

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05389

研究課題名(和文) 機能性自己組織化単分子膜の電子状態と光励起ダイナミクス

研究課題名(英文) Study on the Electronic States and the Photoinduced Dynamics of Functional Self-Assembled Monolayers

研究代表者

加藤 浩之 (Kato, Hiroyuki)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号：80300862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：単分子(または少数の分子)で機能する電子デバイス(分子デバイス)を実現するために、電極と分子間の相互作用を把握することは重要である。当研究では、まず、構造的にデザインされた機能性自己組織化単分子膜(SAM)における光励起後の電子状態ダイナミクスの研究を行った。光励起過程は時間分解2光子光電子(TR-2PPE)分光法を用いて観測され、励起された官能基が金属基板からの距離に応じてどれ程の相互作用を被るかを、定量的に捉えることができた。解析の結果、脱励起の機構は励起エネルギー遷移であると帰属された。また、複数の官能基を有する分子膜の製膜法の探索において、異種2分子膜の自己組織化にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to realize the molecular electronic devices consisting of a small amount of functionalized molecules, the exact understanding of interactions between molecules and electrodes is of importance. In this study, we first focused on the dynamics of photoexcited electronic states for functionalized self-assembled monolayers (SAMs). The photoexcited processes was measured using time-resolved two-photon photoemission (TR-2PPE) spectroscopy, and then the interactions between the excited functional groups and the metal substrate were quantitatively elucidated as a function of their distance. By the analysis of the experimental results, the dominant decay process was attributed to the excitation energy transfer. In addition, in the search for creating multi-functional molecular layers, we successfully fabricated the self-assembled heterogeneous bilayer systems.

研究分野：物理化学

キーワード：表面物理化学 時間分解2光子光電子分光 表面・界面物性 ナノ材料 分子デバイス

1. 研究開始当初の背景

現在、有機デバイスはフラットディスプレイを中心に発展し、液晶はもとより、有機ELディスプレイの製品化が進むなど、その重要性が益々高まっている。これらは、薄膜技術をベースとしたデバイスであり、トップダウン技術で成遂げられた。今後、有機デバイスが目指す一つの方向としては、単分子レベルで電子素子の機能を有し、その集合体として軽量で安価、高効率（低消費電力）で高性能な「分子デバイス」、すなわちボトムアップ技術による開発が期待されている。この実現には、電極に吸着した分子について、基礎的な裏付けのある物理化学をベースとした物性理解が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究課題では、構造的にデザインされた機能性自己組織化単分子膜(SAM)の中で、官能基が電極である金属基板から、どれ程の影響を被るか、それを如何に制御することができるかを、実験的手法によって解明することを目的とした。具体的には、次の2つのテーマについて研究した。

(1) 金属基板上に吸着した機能性 SAM 中の光励起状態がどのように減衰するかを、フェムト秒パルスレーザーを用いた光電子分光によって直接観測し、脱励起過程のメカニズムを解明する。

(2) 複数の官能基を有する高機能 SAM を研究するために、異種二分子膜の自己組織化を実現する。

3. 研究の方法

実験は、大別して「SAM の作製と構造評価」と「光励起に伴う励起電子ダイナミクス」の計測に分かれる。

SAM の作製は、通常のアルカンチオレート SAM と同様に浸漬法で行った。製膜後は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で膜の形状を観測し、赤外反射吸収分光 (IRAS) で、分子膜内の分子状態と配向を評価した。

機能性 SAM における電子準位と光励起に伴う励起電子のダイナミクスの解明には、時間分解2光子光電子(TR-2PPE)分光装置を用いた。この手法では、通常的光電子分光法では見ることが出来ない非占有準位に光励起された電子を直接観測することが可能である。これを用いて、機能性 SAM 中に光励起で生じたホットな電子の状態とダイナミクスを明らかにした。

4. 研究成果

(1) SAM 中の光励起電子ダイナミクス

実験は、アルカンチオレート SAM の末端をクアテルチオフェン (4T) で置換した $4TC_nS$ -SAM について実験を行った。実験では、アルキル鎖の炭素数 n の異なる分子を準備して、末端の 4T 基と金基板の距離を変えて、光励起の状態がどれほどの時間で減衰するか (励起寿命 τ) を計測した。これに先立って、 $4TC_nS$ -SAM は、アルキル鎖の炭素数 n を変えても末端の 4T 基の配向が変わらないことを確認した (n の偶数/奇数の違いにおいても 4T 基の配向の差は僅かだった)。よって、 n の変化は、4T 基と金基板の距離を変化させていることに相当する。図 1 に、計測した τ と n の片対数プロットを示す。 n の変化による τ の顕著な変化が見られ、光励起した電子を基板が著しく減衰させていることが示された。 τ の変化率と減衰モデルを比較検討したところ、脱励起機構は励起エネルギー移動 (ET) であることが明らかになった (図 1 の挿入図)。

くわえて、励起寿命 τ における n の偶奇効果も見出した。解析の結果、この偶奇効果が、一般に検討されている末端基の電子状態や構造の違いではなく、官能基を支えるアルキル鎖の歪で生じていることを見出した。すなわち、分子の機能をフルに引き出すためには、励起される官能基の構造だけではなく、スペーサー的な役割をはたす残基も含めた分子設計が大切であることを示している。

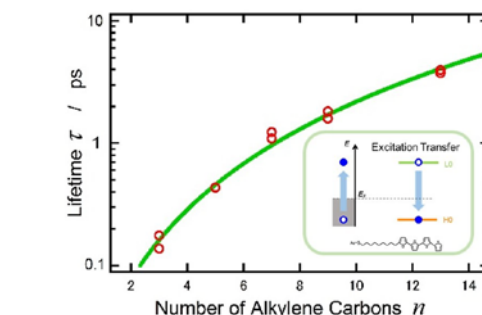


図 1. $4TC_nS$ -SAM における光励起寿命 τ とアルキル鎖長 n の関係 (挿入図は、結論された励起エネルギー移動のモデル図)。

(2) 異種二分子膜の自己組織化

分子膜中に複数の官能基を置くことは、分子デバイスの高度な機能を目指す上で重要である。当初、化学構成によって2つの官能基を単分子膜に導入することを試みたが、合成収量が少なく、多様な分子を準備して比較検討するのは困難であった。そこで、通常どおり作製した SAM の上に、異なる種類の分子膜を水素結合によって自己組織化的に製膜することに挑戦した。この製膜方法では、Au-S 結合で固定された1層目の SAM を維持したまま、比較的弱い水素結合によって2層目を成長させるため、原理的には親水基を付加した様々な分子の製膜が可能となる。また研究では、水素結合が親水基間のプロトン (H^+) 移動を容易にすることを考慮し、電子状態と H^+ 移動が相関する分子 (Cat-TTF 系分子) 膜の作製を試みた (図 2)。

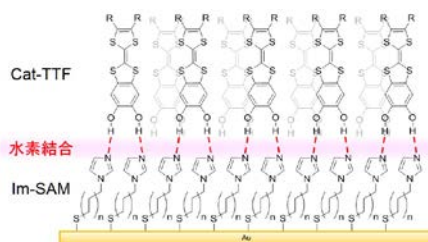


図2. イミダゾールで終端したアルカンチオラート単分子膜 (Im-SAM) 上に、電子-H⁺ 相関分子である Cat-TTF 系分子を水素結合によって吸着させた異種二分子膜の模式図。

結果として、2段階の浸漬によって、異種二分子膜を自己組織化的に製膜することに成功した。この膜において H⁺移動の誘起することができれば、今後、電子-H⁺相関物性やダイナミクスの研究に発展することが十分に期待される。これによって、新たな分子デバイスの指導原理の創出につなげたいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① H. S. Kato, S. Yoshimoto, A. Ueda, S. Yamamoto, Y. Kanematsu, M. Tachikawa, H. Mori, J. Yoshinobu, I. Matsuda, Strong hydrogen bonds at the interface between proton-donating and -accepting self-assembled monolayers on Au(111), *Langmuir*, Vol. 34, 2018, pp. 2189-2197 (査読有)
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03451.
- ② H. S. Kato, Y. Murakami, R. Saitoh, Y. Kiriya, Y. Osumi, D. Okaue, T. Ueba, T. Yamada, Y. Ie, Y. Aso, T. Munakata, Influence of molecular distortion on the exciton quenching for quarterthiophene-terminated self-assembled monolayers on Au(111), *Surf. Sci.*, Vol. 669, 2018, pp. 160-168 (査読有)
DOI: 10.1016/j.susc.2017.11.014
- ③ H. S. Kato, Y. Murakami, Y. Kiriya, R. Saitoh, T. Ueba, T. Yamada, Y. Ie, Y. Aso, T. Munakata, Decay of the exciton in quarterthiophene-terminated alkanethiolate self-assembled monolayers on Au(111), *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, 2015, pp. 7400-7407 (査読有)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02105.

[学会発表] (計43件)

- ① 加藤浩之, 吉本真也, 上田顕, 山本達, 兼松佑典, 立川仁典, 森初果, 吉信淳, 松田巖, 水素結合による異種二分子膜の

自己組織化と分子物性制御, 第8回分子アーキテクニクス研究会, 2017年12月4日, 松山, 愛媛.

- ② H. S. Kato, S. Yoshimoto, A. Ueda, S. Yamamoto, Y. Kanematsu, M. Tachikawa, H. Mori, J. Yoshinobu, I. Matsuda, Predesigned Formation of Strongly Hydrogen-Bonding Heterogeneous Bilayer on Au(111), The 5th Ito International Research Conference, "Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction", 2017年11月20日, Tokyo, Japan.
- ③ 加藤浩之, 吉本真也, 上田顕, 山本達, 森初果, 吉信淳, 松田巖, 水素結合による自己組織化単分子膜上のヘテロ分子膜形成, 分子科学討論会2017, 2017年9月18日, 仙台, 宮城.
- ④ H. S. Kato, Quenching Process of the Exciton in Functional Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on the Au(111) Surfaces, 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium "Frontiers in Molecular Science: Structure, Dynamics, and Function of Molecules and Complexes", 2017年7月11日, Pusan, South Korea.
- ⑤ H. S. Kato, Y. Murakami, R. Saitoh, Y. Osumi, D. Okaue, Y. Kiriya, T. Yamada, T. Munakata, Long Range Quenching Process via the Au Substrate for Photoexcited Quaterthiophene-End-Groups in Alkanethiolate-Derivative Self-Assembled Monolayers, Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2017年1月24日, Kyoto, Japan.
- ⑥ H. S. Kato, Y. Murakami, R. Saitoh, Y. Osumi, D. Okaue, Y. Kiriya, T. Yamada, T. Munakata, Study of the Photoexcitation State and its Quenching Mechanism for Quaterthiophene-Terminated Alkanethiolate SAMs on Au(111), Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology (AsiaNANO 2016), 2016年10月11日, Hokkaido, Japan.
- ⑦ 加藤浩之, チオール自己組織化単分子膜の高度機能化に向けた基礎研究: 光励起と複官能基化, 東京大学物性研究所放射光セミナー, 2015年9月1日, 柏市, 千葉.
- ⑧ H. S. Kato, Y. Murakami, Y. Kiriya, R. Saito, T. Ueba, T. Yamada, T. Munakata, Quenching Process of the Photoexcited Electrons in Quaterthiophene-Terminated Alkanethiolate SAM on Au(111), The 9th International

Symposium on Ultrafast Surface
Dynamics (USD9), 2015 年 5 月 26 日,
Shiga, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 浩之 (KATO, Hiroyuki)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号： 80300862

(2) 研究分担者

宗像 利明 (MUNAKATA, Toshiaki)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号： 20150873