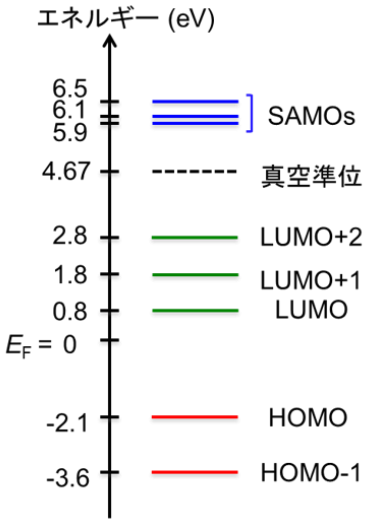

Fig.2 C_{60}/HOPGにおける エネルギーダイアグラム

ている。HOPG 清浄表面との比較から、Fig. 1 で観測されている特徴的な構造は、全て C_{60} 膜由来の状態であると判断した。それぞれの状態は、エネルギー位置の光子エネルギー依存性から、Fig.2 のエネルギーダイアグラムに示すように、占有準位、真空準位と E_F の間の非占有準位、真空準位より高いエネルギーにある非占有準位に帰属することができた。占有準位は、E_F に近い方から C_{60} の最高被占有分子軌道（HOMO）、HOMO-1、真空準位下の非占有準位は、最低非占有分子軌道（LUMO）、LUMO+1、LUMO+2、と帰属した。真空準位より上にある非占有準位は、顕著なバンド分散を示すことが角度分解 2PPE で観測されたことから、全て C_{60} 超原子軌道群（SAMOs)であると帰属した。次に、時間分解 2PPE 測定により、それぞれの非占有状態の時間変化を追跡したところ、LUMO 由来の準位に興味深い変化が観測された。Fig. 3 に、LUMO 由来のピーク強度の遅延時間 Δt に対する変化を示す。LUMO の強度は $\Delta t = 0$ 付近で最大となり、速やかに減少するものの、$\Delta t = 250$ fs 付近で一旦強度が増加した後、再び緩やかに減少した。こうした時間変化は、LUMO 中の電子が、光励起に加え、より高いエネルギーの励起準位からの緩和によって供給される過程を考えることで再現可能である。光励起準位から LUMO への電子供給、および LUMO からの電子緩和が、いずれも一次指数関数的な時間変化を取るとし、レーザーパルスの自己相関関数と共にフィッティングした結果を Fig.3 に示す。LUMO への電子供給、および LUMO からの電子緩和の時定数は、それぞれ τ_{rise}= 89 fs、 τ_{decay} = 770 fs と見積もられた。本要旨では示していないが、40 ML 程度の厚膜でも LUMO ならびに LUMO+1 のスペクトル形状、エネルギー位置に大きな変化はなかったことから、これらの励起電子は、HOPG 基板から供給されるのではなく、C_{60} 膜内で生じていると考えられる。Fig.2 のエネルギーダイアグラムから見て取れるように、今回の測定における HOMO－LUMO 間のエネルギー差は 2.9 eV であり、光学遷移による値（1.7 eV)[1]よりも 1 eV 以上大きく、むしろ紫外光電子分光と逆光電子分光で得られた値（2.5 eV)[2]に近い。これは、本研究で観測されている LUMO が、分子内での光励起によって正孔を伴って形成されているのではなく、電荷的に中性の分子に一電子付与された状態からのものであることを示唆している。したがって、光励起準位から LUMO への電子供給は、同一分子内ではなく、光吸収によって生じた高励起状態の C_{60} 分子から、周囲の中性 C_{60} 分子に電荷が移動することによって生じていると考えられる。Fig. 1 を見ると、光子エネルギー 4.33 eV 付近で LUMO の強度増加が見られる。このエネルギーは、C_{60} 薄膜における紫外吸収スペクトルのピーク波長に近く、光吸収に伴う高励起状態の形成が LUMO の観測に関与していることを示唆している。本研究の結果は、2PPE で観測される有機薄膜の非占有準位の解釈について新たな知見を与えるものである。

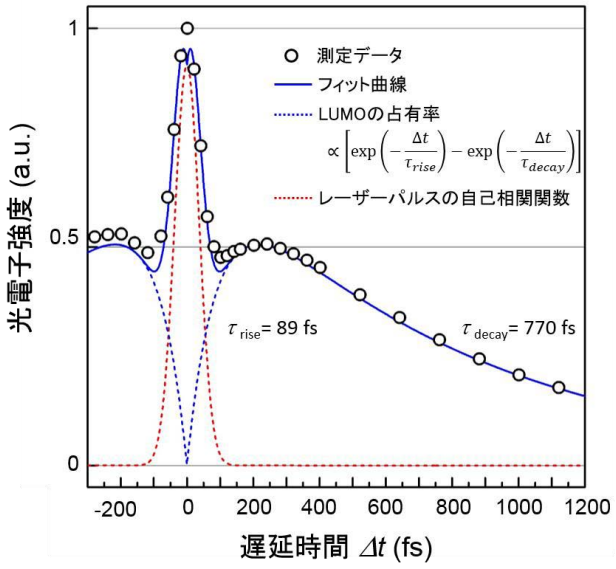

Fig.3　LUMO由来のピークの時間分解トレース

参考文献

[1] Y. Wang et al., *Phys. Rev.* B **46**, 14396 (1992).

[2] T. Takahashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **68,** 8 (1992).

[3] S. Kazaoui et al., *Sold State Commun.* **90**, 623 (1994).