

2P064

2 光子光電子放射顕微鏡による有機分子膜界面の電子ダイナミクスのイメージング

(慶大理工¹, 慶大 KiPAS², JST-ERATO³) ○山際 可奈¹, 渋田 昌弘², 中嶋 敦^{1,2,3}

Imaging of electron dynamics at the interfaces of organic molecular layers by two-photon photoelectron emission microscopy

(Keio Univ.¹, Keio KiPAS², JST-ERATO³) ○Kana Yamagiwa¹, Masahiro Shibuta², and Atsushi Nakajima^{1,2,3}

【序】近年、光とプラズモンの結合状態である表面プラズモンポラリトン(SPP)を利用したエレクトロニクス・フォトニクス関連の研究が注目を集めている。とりわけ金属-誘電体界面を伝搬する SPP(伝搬型 SPP)は比較的広い波長の光を効率よく素子に閉じ込められるため、有機光電変換素子の高効率化などが期待できる。一方、有機分子薄膜が金属表面に形成されると、膜の誘電率(ϵ)に応じて伝搬型 SPP の特性は変調を受ける。比較的厚い(>数 10 nm)有機薄膜に対しては、その SPP 特性は Drude モデルを基礎とした電磁波解析で記述できるものの、単分子層(~1 nm)レベルの薄い分子膜では、金属表面における吸着配向や、金属表面原子との化学的相互作用などを考慮する必要があるため、その SPP 特性の理解が十分になされていない。そこで本研究では、2 光子光電子顕微鏡(2P-PEEM)¹ を用いて、Au(111)上のアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)を対象に、伝搬型 SPP の特性の炭素鎖長依存性を観測し、有機単分子膜の形成による伝搬型 SPP の変調の様子を精密に評価した。

【実験】SAM は超高真空(UHV)中で清浄化した Au(111)基板を種々のアルキル鎖長のアルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ (C_n); n はアルキル鎖の炭素数)のエタノール溶液(1 mM)に 20 h 浸漬することで作成した。作成した C_n -SAM は速やかに UHV チャンバーに導入した。分子レベルで均一な SAM の形成は、表面に形成される長寿命の鏡像準位² をエネルギー選別 2P-PEEM により観測することで確認した。2P-PEEM 測定では、Ti : Sa レーザーの基本波($h\nu = 1.41$ eV, 100 fs)と第 3 高調波($h\nu = 4.23$ eV, 150 fs)とをタイミングを揃えて試料に集光した。伝搬型 SPP を反映した光電子顕微画像を得るために、1 光子過程や散乱過程により大量に放出される低速の光電子(0~0.2 eV)をエネルギー選別器により除去して 2P-PEEM を観測した。また、比較のため、水銀ランプ($h\nu = \sim 6$ eV)を用いた通常の(1P-) PEEM も併せて測定した。

【結果と考察】Fig. 1 に C_6 -SAM で得られた 2P-PEEM 像(右)と、同じ領域の 1P-PEEM 像(左)を示した。1P-PEEM では主に表面の幾何学的な凹凸を反映したコントラストが得られるのに対して、2P-PEEM では 1P-PEEM で見られる縦方向に入った欠陥(傷)から、光の入射方向に沿った縞状の明瞭なコントラストが観測された。この縞は、欠陥部位において基本波でプラズモンの結合によって生成した伝搬型 SPP と、残りの基本波による分極の干渉ビートである。¹ なお、同時に入射し

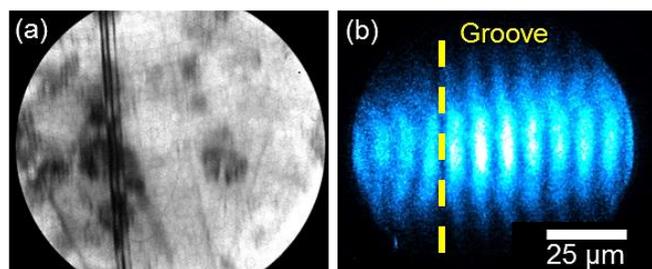


Fig. 1. C_6 -SAMの1P-(左)および2P-(右) PEEM像

ている第3高調波は、この表面分極の空間分布を光電子として真空中に取り出す役割をしている。この結果から、 C_n -SAMにおいて、その界面の伝搬型 SPP を反映した 2P-PEEM が観測可能であることがわかった。解析の結果、干渉ビートの間隔(λ_{beat})は $7.52 \pm 0.07 \mu\text{m}$ であり、清浄な金基板 ($7.99 \pm 0.05 \mu\text{m}$) の場合に比べて小さくなった。このことは、単分子膜の形成により SPP の波数分散が、真空中の伝搬光の分散関係 ($k=\omega/c$; ライトライン) からより大きく外れることで、光の波数との差が増大した結果であると理解できる。さらに、 λ_{beat} を C_n -SAM のアルキル鎖の長さを $n=10, 16$ と変えて測定すると、系統的な変化を示した (Fig. 2 および Table 1)。一般に、誘電体膜による伝搬型 SPP の変調は Kretschmann の式³を用いて表現できる。また、 C_n -SAM のアルキル鎖部分の膜厚は、アルキル鎖の長さ、その傾き ($\sim 30^\circ$)⁴ から見積もられるので、これらをもとに SAM の ϵ_{eff} を見積もると、直鎖アルカンで知られている値 ($\epsilon = 1.5 \sim 2.5$)⁵ とは大きく異なる値 ($\epsilon_{eff} > 100$) となった (Table 1)。逆に、 $\epsilon = 2.5$ の値を用いて λ_{beat} の間隔を計算すると $n \sim 18$ 程度の SAM でも、清浄な金基板で得られる値とほとんど同じである (Fig. 2 点線)。この結果は、 C_n -SAM の形成による 1 nm 程度のアルキル鎖の層に対する SPP 特性は、単分子層の厚みの均一な誘電体としての扱いでは記述できないことを示している。

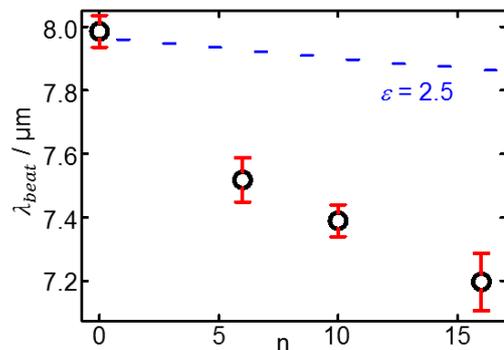


Fig. 2. λ_{beat} のアルキル鎖長依存性。上軸はアルキル鎖層の膜厚。(点線) $\epsilon = 2.5$ としたときの λ_{beat} の計算値

λ_{beat} の解析から C_n -SAM の ϵ_{eff} が非常に大きな値になることは、膜界面の金-硫黄の化学結合に起因する電子状態がアルキル鎖側に空間的に拡がることで、実質的に ϵ の大きい層が分子吸着界面に形成されていることを示唆している。このことから、 C_n -SAM は極めて優れた (ϵ の大きい) 単分子膜キャパシタとしての可能性を有していると考えられる。また、Table 1 に示すように、 $n=6$ よりも鎖長が長くなると、 ϵ_{eff} が低下する程度が小さくなることから、 ϵ の極めて大きな層の厚さは有限であり、ある程度の以上の鎖長になると、アルキル鎖の層としての ϵ を示すと考えられる。

C_n	$\lambda_{beat} / \mu\text{m}$	$h / \text{\AA}$	ϵ_{eff}
0	7.99 ± 0.05	-	-
6	7.52 ± 0.07	9.50	138
10	7.39 ± 0.05	13.8	120
16	7.20 ± 0.09	20.4	108

Table 1. λ_{beat} , アルキル鎖の膜厚 (h), Kretschmann の式と λ_{beat} , h をもとに求めた ϵ_{eff}

実際、 $n < 10$ の SAM では真空側に光電荷分離した励起電子の寿命が急激に短くなること²や、炭素数の少ない SAM ($n < 3$) では金属-硫黄界面の電子状態がアルキル鎖側にもしみ出していること⁶ が知られており、本研究で得られた結果と矛盾しない。

以上のように、2P-PEEM を用いることによって、有機単分子薄膜の伝搬型 SPP を精密に評価するとともに、 C_n -SAM が化学的に金属基板と接合していることを反映した SPP 特性を見い出すことに成功した。

文献

1. M. Shibuta, T. Eguchi, and A. Nakajima, Plasmonics 8, 1411 (2013).
2. M. Shibuta, N. Hirata, R. Matsui, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima. J. Phys. Chem. C 119, 22945 (2015).
3. E. Kretschmann, Z. Physik 241, 313 (1971).
4. J. C. Love *et al.* Chem. Rev. 105, 1103 (2005).
5. A.D. Sen, V. G. Anicich, and T. Arakelian, J. Phys. D: Appl. Phys. 25, 516 (1992).
6. S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, and Y. Morikawa, J. Phys. Chem. C 111, 11747 (2007).