

2 光子光電子分光によるフェロセンを吸着した絶縁性誘起単分子膜上に生成する表面励起状態の観測

(JST, ERATO¹⁾, 慶大理工²⁾) ○ 渋田昌弘^{1), 2)}, 平田直之^{1), 2)}, 江口豊明^{1), 2)}, 中嶋敦^{1), 2)}

Probing of a surface excited state at ferrocene adsorbed on a film of organic molecular insulator

(JST, ERATO¹⁾, Keio University²⁾) ○ Masahiro Shibuta^{1), 2)}, Naoyuki Hirata^{1), 2)},
Toyoaki Eguchi^{1), 2)}, and Atsushi Nakajima^{1), 2)}

【序】 固体表面に分子が吸着すると、光化学反応や、触媒反応などの新しい機能性が発現する。これらの発現機構を理解する上では、基板と直接接している吸着第 1 層目の分子の電子励起状態に関する知見が不可欠である。分子吸着に伴い形成される電子励起状態は、基板-分子間の相互作用を強く反映するため、吸着分子の性質だけでなく、基板の種類にも大きく依存すると考えられる。これまで、導電性基板上への分子吸着については数多くの研究されているのに対し、絶縁性基板を用いた分子吸着系における電子励起状態の観測はほとんど報告されていない。今回、我々は、アルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)にフェロセン(Fc)を吸着した系を対象に、2 光子光電子分光(2PPE)を用いて、絶縁性基板表面上に吸着した分子特有の電子励起状態を観測することに成功した。

【実験】 2PPE 測定では、チタンサファイアレーザーの第 3 高調波(76 MHz, $h\nu = 4.04 \sim 4.77$ eV)を光源として用い、2 光子過程により放出された光電子を半球型エネルギー分析器で検出した。また、適当な遅延時間(Δt)を持たせた基本波あるいは第 2 高調波を重ねて入射することで励起状態の時間発展を追跡した(時間分解 2PPE)。

SAM は金(111)単結晶基板をデカンチオール($C_{10}H_{21}SH$)のエタノール溶液に 20 時間浸漬することで作成した。Fc の蒸着は、Fc 蒸気をバリアブルリークバルブを介して超高真空中に導入することで行った。吸着量は曝露時間で制御し、仕事関数変化から被覆率を見積もった。Fc 導入時および 2PPE 測定時の試料温度は 90 K に保った。

【結果と考察】 Fig. 1 に、SAM 上への Fc 吸着における 2PPE スペクトルの変化を示す。横軸は、フェルミ準位(E_F)を基準とした励起状態のエネルギーを示している。Fc 吸着に伴って、 $E_F + 2.6$ eV に新たな状態 A^* が出現した。 A^* のピーク強度は 0.7 ML 付近で最大となり、それ以上ではピーク幅が広がり、強度も減少した。このことから、 A^* は SAM 表面に直接吸着している第 1 層目の Fc に特有

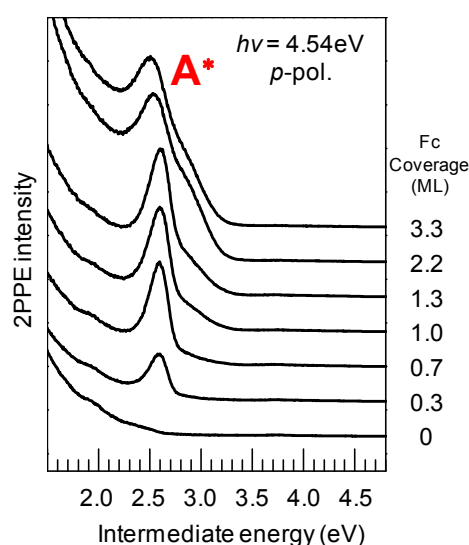


Fig. 1. Fc coverage dependence of 2PPE spectra.

の表面電子状態であると考えられる。Fc 吸着量 0.3 ML において 2PPE スペクトルの光子エネルギー依存性を調べたところ、 A^* の強度が $h\nu = 4.54\sim 4.59$ eV の時に著しく増大するのが観察された(Fig. 2(上))。この強度増強は、紫外線光電子分光法による占有状態の測定結果との比較により、 $E_F-1.9$ eV に位置する Fc 由来の占有準位から $E_F+2.6$ eV に位置する励起状態 A^* への共鳴励起によるものであることがわかった。すなわち、 A^* への励起に伴い、Fc 内にはホールが形成される。さらに A^* は励起光の偏光に強く依存し、 s -偏光では完全に消失した。このことは、 A^* からの光電子放出が表面垂直方向に強い遷移双極子モーメントをもっていることを意味している。これらの結果から、 A^* は光励起により分子内に生成されたホールと表面の鏡像電荷に電子が束縛された量子状態であると考えられる。分子内のホールにより生成される Rydberg 状態への共鳴励起は、気相 Fc において観測されている[1]。その励起エネルギーが約 5.1 eV であるのに対し、 A^* のそれが 4.57 eV とやや小さいのは、表面に誘起された鏡像電荷の寄与で、より安定化しているためであると考えられる。このような A^* の生成機構は、その励起電子の緩和過程にも大きく影響を及ぼすことがわかった。Fig. 3 は、0.3 ML Fc/SAM 表面に形成された鏡像準位(IPS)および A^* の時間分解 2PPE スペクトルである。IPS に励起された電子の寿命は 8 ps と一般的な単分子膜で観測される値よりも 2 桁ほど長く、SAM の良好な絶縁性により、一旦表面に励起された電子は長時間保持されることを示している[2]。対照的に A^* は 180 fs と比較的短い寿命を示した。これは、 A^* に励起された電子が、SAM を通って金属基板への緩和よりも早いタイムスケールで、Fc のホールと再結合することによると考えられる。導電性基板の表面上に吸着した分子の場合は、ホールの寿命が極めて短いため、 A^* に対応する状態を捉えた例は未だ報告されていない。今回観測された励起状態は、絶縁性基板に吸着した分子特有のものであり、表面での化学反応素過程を考える上で重要な知見であると考えられる。

References

- [1] G. Richer, C. Sandorfy, J. Mol. Struct. (Theochem) **123**, 317 (1985).
 [2] M. Shibuta, N. Hirata, R. Matsui, T. Eguchi, A. Nakajima, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 981 (2012).

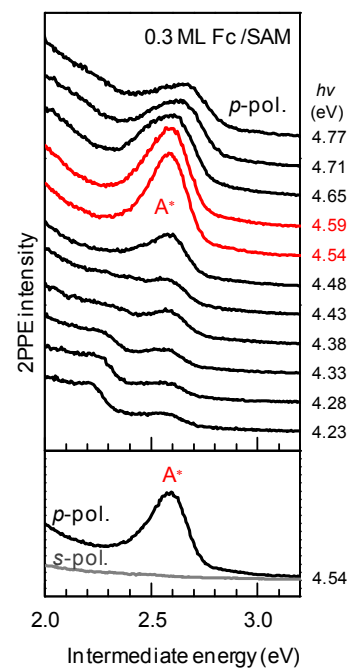


Fig. 2. Photon energy (upper) and polarization (lower) dependence of 2PPE spectra at 0.3 ML.

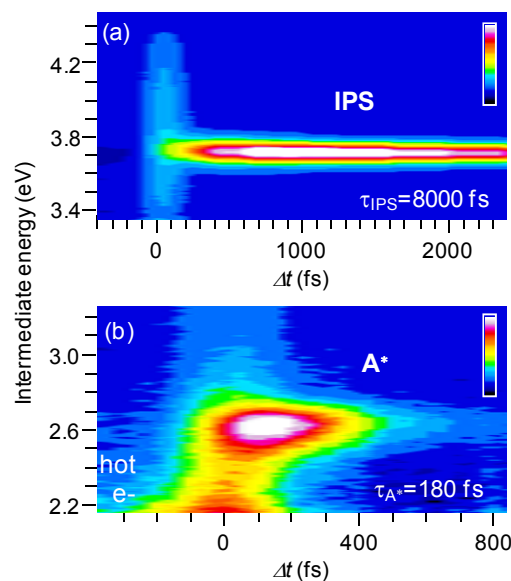


Fig. 3. Time-resolved 2PPE for 0.3 ML Fc on SAM at IPS (a) and A^* regions (b).