

低エネルギー放射光を利用した分子性材料における分子間相互作用の局所解析

分子研 山根宏之、小杉信博

自然科学研究機構・分子科学研究所の極端紫外光研究施設 (UVSOR) は、低エネルギー領域の放射光 (広い意味での極端紫外光) をカバーする第 3 世代高輝度放射光施設であり、高エネルギー放射光をカバーする SPring-8 などの放射光施設と相補的關係にある。1983 年の稼働開始以来、2 度に渡る光源の高輝度化、ビームラインの高度化を経て、2012 年より UVSOR-III としてトップアップ・低エミッタンス運転を定常化している。6 台のアンジュレータービームラインでは、FEL, CSR (THz), 高調波発振 (BL1U)、水溶液や固液界面のオペランド XAS, XPS, XES/RIXS (BL3U) [1-3]、走査型透過 X 線顕微鏡 STXM (BL4U) [4]、スピン分解 ARPES (BL5U ※建設中)、分子系 ARPES (BL6U) [5]、低エネルギー ARPES (BL7U) [6]、7 台の偏向電磁石ラインでは IR/THz 顕微分光、軟 X 線 XMCD などの実験に対応している。これまでは気体分子や分子固体の分子科学が中心だったが、現在は、溶液・電気化学、有機薄膜、生体系等の相互作用系の局所電子構造解析や高輝度性を活かした顕微分光等の分子科学が展開されている。

本講演では、試料の高秩序化と放射光の特性を利用した精密電子状態測定によって、有機結晶膜における局所分子間相互作用の観測に成功した成果[5]を紹介する。我々が研究対象としている有機半導体は、有機 EL ディスプレイ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分子性材料で、自由自在な分子合成・設計が可能な時代に入っている。しかしながら、有機半導体の集合体においては、分子がいかに集合して高次構造を形成し、電子機能を示すかは必ずしも明確ではない。これは分子集合体の電子機能を支配する分子間相互作用が弱いため、集合状態においても分子振動・回転などの自由度を残し、構造上の乱れ・揺らぎを示すためである。このような系の研究を行うには、価電子準位から内殻準位までの包括的な電子状態測定が必要であり、UVSOR-III の BL6U に有機・無機両対応型の高分解能 ARPES 装置を建設した。これにより内殻励起分光による結晶構造評価と高分解能 ARPES による電子状態評価を包括的に行うことが可能となった。

我々が行った研究では、典型的な有機半導体として知られる金属フタロシアニン (MPc) の結晶膜を作製し、従来は実測が困難だった 10 meV オーダーの精度で価電子バンド分散とその温度依存性を観測した。さらに、この結果を基に、末端基や配位金属が異なる MPc の結晶構造を制御し、その価電子バンド分散を測定することにより、分子間相互作用に対する分子間距離、分子配列、分子軌道の対称性の影響に関する研究を行った [5]。講演では以上の結果の詳細と、最近の結果を中心に議論を行う。

文献

- [1] M. Nagasaka *et al.*; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.; **177**, 130 (2010).
- [2] M. Nagasaka *et al.*; J. Phys. Chem. C, **117**, 16343 (2013).
- [3] H. Yamane, N. Kosugi, and T. Hatsui; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.; **188**, 155 (2013).
- [4] T. Ohgashi, *et al.*; J. Phys.: Conf. Ser., **463**, 012006 (2013).
- [5] H. Yamane and N. Kosugi; Phys. Rev. Lett., **111**, 086602 (2013).
- [6] S. Kimura *et al.*; Rev. Sci. Instrum., **81**, 053104 (2010).