

有機半導体のイオン化エネルギーと電子親和力の 分子配向依存と四重極モーメントの影響

Effect of molecular quadrupole moment on the molecular orientation dependence of
ionization energy and electron affinity in organic semiconductor

○山田一斗¹、吉田弘幸¹、佐藤直樹¹ (1. 京大化研)

○Kazuto Yamada¹, Hiroyuki Yoshida¹, Naoki Sato¹ (1. Kyoto Univ.)

E-mail: yamada@e.kuicr.kyoto-u.ac.jp

有機半導体のイオン化エネルギーや電子親和力は物質固有の値ではなく、分子配向に依存して約 0.5 eV 異なる[1]。その起源は、分子配向によって表面電気二重層が変わるためと解釈されてきたが、実験的には確認されていなかった。これは先行研究では、基板を変えることで分子を基板に垂直または平行に配向した膜を調製し、イオン化エネルギーのみが比較されてきたことによる。我々は、イオン化エネルギーだけでなく、低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) [3]により測定した電子親和力を比較することで、分極エネルギーと表面電気二重層の寄与を分離することに成功した。これにより分子配向効果が、分極エネルギーに起因することを明らかにした[2]。本研究では、同一基板上に作製した分子配向膜について、イオン化エネルギーと電子親和力の分子配向依存性を定量的に議論し、その起源を探る。

ペンタセン-6,13-ジオン (PNQ) の真空蒸着膜について、シリコン酸化膜を基板として、未処理、グラフェンとペンタセンの単層膜を挿入した基板を用いることで、分子配向が制御できることがわかった。PNQ の配向を NEXAFS の酸素 K 殻吸収端から求めたところ、基板面に対する分子面のなす角度はそれぞれ 57°、19°、69° であった。これらの薄膜について、光電子分光法と LEIPS によりイオン化エネルギーと電子親和力を図 1 のように決定した。

正(負)電荷に対する分極エネルギー P_+ (P_-) を、イオン化エネルギー (電子親和力) の気相と固相での差として求めた (図 1)。Soos らの理論によれば、分極エネルギーのうち静電相互作用が配向依存に寄与する[5]。PNQ では、電荷-永久四重極が静電相互作用への主な寄与である。四重極モーメントと電荷のなす角 θ とすると、ポテンシャルは $3\cos^2\theta-1$ に比例する。これは図 1 の実験結果とよく一致している。このように、イオン化エネルギーと電子親和力の分子配向依存は、電荷-永久四重極相互作用によるものであることがわかった。

1. S. Duhm, et al, *Nat. Mater.* **7**, 326 (2008).
2. H. Yoshida, K. Yamada, J. Tsutsumi, N. Sato, in preparation.
3. H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012).
4. G. Heimel, et al, *Nat. Chem.* **5**, 187 (2013).
5. B. J. Topham, Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* **84**, 165405 (2011).

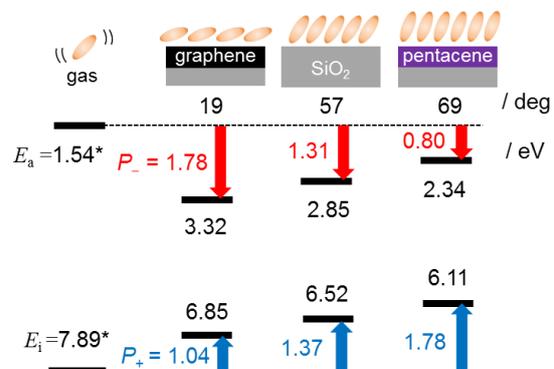


図 1. 気相・配向膜のイオン化エネルギー E_i と電子親和力 E_a 。気相の値は計算による[4]。矢印は、分極エネルギー P_- (赤)、 P_+ (青)を示す。