

第9回 UVSORワークショップ・ビームライン高度化(第2回)  
「固体の低エネルギー光電子分光とナノサイエンスの可能性を探る」  
2002年3月5-6日、分子科学研究所(同時)

## BLSB2の有機ARUPS I: ナノワイヤーへ向けての長鎖棒状 有機分子の一次元電子構造

東北大・通研 ○石井久夫、  
名大 物質国際研 吉村大介、関一彦  
産総研 宮前孝行

### OUTLINE

- ◇ UVSORビームラインBLSB2の紹介:  
過去の研究、ユーザーグループ
- ◇ 紫外光電子分光(UPS)による高分子の電子構造  
の研究
- ◇ 角度分解光電子分光(ARUPS)による高分子の低  
重合体(オリゴマー)の分子内バンド分散

## 有機固体・薄膜のARUPS用専用 ビームライン UVSOR BL8B2

UVSOR発足時に井口洋夫、関一彦Gによって建設された角度分解光電子分光法装置。

- (1) 有機固体・薄膜に特化した装置: 様々な試料調整に対応。
- (2) マシンタイムが許す範囲で無機材料にもopen

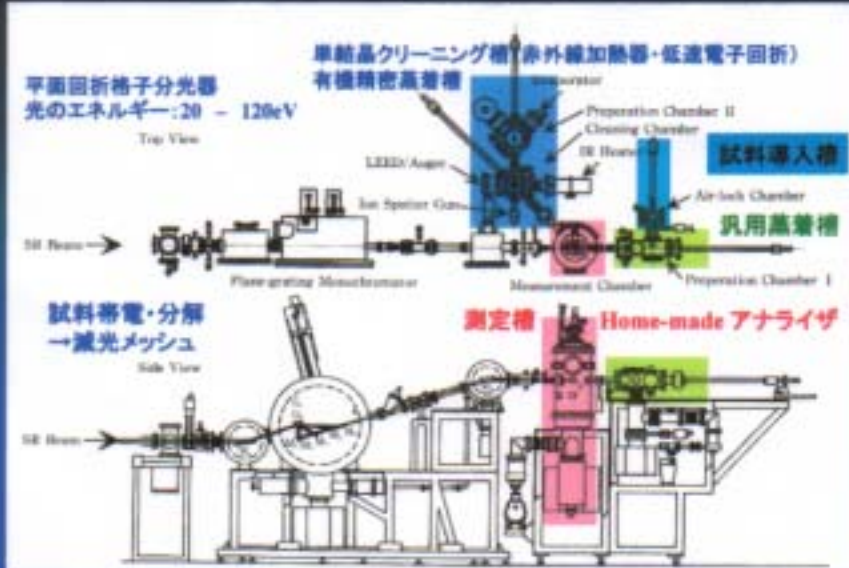
超高真空の世界では有機物は厄介者??  
有機専用ラインは世界的にもユニーク。

## BL8B2の共同研究者

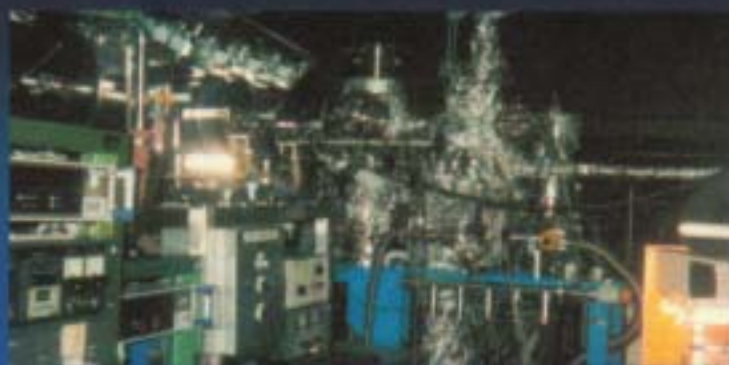
ユーザーグループによる管理運営

名大物質国際研 関一彦グループ  
千葉大工 上野信雄・奥平幸司グループ  
千葉大工 日野照輝グループ  
東北大学理 高橋隆グループ  
埼玉大理 中原弘雄グループ  
名大理 田仲二郎グループ  
東工大理 榎利明グループ  
名大人間情報 森昌宏グループ  
東工大工材研 川副博司グループ  
歴代のBL8B2の専任博士研究員  
藤本齊(熊本大学)、奥平幸司(千葉大工)、  
長谷川真史(富士ゼロックス)、宮崎隆文(愛媛大)、  
宮前孝行(産総研)、青木優(東大)、  
久保利隆(京大)、吉村大介(名大)、東康史(産総研)

## BL8B2旧測定システム



## 旧測定システム



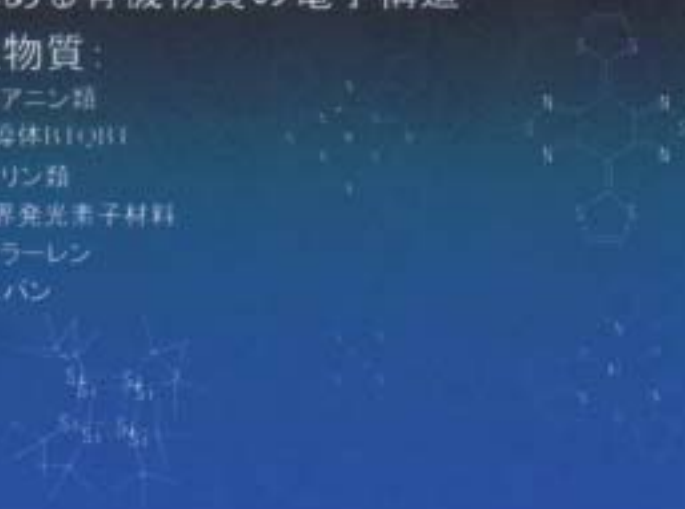
グローブボックス

## BL8B2における旧装置での研究対象

### ●興味ある有機物質の電子構造

#### 分子性物質:

- ◇ フタロシアニン類
- ◇ 有機半導体(BH2O)I
- ◇ ホルフィリン類
- ◇ 有機電界発光素子材料
- ◇ フッ化フラーレン
- ◇ シラキュバン



## BL8B2における旧装置での研究対象

### ●興味ある有機物質の電子構造

#### 高分子性物質:

- ◇ テフロン(CF<sub>2</sub>)
- ◇ ホリシラン類・ホリゲルマン類
- ◇ ホリシロキサン、ホリカルボシラン
- ◇ ホリアセチレン
- ◇ フタロシアニン高分子



## BL8B2における旧装置での研究対象

### ●興味ある有機物質の電子構造

#### 分子錯体・ドーブした高分子：

- ◇ ホリアセチレン-アルカリ金属、過塩素酸
- ◇ チオフェン誘導体-TCNQ錯体
- ◇ DCNQI-Cu塩
- ◇ ホリフェナントロリノート
- ◇ ホリピリジン類-K



## BL8B2における旧装置での研究対象

### フラレン類(東北大 高橋G、千葉大 日野G)

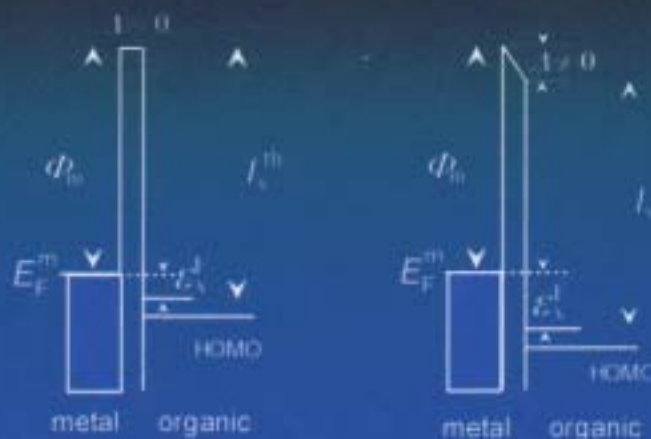
- ◇ C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>およびそのアルカリ金属錯体の電子構造
- ◇ 高次フラレン類およびそのアルカリ金属錯体の状態密度
- ◇ 金属内包フラレン (Sc@C<sub>60</sub>)
- ◇ フッ化フラレン (C<sub>60</sub>F<sub>x</sub>, C<sub>70</sub>F<sub>x</sub>) (名大 関G)

### 高温超伝導関連物質:(東北大 高橋G)

- ◇ Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Nature 1988)
- ◇ Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>
- ◇ Sr<sub>2</sub>(La<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>7</sub>
- ◇ Sr<sub>2</sub>RuO<sub>7</sub>



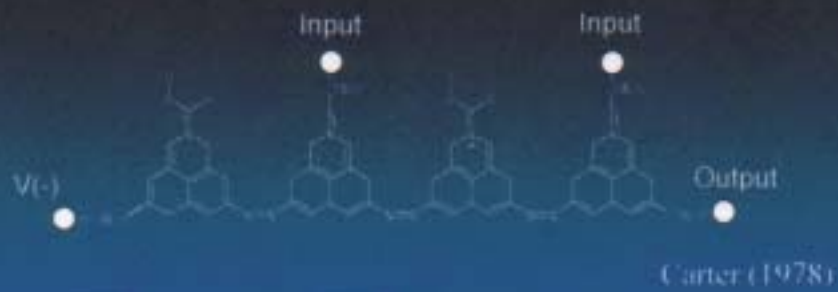
有機／金属界面の電子準位の接続 (名大G)  
 界面における真空準位の一致の検証



その他の8B2の研究

- ◇ イオン液体:  
 超高真空中で液面の電子構造・構造を調べる。  
 液体表面で分子が配向。
- ◇ IAC 近似による光電子放出強度の定量的計算法の開発(千葉大 上野・奥平(, 分子研 長谷川)
- ◇ 分子配向の定量的決定法としての角度分解光電子分光法の開発(千葉大 上野・奥平(, 分子研 長谷川)
- ◇ 高分子鎖およびオリゴマー(有限鎖分子)における分子内バンド分散の実測と、分子内エネルギーバンド形成過程の追跡

## ナノワイヤーとしての高分子・オリゴマー



一次元導体としての高分子

電子構造 一次元性

A

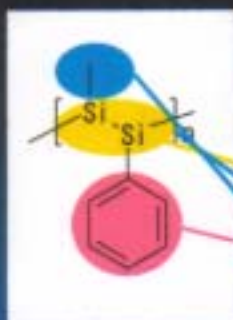
## 高分子の電子構造

## シリコン主鎖を持つ高分子：ポリシラン類



炭素系材料の $\pi$ 共役だが、  
ポリシランは $\sigma$ 共役系  
一次元Si結晶、量子細線

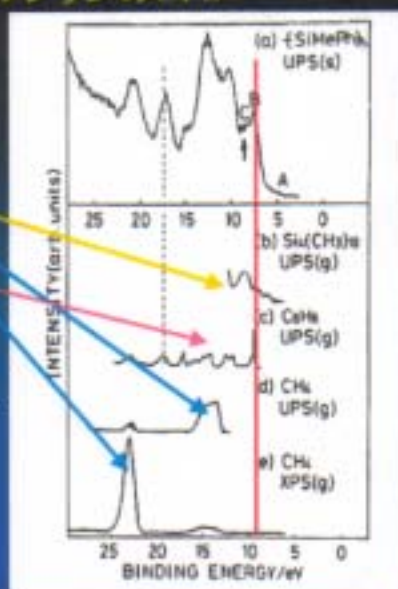
## ポリメチルフェニルシランのUPS



スペクトルは構成ユニットのスペクトルの重ね合わせにほぼ対応。

ピーク←

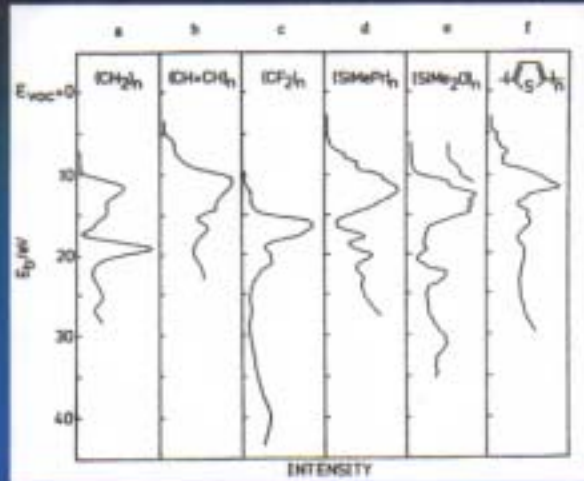
Si主鎖と側鎖のフェニル基間に  
 $\sigma$ - $\pi$ 相互作用による軌道分裂





## 種々の高分子のUPS

価電子構造の  
多様性と重要性



## ナノワイヤとしての高分子の 電子状態の修飾

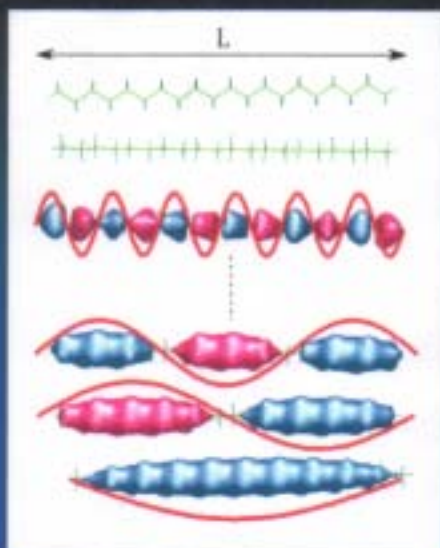
- ◇側鎖に置換基を導入して、状態密度を修飾
- ◇主鎖にヘテロ原子を挿入して、共役長を変化。  
量子井戸。



分子構造と電子構造の関係 → ナノワイヤーに向けてのTailor

## 高分子の低重合体の分子内バンド分散

### 棒状分子の分子軌道



一次元結晶： ブロッド波

並進対称性

一波数が系の良い量子数

エネルギー分散関係

$$\rightarrow n=1, 0 \quad k=0, 2\pi L$$

$$\rightarrow n=2, 3 \quad k=3\pi L$$

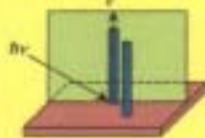
$$\rightarrow n=1 \quad k=2\pi L$$

$$\rightarrow n=2, 1 \quad k=\pi L$$

## ARUPSによるバンド構造の決定 - $h\nu$ scan mode -

・垂直配向した棒状分子の系

入射光のエネルギーを走査  
垂直方向に放出される  
光電子を検出

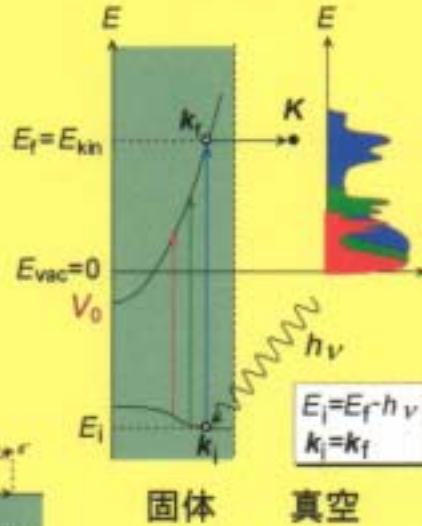
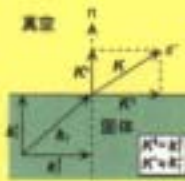


・仮定その1  
終状態に自由電子バンドを仮定

・仮定その2  
表面に垂直方向で  
波数(k)保存則が成り立たない

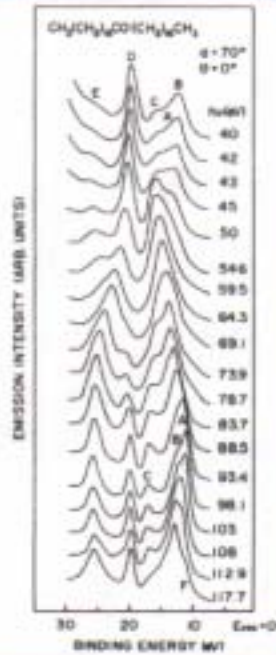
$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} + V_0$$

$V_0$  内部ポテンシャルを  
用いた補正が必要

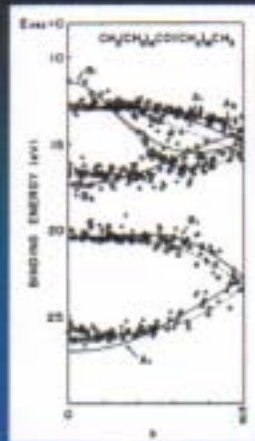


固体 真空

・  $h\nu$ -scanにより  $k$  を選択

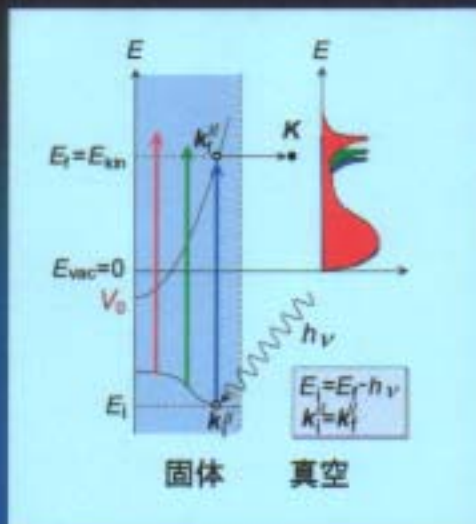
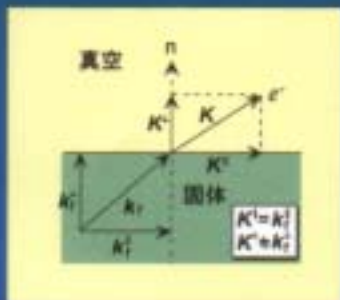
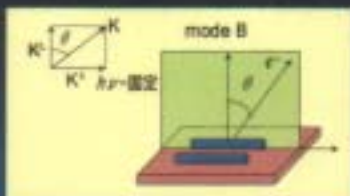


## アルカン分子のバンド分散

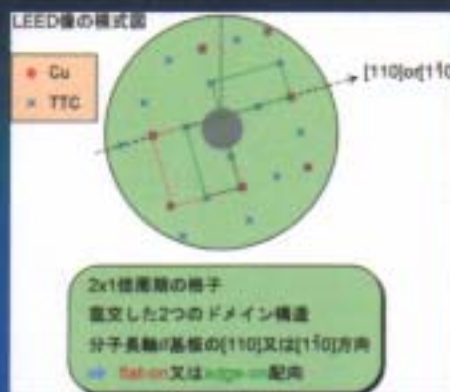


N. Ueno et al. PRB 41, 1176(1990)

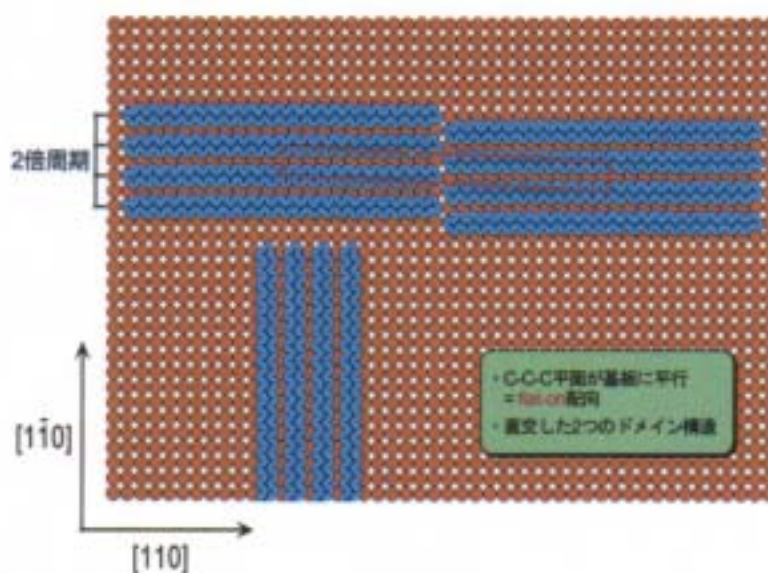
エネルギーバンド分散測定:  $\theta$ -スキャンモード



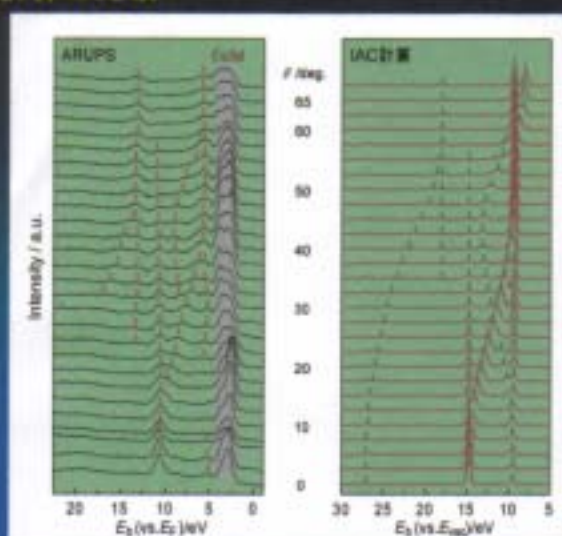
$C_{44}H_{90}/Cu(100)$ の低速電子回折パターン



### Cu(100)上のTTC分子の配向



### 実測と計算の比較



検出角度  $\theta$  を変えてフローする  $k_{\parallel}$  をスキャンすると、バンド分散にしたがってピーク位置が変化

D. Yoshimura, et al, PRB 60, 9046 (1999)



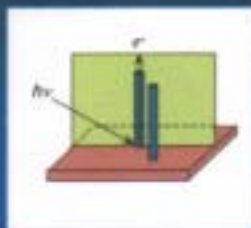
# 低重合体(オリゴマー)の電子構造

一次元のブロッホ波

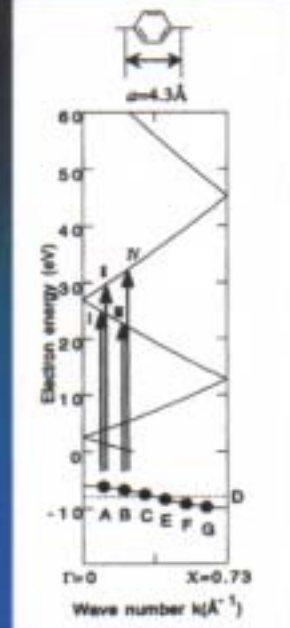
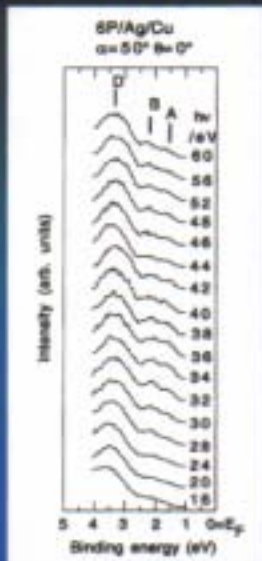
?

分子軌道

## オリゴマーにおける波数保存の検証



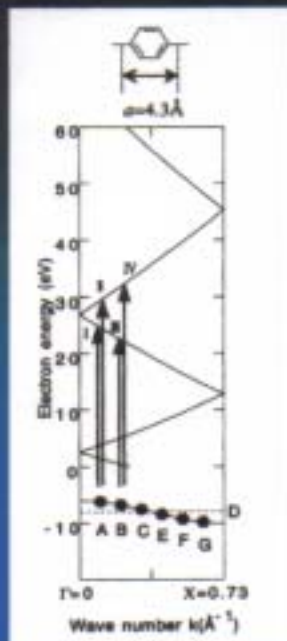
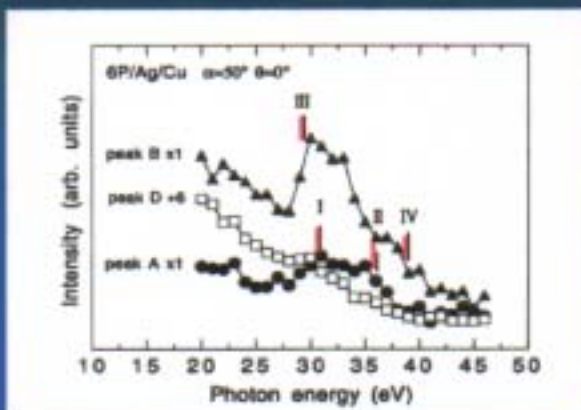
とびとびの波数



S. Narioka et al. PRB, 52, 2362(1995)

波数保存則が成り立つとき、  
A、Bが強い →

繰り返し単位数が高々6個しかなくとも  
波数保存則が曖昧ながらも成り立つ



## まとめ

UVSOR BL8B2の旧システムを用いた、  
Conventionalな角度分解光電子分光法による高分子  
の低重合体の電子構造の研究を紹介した。

◇UPS測定による高分子の価電子帯の状態密度測定  
→ 分子構造と電子構造の関係  
→ 分子設計の指針

◇高分子の低重合体の配向薄膜の角度分解光電子分  
光測定により、分子内の一次元バンド分散を実験的  
に決定できた。  
→ ナノワイヤー内のキャリア輸送現象をはじめとし  
た様々な特性と密接な関連。