オリゴチオフェン誘導体単分子膜の電子励起状態ダイナミクスに与える 膜構造の影響

(阪大院・理)<u>大隅悠史</u>、村上吉成、岡上大二朗、斎藤理世、桐山貴旭、 山田剛司、加藤浩之、宗像利明

Structural Influence on Excited Electronic State Dynamics of oligothiophene selfassembled monolayer

(Osaka Univ.) <u>OSUMI Yuji,</u> MURAKAMI Yoshinari, OKAUE Daijiro, SAITOH Riyo, KIRIYAMA Yoshiaki, YAMADA Takashi, KATO Hiroyuki S. and MUNAKATA Toshiaki

【序】無機/有機膜界面における光励起ダイナミクスの解明は、基礎研究 のみならず有機光電素子などにも関連し重要である。本研究では、官能 基を付加した自己組織化単分子膜(SAM)を作製し、膜構造が電子励起状 態ダイナミクスに与える影響を時間分解2光子光電子(TR-2PPE)分光で 研究した。アルカンチオールの末端にクアテルチオフェン(4T)を結合さ せた分子(化合物1)は、メルカプト基がAu(111)基板とAu-S共有結合を 形成し、アルキル鎖を介して4T部位が層状に配列する構造をとる (Fig.1)。よって、アルキル鎖の長さを変化させると、4T層と基板の距離



Fig.1 化合物 **1**(n=9)から なる SAM

が変化することが期待される。今回は、電子励起状態の寿命において、アルキル鎖の炭素数nにおける偶奇性が見られたので報告する。実験では膜構造の同定に赤外反射吸収分光(IRAS)とX線反射率(XRR)法を用い、膜構造の変化を測定した。その上で、TR-2PPE分光で観測した励起寿命におけるアルキル鎖長依存性を解釈するモデルを検討した。

【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(n=3,5,6,7,8,9,13)のジクロロメタン溶液に20 時間以上浸漬して作製した。TR-2PPE測定において、光源にはTi:Saレーザーの第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(<5 ×10⁻¹⁰ Torr)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20meV)で検出した。IRAS測定では、フーリエ変換赤外分光 器(JASCO: FT-IR 6100)から取り出した赤外光を、超高真空チャンバー内の試料に斜入射で集光 し、反射光を外部に別途備えたMCT検出器で検出した。XRR測定はX線回折装置(Rigaku: SmartLab)を用いた。試料はドーム型真空ステージ(DHS 900)内に静置し、真空(~5.0×10^ombar) にした状態でX線を入射して測定を行った。

【結果と考察】先の研究では、n が奇数の試料に限って光励起状態のダイナミクスを報告した[1]。 今回は新たに n = 6,8の SAM を加え、n が奇数のときと比較を行った。n = 8,9の SAM につい て 2PPE の結果を Fig.2 に示す。Fig.2 の横軸は中間状態エネルギーを示している。Fig.2 中の L0 と 示したピークは、4T 部位の HOMO-LUMO 遷移に起因するエキシトンからの信号と帰属される [1,2]。Fig.2 に示すように、L0 ピークは n の偶奇によらず、ほぼ一定のエネルギー位置に観測され る。また 4T 部位の占有準位も n による大きな変化は見られず、4T 部位の電子状態は n に依存しない。

一方、励起状態ダイナミクスは、n に強く依存する[1,2]。励起パ ルス光 2ωによって4T部位に生じた励起状態の寿命は、検出パルス 光 3ωの時間差Δt における L0 ピーク強度の変化から求めることが できる(Fig.3)。n が奇数のときは n の増加に伴って長い励起寿命が 観測されたが、n が偶数のときは n-1 の SAM と同程度の励起寿命 が観測された。このような励起寿命における n の偶奇性は、SAM 中 の分子配向の変化に依ると考え、膜構造の詳しい同定を行った。

IRAS の結果を Fig.4 に示す。4T の長軸方向に遷移双極子モーメン トを持つ振動の波数を赤、短軸方向を青で示してある。4T 由来の振動 はどの n においても、青で示した波数にピークがなく、赤で示し た波数にピークが強く観測された。このことから、4T 部位は Fig.1 のように基板に対して立った構造をとることがわかる。黒 で示したピークはアルキル鎖の振動モードであり、2850 cm⁻¹と 2920 cm⁻¹のピークはそれぞれ CH₂ 対称伸縮振動、CH₂ 非対称伸 縮振動と帰属される[1,2]。n が奇数のときはこの 2 つのピーク強 度の差は僅かであった。それに対し n が偶数のときは CH₂ 非対 称伸縮振動のピーク強度の方が数倍大きくなり、明瞭な偶奇性が 現れた。従って、n の偶奇性による構造の違いは、4T 部位よりも アルキル部位に強く現れることが示唆される。

膜厚に関する情報を定量的に得るために、XRR 測定を行った。 結果を Fig.5 に示す。XRR 測定では基板-膜界面で反射した X 線 と膜表面で反射した X 線が干渉し、測定曲線に振動構造(Kiessig fringes)が現れる。この振動の検出角度が SAM の膜厚を反映す る。Fig.5 には反射の次数をマークで示している。結果として、n = 8 の膜厚は n = 7 に近く、n = 6 の膜厚は n = 5 よりも小さくな っていることが確認された。これは n が偶数のときは励起寿命が n-1 の SAM と同程度になるという Fig.3 の結果とよく対応してい る。また、n=6 の場合に他の SAM と比べて振動振幅が小さいのは、 SAM 表面の粗さが大きいためと考えられる。

先行研究において、4Tの励起寿命に見られた奇数のn依存性は、 励起 4T 部位と基板との距離の関数として理解することができた [1,2]。発表では、nの偶奇性も含めて緩和モデルと比較しながら議論 する。

参考文献

村上吉成ら,分子科学討論会 2014,東広島 2B18.
H.S. Kato *et al., J. Phys. Chem. C.*, 2015, **119**, 7400-7407.



Fig.2 化合物 1(n=8,9)から なる SAM の 2PPE スペク トル。 2ω , 3ω それぞれ一方 のみでの 2PPE 成分は差し 引いてある。横軸は、 2ω 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 うにプロットしている。



Fig.3 *Δt*に対する L0 強度の変化。 各プロットは L0 の最大強度で規 格化している。



Wavenumber / cm⁻¹ Fig.4 IRAS スペクトル



Fig.5 XRR 曲線