

クアテルチオフェン誘導体単分子膜における距離依存脱励起過程

(阪大院・理) ○村上吉成, 桐山貴旭, 斎藤理世, 上羽貴大, 山田剛司, 加藤浩之, 宗像利明

Excited electronic state dynamics and structure of oligothiophene self-assembled monolayer

(Osaka Univ.) ○Yoshinari Murakami, Yoshiaki Kiriya, Riyo Saitoh, Takahiro Ueba, Takashi Yamada, Hiroyuki S. Kato and Toshiaki Munakata

【序】微小分子デバイスに関する基礎研究として、本研究では官能基を付加した自己組織化単分子膜(SAM)を作成し、その構造と電子状態ダイナミクスとの相関について調べた。アルカンチオールにクアテルチオフェン(4T)を導入した分子(化合物 1)の SAM は、Au(111)基板と Au-S の共有結合を形成し、アルキル鎖を介して 4T 部位が層状に並ぶ構造をとると考えられる(Fig.1)。このため、絶縁的であるアルキル鎖の長さを変えることで、4T 層と基板の距離を制御できることが期待される。本研究では、これまで進めてきた 4T を有する SAM の電子状態の解明に加え、赤外反射吸収分光(IRAS)を用いた測定を行い、アルキル鎖長が及ぼす SAM 構造の変化を実験的に確認した。その上で、時間分解 2 光子光電子(2PPE)分光で観測した励起電子の脱励起過程におけるアルキル鎖長依存性が、どのような機構に基づくかを、モデルを用いた定量解析によって検討した。

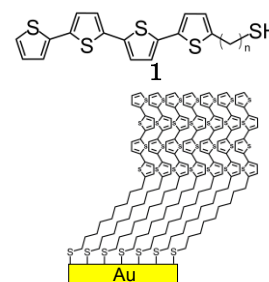


Fig.1 化合物 1 (n=9)からなる SAM

【実験】化合物 1 は大阪大学産業科学研究所安蘇研究室にて合成した。SAM は、超高真空チャンバー内で清浄化した Au(111)単結晶基板を、化合物 1(アルキル鎖長 $n = 3, 5, 7, 9, 13$)のジクロロメタン溶液に 20 時間以上浸漬して作成した。溶液から引き揚げた試料は、超音波洗浄によって余剰分子を取り除いたのち、超高真空チャンバー($< 5 \times 10^{-10}$ Torr)に導入した。2PPE の光源には、Ti:Sa レーザー(パルス幅 約 100 fs, 繰り返し周波数 76 MHz)の第 2 高調波(2ω ; 2.64~2.82 eV)と第 3 高調波(3ω ; 3.96~4.23 eV)を用いた。この励起光を超高真空チャンバー内の試料に集光し、表面垂直方向に放出された光電子を半球型電子エネルギー分析器(VG: 100AX, エネルギー分解能 20 meV)で検出した。紫外光電子分光(UPS)測定的光源には He I 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV)、電子エネルギー分析器は静電球形アナライザー(VG: CLAM4)を用いた。IRAS 測定は、JASCO FT-IR 6100 から赤外光を取り出して行った。取り出した赤外光を超高真空チャンバー内のサンプルに集光し、反射光を外部に別途備えた MCT 検出器(Kolmar Technologies: KMPV11-1-J1)で検出した。透過吸収測定では、CaF₂ 板の上に溶液を滴下、乾燥して得た試料を用いた。この膜内では、分子は特定の配向性を持たない。

【結果と考察】 $n = 9$ の化合物について、IRAS と赤外透過吸収測定の結果を Fig.2 に示す。4T の長軸方向に遷移双極子モーメントを持つ振動に由来するピークを赤、短軸方向を青、アルキル鎖由来を黒で示してある。無配向な試料の透過スペクトルに比べ、反射測定で得た SAM のスペ

クトルは赤で示したピークの強度が相対的に大きくなっており、SAM 中で 4T 部位は基板に対して立った構造をとると考えられる。他の鎖長の SAM の測定では、アルキル鎖に由来するピークの強度が鎖長とともに増加する一方で、4T 由来のピークの振動数や強度には変化が見られなかった。この結果は、どの鎖長でも SAM の構造は Fig.1 のようになっており、密度も変化しないことを示している。すなわち、鎖長の変化によって 4T 部位と基板の距離を制御できることが確認された。

占有準位と非占有準位は、それぞれ UPS と 2PPE の測定から明らかになっている。各アルキル鎖長の SAM の UPS スペクトルを Fig.3 に示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした始状態のエネルギーを示している。アルキル鎖長が変化しても占有準位のエネルギー位置は変化していない。以前の報告[1]と比較すると、フェルミ準位に近い4つのピークは形状が一致する (H0, H1 ピークは4T 分子の π 軌道由来の HOMO, HOMO-1 に帰属) ため、4T 部位の占有準位はアルキル鎖によって基板から分離していることがわかる。次に、アルキル鎖長が 9 の化合物での 2PPE 分光(励起光:2 ω 検出光:3 ω)のスペクトル(横軸は中間エネルギー)を Fig.4 に示す。2PPE スペクトルの励起波長依存性において、一定のエネルギーに観測されたピーク(L0)は、SAM の非占有準位であり。4T 分子の光学吸収(HOMO-LUMO 遷移)のピークが約 3 eV であることを考え合わせると、この非占有準位は 4T 部位の LUMO への遷移に起因した準位だと帰属できる。以上のように、4T 部位の電子準位はアルキル鎖に依存しないことが確認されている。

励起光 2 ω によって4T部位に HOMO-LUMO 遷移が生じた後の励起状態ダイナミクスは、2 ω と 3 ω の 2 パルスの時間差 Δt における時間分解 2PPE 測定で定量的に計測することができる。今回、アルキル鎖長の種類を増やし、鎖長(アルキル基の炭素数 n)に対する励起寿命 τ の変化をより詳しく測定した。まとめた結果を Fig.5 に示す。これに対し、アルキル層を電子準位の無いスペーサーとする 2つの脱励起モデル: (i)量子トンネリングモデル、(ii)励起状態遷移モデルを当てはめて検討し、それぞれ黒と緑の特性が得られた。発表では、それぞれのモデルの特徴と解析で得られたパラメータの正当性について考察し、脱励起の機構を議論する。

【参考文献】

[1] H. Fujimoto *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 4077

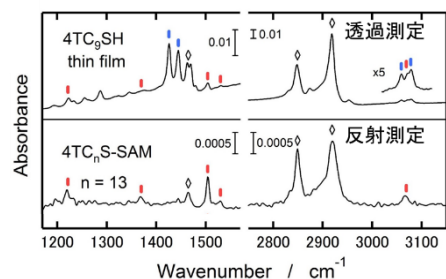


Fig.2 赤外透過吸収(上)と IRAS(下)スペクトル

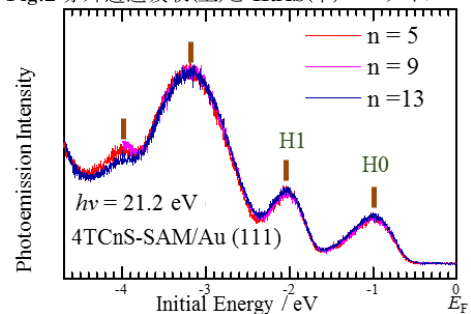


Fig.3 化合物 1 からなる SAM の UPS スペクトル

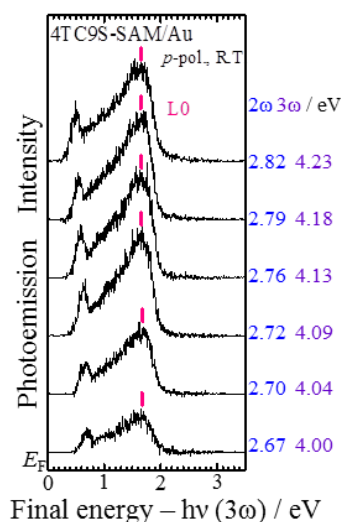


Fig.4 化合物 1(n=9)からなる SAM の 2PPE スペクトル。2 ω ,3 ω それぞれ一方のみでの 2PPE 成分は差し引いてある。横軸は、2 ω で励起した非占有準位由来のピークが一定の値をとるようにプロットしてある。

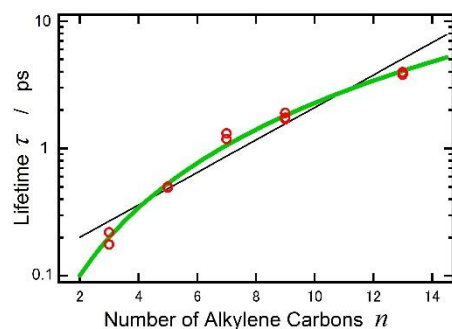


Fig.5 励起電子の寿命のアルキル鎖長依存性 赤い点は測定点、黒線は量子トンネルモデル、緑線は励起状態遷移モデルのフィッティングから得られる特性。