

多重散乱理論による角度分解紫外光電子分光の理論解析

○永松伸一、解良 聡、奥平幸司、藤川高志、上野信雄
千葉大院・融合

○S. Nagamatsu, S. Kera, K. Okudaira, T. Fujikawa, and N. Ueno
Graduate Course of Advanced Integrated Science, Chiba University

【緒言】 有機デバイスなどに応用されている有機薄膜の解析等、分子配向が重要な役割を担う系では角度分解紫外光電子分光法[ARUPS]における光電子放出の角度分布の解析を用いた分子配向の研究が有効であり、その解析に理論計算を用いることで詳細な解析が可能になる。例えば、 π 共役電子と 3d 遷移金属を持つ金属フタロシアニン¹は、中心金属の 3d 軌道を含む分子軌道の解析が一般に困難であり基底関数や計算方法に強く依存する。こうした軌道は、電子物性に強く影響することから電子状態や分子配向に関する直接的な情報を解析する手法が求められている。ARUPS は、価電子帯の電子を真空紫外光で励起して放出される光電子のエネルギー依存性や角度分布を調べることで電子構造や幾何構造などの情報を含んだ光電子スペクトルを得る手法である。例えば、単結晶表面の ARUPS からその価電子帯のバンド構造、表面に吸着した分子や原子クラスターから放出される光電子スペクトルは分子配向、吸収サイト周囲の幾何構造などの知見が得られる。前者のように結晶全体に非局在化している価電子バンドからの光電子スペクトルと比べて、後者は分子や原子クラスター内に束縛された価電子軌道からの光電子放出を考えることになる。空間的に束縛されている始状態からの光電子放出を考える場合、その局在性を生かすには、本研究のような実空間での多重散乱理論を用いた光電子スペクトルの記述が最適である。本研究では、3d 遷移金属を含む金属フタロシアニンについて光電子放出の角度分布を理論的に解析しその電子状態について議論する。光電子放出の角度分布の理論計算をもとに中心金属の 3d 軌道を含む分子軌道からの光電子放出の角度分布の解析からその電子状態や分子配向の解析について検討を行う。

【理論】 始状態である価電子軌道は各原子軌道を基底関数として記述できる。分子軌道を構成する各原子軌道からの光電子放出過程をコヒーレントに重ね合わせることで光電子スペクトルを記述できる。この光電子強度 I は、

$$I(\mathbf{k}) = |M(\mathbf{k})|^2 \delta(E_f - E_i - \omega)$$
$$M(\mathbf{k}) = \sum_{An} C_{An} \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}} \sum_{L,L'} Y_L(\hat{\mathbf{k}}) [(1-X)^{-1}]_{L,L'}^{\alpha,An} m_{L',L,An}^{An}(k)_{m_p}$$

と表せる。ここで、 C_{An} は、分子軌道法などで得られる始状態の分子軌道を構成する原子 A の n 番目の軌道の展開係数である。 m は、遷移選択則や双極子動径積分をまとめた行列要素である。また、繰り込み計算を行うことで系の中の散乱を無限次まで考慮している。[1]

【結果】 Fig.1a は、Gaussian03 を用いて構造最適化した Mn(phthalocyanine) [MnPc] であり、4 重項スピン状態を仮定して得た最高被占軌道[HOMO]を示している。エネルギーが 28eV の線偏光を分子面から 45° の角度で p 偏光となるように入射した時の HOMO からの光電子放出の角度分布の計算結果である(Fig.1b)。方位角方向については平均した極角方向の角度分布であり 0° (紙面上方)が分子面に垂直な方向である。この結果を Fig.1c に示した MnPc において HOMO の軌道のうち Mn の成分のみで計算した結果と比較すると角度分布が大きく異なる。これは HOMO を構成している N や C の成分からの光電子との干渉が角度分布に強く影響した結果である。Mn の 3d 軌道と Pc 環の混成軌道の情報に敏感であることから光電子放出の角度分布の解析がその電子状態の解析に有効であることを示している。また、異なる電子状態を仮定するなど幾つかのモデル計算を元に金属フタロシアニンからの光電子放出の角度分布と電子状態についての解析を行う。

[1] S. Nagamatsu, S. Kera, K. Okudaira, T. Fujikawa, and N. Ueno, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **3** (2005) 461-465.

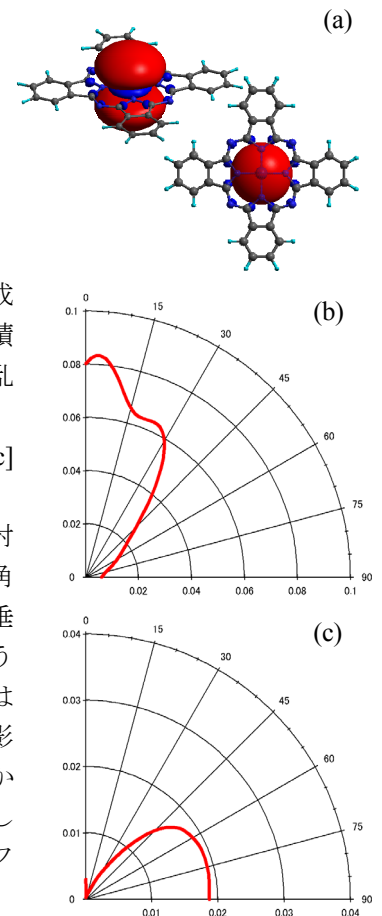


Fig.1 MnPc の計算結果