

負イオン光電子分光法による有機半導体クラスターの電子構造の系統的研究 (慶大理工) 三井 正明

芳香族有機固体をはじめとする一連の有機半導体と呼ばれる物質群に関する研究は 1950 年代から活発に進められ、有機半導体の基礎的な物性が明らかにされてきた。近年では、有機半導体を用いたエレクトロニクス材料の実用化の過程において有機半導体層と電極との関係や有機半導体層での電子伝導機構などが注目され、盛んに研究が行われている。

一般的に有機半導体(有機固体)では、分子は弱い van der Waals 相互作用によって結合しており、個々の分子の電子的性質(分子軌道)は集合体においてもほとんど保持されている。しかし、「電荷周辺分子の分極による電子準位のシフト」や「隣接分子間の分子軌道の重なりによる電子準位の幅の広がり(バンド)」が、孤立分子から固体への電子構造の主な変化として観測される。

気相クラスターの研究では、このような孤立分子から固体への電子構造の変遷をクラスターサイズ(構成分子数) n を変化させることによって追跡することが可能である(図 1)。特に余剰電子を付着させたクラスター(クラスター負イオン)に対して光電子分光法を適用すれば、ある特定分子数の集合体の最低空分子軌道(LUMO)準位に関する直接的な情報を得ることができる。さらにクラスター負イオンは、余剰電子(負イオン)が有限個の分極した分子によって取り囲まれた有限サイズのポーラロンとみなすことができ、気相クラスターの研究から有機半導体中における電子の局在状態やその周辺構造についての微視的な知見が得られることが期待される。しかしながら、有機半導体のほと

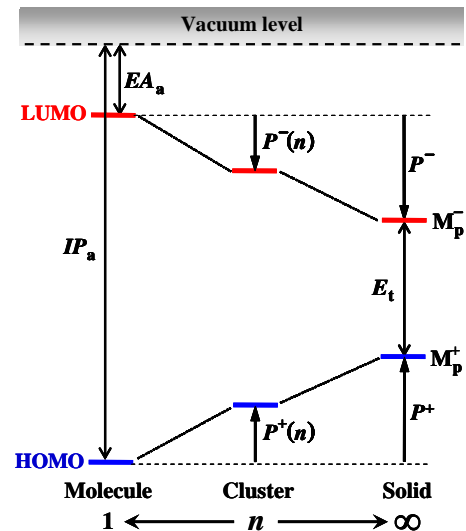


図 1: 分子から固体への電子構造の変遷
電子系有機分子であり、さらにサイズの大きなクラスターを生成することが極めて困難であったため、基本的な有機半導体であるポリアセンやポリフェニレンについてですら気相クラスターの研究はほとんど進んでいなかった。

講演者はこの数年にわたり、負イオン光電子分光法を用いて数十種類に及ぶ有機半導体化合物の電子構造の変遷を孤立分子から 100 量体を超えるサイズのクラスターまで追跡する方法を確立し、有機半導体クラスターの電子構造に関する系統的研究を展開してきた。ここでは最も基本的なポリアセン系有機半導体の一つであるテトラセン (Tc) の結果について述べる。

図 2 にテトラセンクラスター負イオン: $(Tc)_n^-$ の質量スペクトルを示す。質量スペクトルには極めて複雑な生成分布が確認された。 $n \leq 20$ では分布に強い偶奇性が見られ、特に $n = 5, 14, 19$ が顕著な魔法数として観測された。また $n = 21-36$ では $\Delta n = 3$ ごとにピーク強度が強くなるという規則的な振動構造が観測された。これらの特徴的な生成分布は、Tc 分子が長軸方向を揃えた 2 次元単分子層構造でクラスターが成長していることを示唆しており、特に顕著な魔法数である $n = 14$ では、Tc 結晶で見られる 2 次元層の部分構造に対応したヘリングボーン型の閉殻構造を形成していると考えられる(図 2)。また $n = 14$ 以降の周期的な強度変化は、この閉殻構造の周囲に段階的な

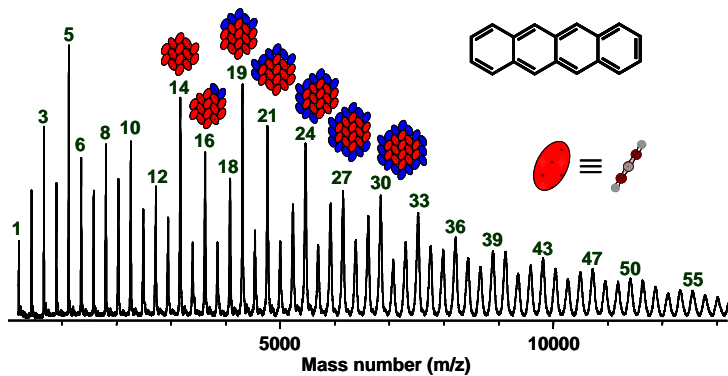


図2: テトラセンクラスター負イオンの質量スペクトル

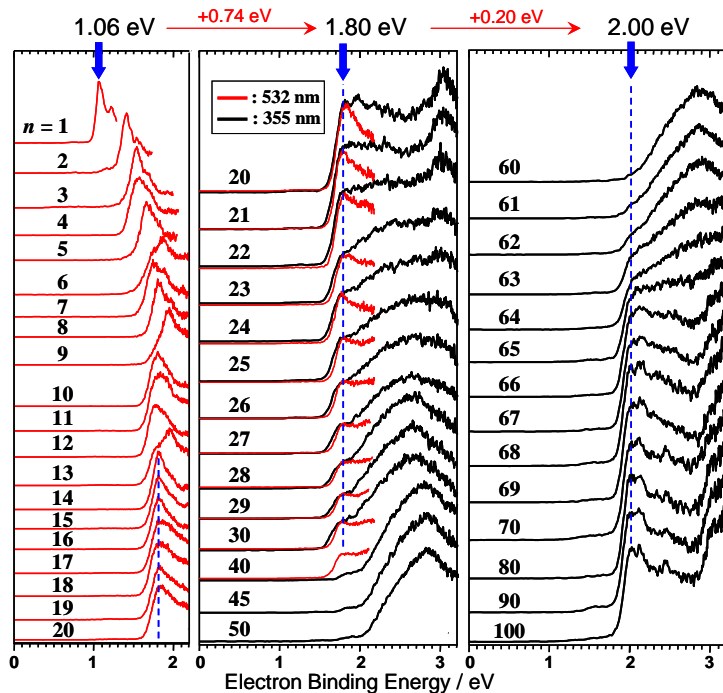


図3: テトラセンクラスター負イオンの光電子スペクトル

ベル形状のバンドが高エネルギー側に出現することが分かった($n=20-60$)。このバンドのVDEはサイズとともに増加することから単分子層構造とは異なった構造形態が予想される。特にバンドの形状が355 nmで測定したTc負イオン($n=1$)と類似していることから、余剰電子が1分子に局在化したコア(単量体コア)を持つ3次元的な集合構造形態のクラスターと考えられる。さらに $n=60$ を超えるサイズでは、このバンドの低エネルギー側に再び立ち上がりの鋭いバンドが出現するという興味深い変化が観測された。このバンドは単分子層構造体に帰属した $n=14-40$ における低エネルギーバンドと形状が類似しており、VDEもサイズ依存性を示していない。しかしVDEは2.00 eVと単分子層構造体のVDEよりも0.2 eV大きな値であり、さらに興味深い点はこの値がTc結晶の(真空準位からの)LUMO準位のエネルギー(2.0 eV)と一致していることである。これらのことから $n \geq 60$ で現れた状態は、有限サイズの2次元層が積層した結晶類似の多層構造体ではないかと現在考えている。当日の発表では、ここで紹介したTcの結果を中心として他の有機半導体クラスターの結果との比較を行いながら集合構造形態と電子局在状態の関係やクラスターの構造転移について議論する。

謝辞: 本研究は慶応義塾大学 中嶋敦教授との共同研究であり、この場を借りて感謝します。

サブシェルを形成しながら成長しているためと考えられる。

図3に $(\text{Tc})_n^-$ ($n=1-100$)の光電子スペクトルを示す。 $n=1-13$ では、負イオン状態から中性基底状態への光電子脱離に基づくバンドが、サイズ増大に伴って高エネルギー側へのシフトする様子が観測された。これは負イオンコアを安定化する分極した分子の数が増加していくためである。ところが $n=14$ 以降ではバンドシフトがなくなり、垂直脱離エネルギー(VDE)は一定値(1.80 eV)に収束した。これはサイズ増大に伴う中性、負イオン状態の安定化がほぼ同程度であることを意味しており、比較的小さなサイズから負イオンコアと直接相互作用しない遠方に分子が配位する単分子層構造を支持している。この結果から $n \rightarrow \infty$ におけるTc孤立単分子層の分極エネルギーを0.74 eVと見積もった。ところが355 nm(3.49 eV)で測定したスペクトルから、このバンドは $n=20$ 以降から徐々に強度が減少し、それと入れ替わるように