

3B07

## 内殻励起ダイナミクス計測から探る有機単分子膜の高速電荷移動

(広大院・理<sup>1</sup>, 広大・放射光センター<sup>2</sup>)

○和田真一<sup>1,2</sup>, 古賀亮介<sup>1</sup>, 林下弘憲<sup>1</sup>, 小川舞<sup>1</sup>, 梶川隼平<sup>1</sup>, 平谷篤也<sup>1,2</sup>

### Ultrafast charge transfer of organic monolayers probed by core-excitation dynamics measurements

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, <sup>2</sup>HSRC, Hiroshima Univ.)

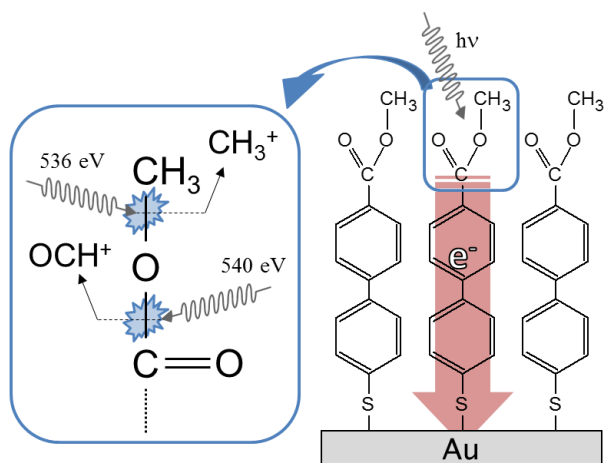
○S. Wada<sup>1,2</sup>, R. Koga<sup>1</sup>, H. Hayashita<sup>1</sup>, M. Ogawa<sup>1</sup>, J. Kajikawa<sup>1</sup>, A. Hiraya<sup>1,2</sup>

【序】 有機界面における電荷移動のナノレベルでの理解は、有機分子デバイスを基盤とした応用研究において重要である。我々は内殻電子励起による反応ダイナミクス計測という、従来の計測手法とは異なる非接触な手法で、有機単分子の高速電荷移動計測を試みたいと考えている。

本研究で着目する軟 X 線を用いた内殻励起の最大の特徴は、価電子励起とは異なる局所的な電子遷移であり、分子内の特定の原子を選択的に励起することができる点にある。そのためオージェ崩壊後のイオン性解離を経ることで、選択的な化学結合の切断が可能になる。我々は、内殻共鳴励起によるサイト選択的の化学結合切断が、反応場となる末端官能基を最表面に規則正しく配列した自己組織化単分子膜 (SAM) において顕著に観測されることを見出すとともに、その選択性が周辺分子環境に依存した電荷およびエネルギーの失活のしやすさに大きく影響されることを見出した[1]。一方、オージェ崩壊過程も電荷移動の起こりやすさによって影響を受ける。内殻電子を非占有軌道に共鳴励起すると、オージェ崩壊によって通常は共鳴オージェ電子が放出される。もし、この励起電子が基板と強く相互作用して内殻正孔寿命よりも速く基板に失活するような場合は、結果的には内殻電子を直接イオン化したことと同じになるため、正常オージェ電子が放出されることになる。したがって共鳴オージェ/正常オージェ収量比を計測することで、このような速い電子移動ダイナミクスを、内殻正孔寿命(酸素の場合で 4 fs)を基準とする速度として決定することができる (core-hole clock (CHC)法) [2,3]。

本研究では、選択的イオン脱離反応が顕著に起きる種々の SAM を対象試料に、構成分子中の反応部位から金属基板へ非局在化する電子の高速移動を CHC 法で計測し、選択的結合切断反応における選択性の違いとの関係性をもとに議論した。

【実験】 本研究では末端をメチルエステル修飾した種々の SAM を用いた(図 2)。実験は、高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-7A および広島大学放射光科学研究センター HiSOR BL13 の放射光光源を用いて行った。全電子収量および全イオン収量から内殻励起



#### 選択的イオン脱離

#### 基板への電荷移動

図 1. メチルエステル修飾 SAM での内殻共鳴励起によるサイト選択的イオン脱離と励起電子の電荷移動の概念図。(左)観測されているサイト選択的イオン脱離反応の例。O-CH<sub>3</sub> 結合の選択的切断による CH<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンと C-OCH<sub>3</sub> 結合切断による OCH<sup>+</sup>イオンの検出。(右)共鳴オージェ電子分光で議論できる内殻共鳴励起電子の高速失活。観測される電子移動は内殻正孔寿命(酸素 1s では 4 fs)と競争する程度の速さ。

スペクトルの帰属を行い、PF のシングルバンチ運転を利用した飛行時間型イオン質量測定により各脱離イオンの収量スペクトルを得た。また HiSOR で共鳴オージェスペクトルを計測し、Spectator(傍観)型オージェ成分比の変化から電子移動ダイナミクスについて考察した。

【結果と考察】  $C1s \rightarrow \sigma^*(O-CH_3)$  共鳴励起で  $CH_n^+$  イオン ( $n=0-3$ ) が選択的に脱離する。各 SAM におけるこの  $CH_n^+$  イオン収量比(フラグメンテーション比)を図3に示す。絶縁性が高い脂肪鎖 SAM MHDA に比べて、導電性が高い芳香鎖 SAM の方がフラグメンテーションを激しく起こして脱離

していることが分かる。内殻共鳴励起により選択的に解離する比較的速い過程と、付随するエネルギーの散逸による非選択的な間接解離過程によってイオンの脱離が引き起こされており[1]、両者のバランスによってフラグメンテーションパターンが決まっていると考えられる。すなわち、導電性が高い芳香鎖 SAM では、後者の比較的遅い間接過程が基板への速い電子失活によって抑制されたと考えられる。これは分子鎖長にしたがって M2P, MP1, MP0 の順にフラグメンテーションが激しくなっていることから分かる。

そこで電荷移動ダイナミクスの違いを具体的に評価するため、2 つの芳香鎖 SAM で共鳴オージェ電子スペクトルを測定した。図4は傍観型成分のみを抽出し、全オージェ収量との比としてプロットしたものである。図が示す傍観型成分の失活度合いから、いずれの芳香鎖 SAM も内殻正孔寿命よりも速い速度で電子移動失活を起こしており、鎖がより短い MP0 の方がより速く失活していることが分かる。このように内殻励起反応ダイナミクス計測法を用いることで、有機単分子の電荷移動を非接触に計測し議論することができると考えられる。

【引用文献】 [1] S. Wada et al., J. Phys: Condens. Matter 18, S1629 (2006). [2] J. Schnadt et al., Nature 418, 620 (2002). [3] A. Fohlisch et al., Nature 436, 373 (2005).

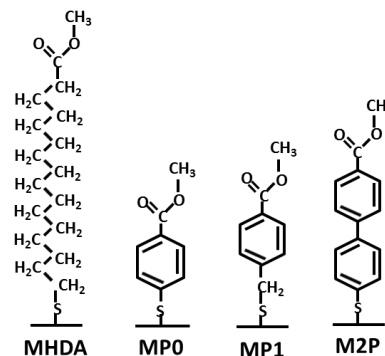


図2. 本研究で用いたメチルエステル修飾 SAM。

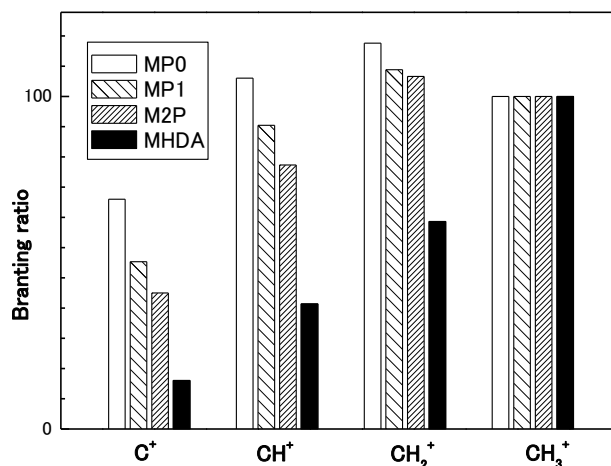


図3.  $C1s \rightarrow \sigma^*(O-CH_3)$  励起で選択的に脱離した  $CH_n^+$  イオンの収量比。

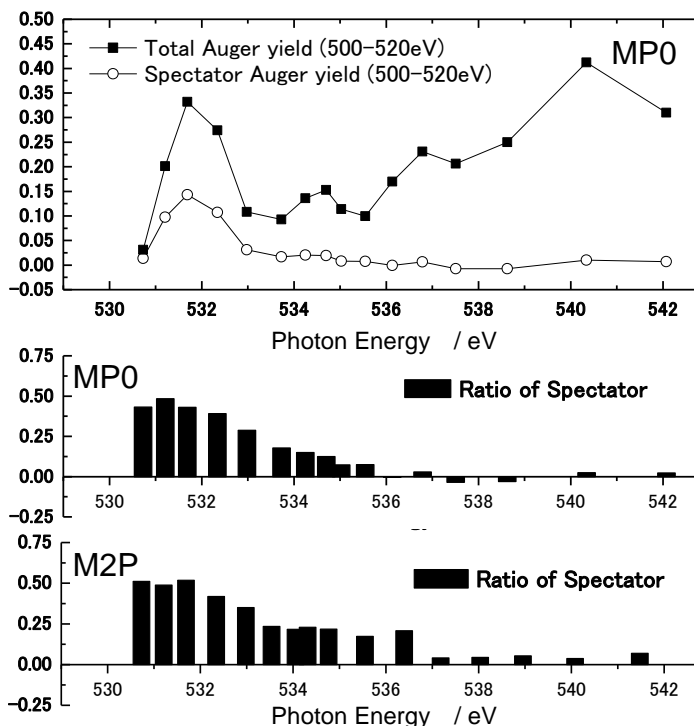


図4. MP0 および M2P SAM での酸素領域における傍観型共鳴オージェ成分比。