

## 論文の内容の要旨

論文題目 単一分子の荷電状態操作による励起子の選択的形成  
(Selective Formation of an Exciton by Manipulating a Charged State of a Single Molecule)

氏名 木村 謙介

### 第1章 序論

有機分子結晶中では構成単位である分子1つ1つが独立した存在であり、緩やかな結合で結ばれて結晶を形成する。これは金属や半導体などの無機結晶と大きく異なる点であり、有機分子結晶全体の性質は構成単位の分子の性質に大きく左右される。例えば、特定の波長に吸収帯をもつ分子が形成する結晶は、構成分子と同様の吸収帯を持つことになる。このような分子の特徴は、1分子内に電子が局在化し量子系を形成していることに由来し、分子と周辺環境の相互作用が弱いとき、分子の量子系としての性質は特に顕著となる。

金属基板上に成長させた絶縁体超薄膜上の単一分子系はその一例であり、走査トンネル顕微鏡 (STM)を用いた盛んに物性研究が行われている<sup>1,4</sup>。この系における電子伝導においては、分子軌道を占める電子間の相互作用が顕著に現れることが報告されており、多体量子ダイナミクスを調べる魅力的な舞台として注目を集めている<sup>2,4</sup>。更に、この単一分子系ではSTMと光学的な測定手法を組み合わせたSTM発光分光法による発光測定が可能である<sup>4,8</sup>。分子からの発光現象においても多体量子ダイナミクスは重要である。例えば、分子からの発光は一重項励起子( $S_1$ )から生じる「蛍光」と三重項励起子( $T_1$ )から生じる「燐光(りん光)」の2種類が知られており、それらのエネルギー差は交換相互作用が決める<sup>9</sup>。また、単一分子における励起子形成過程においても多体的な効果が重要であり<sup>4</sup>、電子間相互作用を通して分子における励起子形成を制御できると期待される。このような電荷注入による励起子形成は、有機発光ダイオード(OLED)の中核をなす素過程であり<sup>9-11</sup>、デバイス応用という観点においても励起子形成の制御は重要な課題である。

絶縁体超薄膜上の単一分子に電荷を1つ付与すると、孤立量子系としての性質は著しく変調される<sup>12-13</sup>。これにより分子は新たな電子物性を獲得できることから、機能を付与することが可能と期待される。本研究では、単一分子の荷電状態を操作することで、新規な電子伝導および励起子形成機構の発現を目指した。

### 第2章 実験

実験は全てOmicron社製の超高真空下の極低温STM( $< 5.0 \times 10^{-11}$  Torr,  $< 4.7$  K)で行った。STM発光測定は、ステージに備え付けられたレンズを用いて探針直下に形成される光を集光し、超高真空チャンバー外に取り出して分光器を通して、窒素冷却CCD検出器を用いて検出した。

分子に関する密度汎関数理論(DFT)計算はGaussian 16のパッケージを用いて行った。先行研究に従い<sup>14</sup>、基底関数は6-311++G(2d, 2p)を、汎関数はB3LYPを用いた。

### 第3章 荷電状態制御による電子伝導特性の変調

n型の有機半導体として知られる3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)分子に対して、基板のフェルミ準位を調整するために、本研究ではNaCl超薄膜を成長させる下地となる金属基板に仕事関数の異なるAu(111)とAg(111)を用いた<sup>15-17</sup>。

図1(a)はPTCDA/NaCl(3ML)/Au(111)のdI/dVスペクトルであり、-3.0と1.3 Vにピークが見られる。図1(b)-(d)にピーク位置およびピーク間のギャップ位置で測定したSTM像を示す。V = -3.0 VでのSTM像(図1(b))は8つのローブを持つ構造が、V = 1.0 VでのSTM像(図1(d))は大きな2つのローブを持つ構造が可視化されている。分子軌道の空間分布についてのDFT計算の結果から(図1(e))、V = -3.0 と 1.3 VのピークはそれぞれPTCDAの最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)を介した伝導由来と結論付けた。

図1(f)-(g)にPTCDA/NaCl(3ML)/Au(111)の伝導機構を図示する。V = -3.0 Vのピーク位置では、中性状態のPTCDAのHOMOから探針に電子が抜け、引き続き基板から電子が供給されて中性状態に戻る伝導が起こる(図1(f))。そのため、-3.0 VではHOMOの形状を反映するSTM像が観測される(図1b)。一方で、V = 1.3 Vのピーク位置では、探針から中性状態のPTCDAのLUMOに電子が注入され、それが基板に抜けるという伝導が起こるため、STM像はLUMOの形状を反映する。

次に、PTCDAを吸着させる基板をNaCl(3ML)/Ag(111)に変えて測定したdI/dVスペクトルを図2(a)に示す。PTCDA/NaCl(3ML)/Au(111)と異なるスペクトル形状が得られ、V = -0.8と1.1 Vにピークが見られる。図2(b)-(d)に各電圧でのSTM像を示す。V = -0.7および1.0 Vで測定されたSTM像は、共に大きな2つのローブを持つ構造が可視化されており、LUMOの分子軌道と一致している(図1(d))。したがって、この系においてV = -0.8と1.1 Vのピークは共にLUMOを介した電子伝導が起こっていると推定される。

NaCl(3ML)/Ag(111)の仕事関数が小さいことから、電子吸引力が強いn型の有機半導体であるPTCDAは負に帯電する<sup>12</sup>。つまり、LUMOに余剰な電子を1つ有しており、これが正負の電圧における電子伝導に関わると考えられる。図2(e)に示すように、V = -0.8 Vのピーク位置においてはLUMOの余剰電子が探針に抜けて中性状態に戻り、基板からLUMOに電子が注入されて-1価の帯電状態に戻るといった伝導が起こる。一方、V = 1.1 VにおいてはLUMOに2つ目の電子が注入されることで一時的に-2価の状態になり、そして基板に抜けて-1価に戻るといった伝導が起こる(図2(f))。このようにLUMOを介した伝導が正負両方の電圧で起こることから、正負の電圧で大きな2つのローブを持つ構造が可視化されたと結論付けられる。

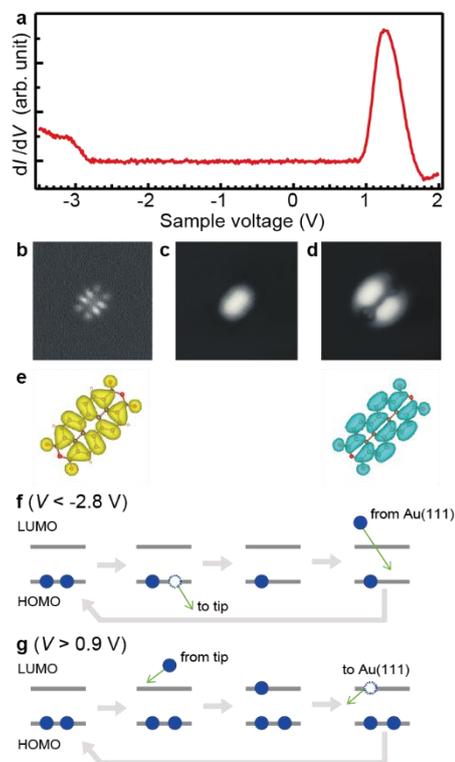


図1 PTCDA/NaCl(3ML)/Au(111)におけるSTM測定

(a) dI/dV スペクトル. (b-d) PTCDA 分子のSTM像のサンプル電圧依存性(4 × 4 nm<sup>2</sup>). b; -3.0 V, 高さ一定モード. c; 0.6 V, 5 pA. d; 1.0 V, 5 pA. (e) PTCDA 分子の分子軌道の空間分布(黄: HOMO, 緑: LUMO). (f-g) 電子伝導機構の模式図(f; V < -2.8 V, g; V > 0.9 V). 青丸は電子を表している。

本研究ではNaCl超薄膜を成長させる基板を変えることで仕事関数を調整し、分子の荷電状態を操作した。特に、PTCDAを負に帯電させた場合、正負のサンプル電圧でLUMOを介した電子伝導が起こり、中性状態の分子とは異なる電子伝導特性を示すことを明らかにした。

#### 第4章 電子伝導に伴う励起子形成の制御

図3(a)に示すのは、PTCDA/NaCl(3ML)/Ag(111)のSTM発光スペクトルである。スペクトル中には1.5 eVから3.0 eVにかけての幅広いピークといくつかの鋭いピークが現れる。この幅広いピークは、STM探針と金属基板間に形成される局在プラズモンからの発光である<sup>5-8</sup>。鋭いピークの詳細を調べるために、エネルギー分解能を上げて測定したスペクトルを図3(b)と3(c)に示す。それぞれ1.33 eVと2.45 eVにメインのピークがあり、先行研究のフォトルミネッセンス測定の結果<sup>18</sup>や時間依存DFT計算(TD-DFT計算)の結果から、それぞれ燐光・蛍光と結論付けた。

この燐光と蛍光の信号を指標として、STM発光スペクトルのサンプル電圧依存性を測定することで、励起子形成機構を詳細に調べた。図4(a)と4(b)は燐光と蛍光のサンプル電圧依存性のデータである。図4(c)は燐光と蛍光の発光強度をサンプル電圧に対してプロットした結果であり、燐光が生じる閾値電圧( $V_{th}^p$ )は-2.1 Vで、蛍光が生じる閾値電圧( $V_{th}^f$ )は-3.3 Vである。つまり、 $V_{th}^p$ から $V_{th}^f$ の間は燐光のみが生じている。また、 $|V_{th}^p|$ は $S_1$ のエネルギー(2.45 eV)に対応する2.45 Vより小さいことから、 $T_1$ は $S_1$ を経由せずに形成されていると考えられ、これまで報告がされていない新規な励起子形成過程が生じている。

低電圧領域における $T_1$ の選択的形機構を図4(d)に図示する。NaCl(3ML)/Ag(111)上のPTCDAは負に帯電しており、 $V < -0.5$  VにおいてはLUMOの余剰電子が伝導に関与し、-1価の帯電状態と中性の基底状態( $S_0$ )の間で遷移が起こる(図2(e))。更に電圧をかけて $V < -2.1$  V (=  $V_{th}^p$ )になると、HOMOを占める電子が抜けることになる。このとき、LUMOを占めている余剰電子との交換相互作用からHOMOを占める2つの電子は互いに異なるエネルギーを有する。つまり、LUMOの電子に対して“反対向き”のスピンを有する電子の方がエネルギー的に不安定である。このエネルギー的に不安定な“反対向き”のスピンを持つ

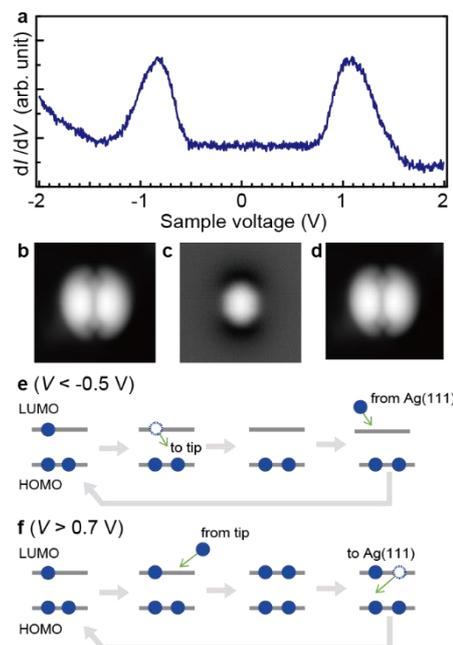


図2 PTCDA/NaCl(3ML)/Ag(111)におけるSTM測定

(a)  $dI/dV$  スペクトル。(b-d) PTCDA分子のSTM像のサンプル電圧依存性(5 pA,  $4 \times 4$  nm<sup>2</sup>)。b; -0.7 V, c; 0.3 V, d; 1.0 V。(e-f) 電子伝導機構の模式図 (e;  $V < -0.5$  V, g;  $V > 0.7$  V)

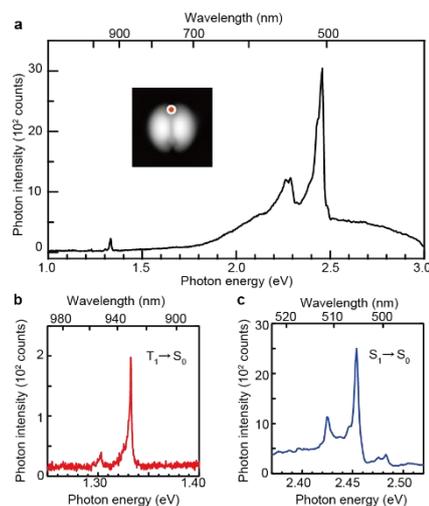


図3 PTCDA/NaCl(3ML)/Ag(111)におけるSTM発光測定

(a) 広いエネルギー範囲のSTM発光スペクトル(-3.5 V, 50 pA, 積算時間 60 sec)。インセットのSTM像(1.0 V, 5 pA,  $4 \times 4$  nm<sup>2</sup>)中の赤点は、STM発光測定時の探針位置を示している。(b-c) 詳細なSTM発光スペクトル(-3.5 V, 50 pA, 180 sec)。b; 1.25-1.40 eV, c; 2.37-2.52 eV。

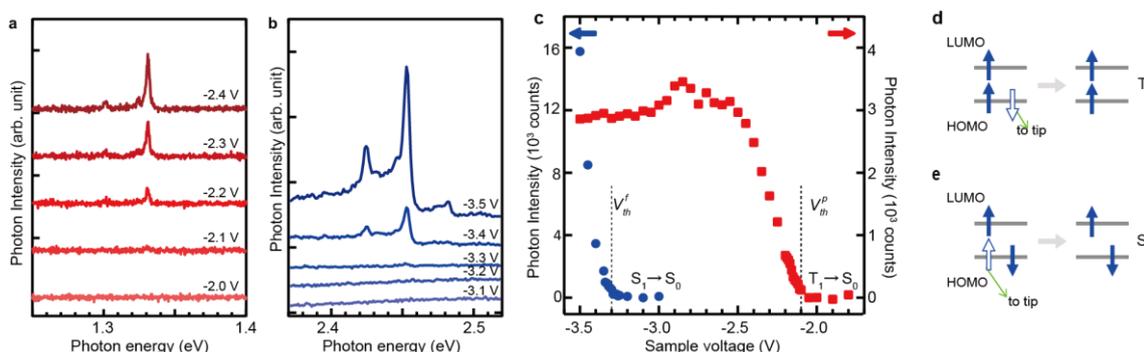


図4 PTCDA/NaCl(3ML)/Ag(111)におけるSTM発光スペクトルのサンプル電圧依存性

(a-b) STM発光スペクトルのサンプル電圧依存性(各30 pA, 180 sec). a: -2.0 から-2.4 V, b: -3.1 から-3.5 V. (c) 燐光(赤色ドット)および蛍光(青色ドット)の発光強度のサンプル電圧依存性. (d-e) 励起子形成機構の模式図. 青矢印はスピンの向きを含めた電子を示している. d:  $V < -2.1$  V, e:  $V < -3.3$  V.

電子が $V_{th}^p = -2.1$  Vにおいて抜けるようになるため、 $T_1$ のみが形成される。更に電圧を加えて $V < -3.3$  V ( $= V_{th}^f$ )になると、他方のスピンを持つ電子も抜けられるようになり、 $T_1$ とともに $S_1$ も形成されることになる。

本研究では、-1価の分子のHOMOから“反対向き”スピンの電子が抜けることによって、低電圧で $T_1$ が選択的に形成される新規現象を観測することに成功した。

## 第5章 多体状態遷移に基づく励起子形成機構の考察

フェルミの黄金律をもとに、分子の多体状態遷移が起こる条件を導出し、状態間の遷移エネルギーが重要であることを示した。本研究では、遷移エネルギーを孤立・気相分子におけるDFTおよびTD-DFT計算により抽出し、更に遮蔽効果を考慮することによって補正して求め、第3章で観測された電子伝導、および第4章の選択的な $T_1$ 形成を包括的に記述した。

## 第6章 結論および展望

本研究では、絶縁体超薄膜上に吸着した単一分子の荷電状態を操作することで、新規な電子伝導および励起子形成機構を発現させた。特に、分子を負に帯電させた場合、スピン選択的な電子伝導が生じることで $T_1$ が低電圧で選択的に形成可能であることを実証した。

現在商用化されているOLEDの主流は $T_1$ からの発光である燐光を用いたものである。低電圧で選択的な $T_1$ 形成を可能とする本研究成果は、OLEDの駆動電圧を下げることや材料選択の幅を広げると期待され、新たな原理で動作するOLEDにつながると期待される。

## 引用

1. J. Repp *et al.*, *PRL*. 94, 026803 (2005).
2. S. Fatayer *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* 13, 376 (2018).
3. P. Yu *et al.*, *PRL*. 119, 056801 (2017).
4. K. Miwa *et al.*, *Nano Lett.* 19, 2803 (2019).
5. X. H. Qiu *et al.*, *Science* 299, 542 (2003).
6. Y. Zhang *et al.*, *Nature* 531, 623 (2016).
7. H. Imada *et al.*, *Nature* 538, 364 (2016).
8. B. Doppagne *et al.*, *Science* 361, 251 (2018).
9. A. Köhler *et al.*, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 66, 71 (2009).
10. C. W. Tang *et al.*, *APL*. 51, 913 (1987).
11. M. A. Baldo *et al.*, *Nature* 395, 151 (1998).
12. K. A. Cochrane *et al.*, *Nat. Commun.* 6, 8312 (2015).
13. M. Hollerer *et al.*, *ACS Nano* 11, 6252 (2017).
14. P. K. Nayak *et al.*, *Org. Electron.* 10, 1396 (2009).
15. S. Prada *et al.*, *PRB* 78, 235423 (2008).
16. R. Paniago *et al.*, *Surf. Sci.* 336, 113 (1995).
17. M. Imai-Imada *et al.*, *PRB* 98, 201403 (2018).
18. A. Paulheim *et al.*, *PCCP*. 15, 4906 (2013).