

単分子膜内の分子構造と物性変化



研究ノート

加藤 浩之*

Study of Molecular Configuration and Property Modification
in the Monolayers on Surfaces

Key Words : Nanotechnology, Molecular electronics, Self-Assembly, Exciton lifetime

はじめに

分子は我々がデザイン可能な最小の物質である。個々の分子に機能を持たせ、その集合体として高度な機能を発現させる仕組み「分子デバイス」を創出することは、化学分野におけるひとつの夢である。分子を使った電子デバイスといえば、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイが思いあたる。この恩恵は絶大で、使わない日が無いほどに製品として既に幅広く普及しており、技術として成熟の域に達していると思われる。しかしながら、その分子層は数十から数百ナノメートルの薄膜で構成されており、個々の分子の特性を活かすというよりは分子性材料を薄膜技術で実装したデバイスと見た方が良くであろう。よって、冒頭で述べた個々の分子の特徴を活かした「分子デバイス」の実状としては、未だにその能力を十分に引き出すレベルには至ってはならず、研究のさなかにあると捉えるべきである。

ミレニアムイヤーに米国の大統領が行った国家ナノテクノロジー・イニシアティブの演説をかき取り、「ナノテク」は大きな潮流となって多方面に技術革新をもたらした。中でも、ナノギャップ電極や局所プローブ顕微鏡による研究が進み、真に単分子の電気伝導特性や分子振動、スピン挙動、発光特性が測れるようになったこと、その成果として単分子物性について多くの基礎的理解が進んだことは、

分子デバイスの実現に向けて大きな進展であった。一方で、実用的な分子デバイスを如何に構築し社会に還元するかについては、今も突破口を模索している状況にあり、基礎から応用の様々なレベルで多角的に検討を重ね議論する必要がある。

自己組織化単分子膜で探る光励起挙動

今回、研究ノートで紹介するのは、単分子膜内の光励起状態が基板からどれ程の影響を受けるかを定量的に捉え、その起源を明らかにした研究である^{1)~3)}。この研究課題における議論のポイントは次の2つである：

- (1) 光励起状態を失活させる経路の同定
- (2) 分子膜内の分子構造制御

上記は全く異なった2つの項目に思えるが、両者を追求することは研究を進める上で必須であり、分子デバイスを実現するために必要な要素が多分に含まれている。

分子の光励起状態は、有機 EL における蛍光直前の分子状態でもある。よって、励起状態を十分な時間（蛍光の時定数は数ナノ秒）保つことは素子の発光効率の向上に不可欠である。また、有機太陽電池でも光の吸収で生成した電子と正孔を分離するために光励起状態を十分に維持する必要がある。これらに対し、金属等の導電性基板は、その周囲にある励起分子を著しく失活させることが知られている。このことは信号の入出力を担う電極が分子の能力を衰退させる可能性を示すもので、分子レベルで制御された微小の分子デバイスを実現する際に大きな障害となり得る。そこで、項目1で示すように、脱励起機構を正しく知り、その影響を抑制する策を講じることが重要である。

光励起状態からの脱励起機構を明らかにするには、励起寿命を基板 - 励起子間の距離の関数として計測



* Hiroyuki S. KATO

1966年8月生まれ
総合研究大学院大学 数物科学研究科
構造分子科学専攻 博士後期課程修了
(1996年)
現在、大阪大学 大学院理学研究科
化学専攻 准教授 博士(理学)
専門/表面物理化学
TEL : 06-6850-6570
FAX : 06-6850-5779
E-mail : hirokato@chem.sci.osaka-u.ac.jp

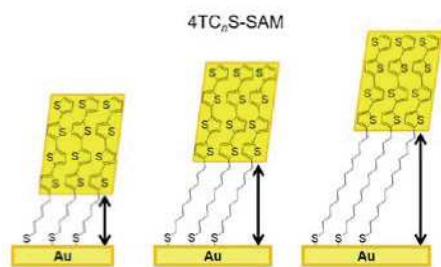


図1 金表面に製膜した4TC_nS-SAM構造の概略図。基板と4T部位の距離をアルキル鎖長 n で制御する¹⁾⁻³⁾。

し、各種脱励起モデルと比較するのが常套手段である。しかしながら、同様の実験の多くは、単層膜から多層膜へ膜厚を変化させて実験しているため、様々な吸着状態と様々な脱励起のパスが生じて複雑な挙動となり、解析が困難となることが多かった。この問題に対し我々は、金 (Au) を基板として、光励起が容易なクアテルチオフェン (4T) で終端したアルカンチオラート自己組織化単分子膜 (4TC_nS-SAM:ここで n はアルキル鎖のCH₂ユニットの数) を実験試料に選んだ (図1)。これによって、分子膜の構造を揃えつつアルキル鎖長 n を変更し、基板-励起部位間の距離を正確に変化させて (すなわち項目2を実現して)、高い精度の解析をすることに成功した¹⁾⁻³⁾。

また、アルカンチオラートSAMを活用することは、分子デバイスの実現に向けた布石でもある。これまで、単一分子分析で成果を上げた研究の多くは、超高真空・極低温の環境で実験されたものが殆どであった。しかしながら、分子デバイスの活用を考えると、大気下の常温でも扱えることが望ましく、かつ自己組織化によって一度に多数の分子の配列を整えられることが理想である。アルカンチオラートSAMは、清浄なAu基板をチオール試薬が溶けた溶液に浸すだけで自己組織化する膜であり、化学的に安定であるため、大気にさらしても整った単分子膜の構造を保つことが分かっている。また、基板との結合を担うチオールをリン酸基やシラン系のカップリング剤とすることで酸化物表面への展開も可能である。このため、SAMをベースに官能基を挿入した膜で、どこまで構造を整えて物性を引き出せるかを検討することは、将来の分子デバイスの設計において重要な知見となることが期待される。

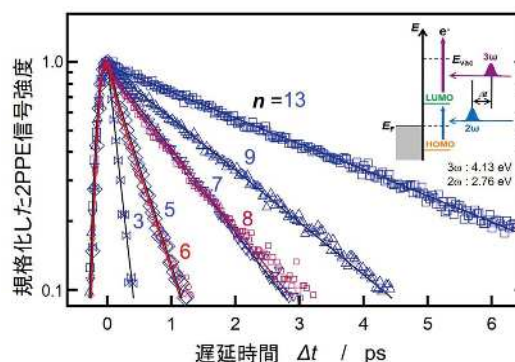


図2 TR-2PPE測定によって測定した光励起4TC_nS-SAM試料の減衰特性。挿入図は、TR-2PPE分光で計測されるエネルギー準位の概念図¹⁾⁻³⁾。

光励起寿命の測定

光励起状態の観測には、フェムト秒パルスレーザーによる時間分解2光子光電子 (TR-2PPE) 分光を用いた。図2の挿入図にTR-2PPE分光で観測する電子準位の概略図を示す。測定では、まずレーザーの第二高調波 (2ω) をポンプ光として4T部位にあるHOMO-LUMO由来の電子遷移を誘起し光励起状態を作る。続く第三高調波 (3ω) をプローブ光として光電子放出を起し励起準位を観測する。このときポンプ光に対するプローブ光の遅延時間 Δt を適宜調整することで励起準位の時間発展を観測することができる。

図2のプロットは、アルキル鎖長の異なる4TC_nS-SAMについて、2PPE信号強度を Δt の関数として片対数表示したものである。ポンプ光によって $\Delta t = 0$ psにできた光励起状態が、時間経過とともに減少している様子が分かる。しかも、アルキル鎖長 n の変化にあわせて、減衰速度が著しく変化していることが確認できる。また、それぞれの減衰特性は、片対数表示において直線でフィットできることから、1成分の指数関数で減衰していることが分かる。したがって、励起状態は1種類のみであり、その励起寿命はアルキル鎖長 (表面と4Tの距離) で大きく変化していることが明らかである。4Tの光励起寿命 τ は減衰特性の傾きから求められる。一般に多層膜試料では、同様の実験において多成分の減衰特性となることが殆どで厳密な解析は困難である。これに対し、我々の実験では、1成分のみの減衰特性を捉えることに成功しており、より正確な脱励起ダイナミクスの解明が可能である¹⁾⁻³⁾。

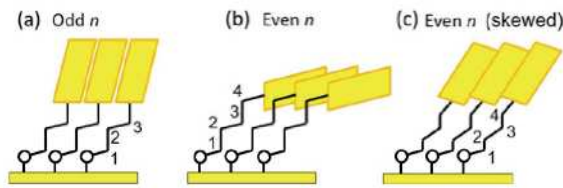


図3 4TC_nS-SAM 試料のアルキル鎖長 *n* の偶奇性によって予想される分子構造の変化²⁾。

図2のプロットを詳しくみると、*n* が奇数の場合と偶数の場合とでは励起寿命の変化に段が生じていることが分かる。これは、分子がアルキル鎖の末端にある4T部位の立体障害を是正しようと骨格を歪ませるためだと考えられる(図3)。

メチル基で終端した通常のアルカンチオラートSAMは、アルキル鎖は直線的で高い密度でパッキングしていることが知られている。このとき、アルキル鎖は全て *trans* 配座であり、*n* の偶奇によって末端のメチル基の向きが大きく変化する。4TC_nS-SAMでは、アルキル鎖が *trans* 配座のままだと、*n* が偶数のとき4Tの重なりが大きくなり吸着エネルギーで損をする(図3b)。これを是正するために、4Tが立ち上がってアルキル鎖がねじれると予想される(図3c)。実際に、赤外反射吸収分光(IRAS)による解析でも、これを支持する結果を得ている²⁾。

単分子膜内の分子構造の評価

単分子膜内の分子構造を実験的に明らかにするために、X線反射率(XRR)測定を行った³⁾。結果を図4に示す。一般にX線は重い元素ほど反射率が高いので、軽い元素でできた有機単分子膜からの信号は小さく、手法としては不向きである。それでも丁寧な測定と解析を行うことで十分な情報を得ることが可能であった。アルキル鎖長 *n* が奇数である場合、4T層の厚みは一定で、アルキル層の厚みのみが *n* に比例して変化していることが確認された。この時、アルキル層の厚みは *trans* 配座模型と良い一致を示した。一方、*n* が偶数の場合は、4Tは立っているものの傾く傾向が強くなり、アルキル層の厚みも薄い。これらは図3の構造模型を裏付ける結果である³⁾。したがって、機能性分子膜の設計では、官能基の形状に比べ、1つのCH₂ユニットの不整合も無視できないことが伺える。

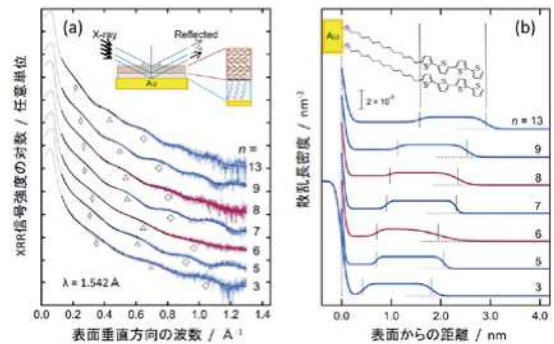


図4 XRR測定による4TC_nS-SAM試料の構造解析：(a) 反射率分布、(b) 解析から得られた膜内の密度分布³⁾。

光励起状態からの脱励起過程

上記のようにTR-2PPE測定とXRR測定によって、光励起寿命 τ と表面から単分子膜内の励起部位までの距離 *d* をそれぞれ明らかにできた。脱励起機構を同定するために、 τ を *d* の関数として脱励起モデルと比較した。候補としては、励起部位の電子軌道が表面と接していないので、量子トンネル機構か励起移動機構に絞られる。前者では *d* に対する τ の変化が指数関数で表されるのに対し、後者は *d* のべき乗則で表されるという違いがある。結論として、後者の励起移動機構が今回の実験結果を良く再現した(図5)³⁾。ここで *n* が偶数である場合も含め実験結果を良く再現していることは注目値する。以上の解析から、表面近傍の分子の光励起寿命を著しく減少させる機構として励起移動の関与が明らかになった。

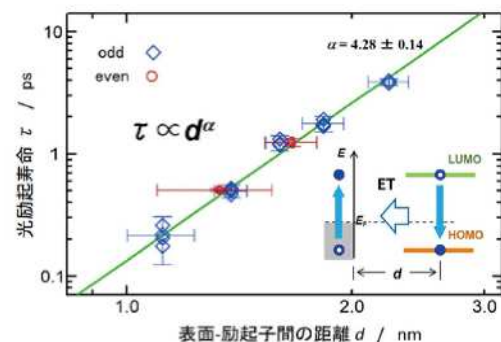


図5 光励起寿命 τ と表面 - 励起子間の距離 *d* の両対数プロット。緑線は励起移動モデルでフィットされた特性³⁾。

おわりに

本稿では、4TC_nS-SAM を試料に、TR-2PPE 測

定と XRR 測定から光励起した 4T 部位の脱励起機構を同定した研究を紹介した。従来、表面近傍における励起移動機構はあまり注目されていなかったが、当研究によって主要な脱励起のパスであることが明らかになった。原理的に、この脱励起機構は発光するどの分子にもあてはまるので考慮することは重要である。一方、直近の研究において、これに抗い、単分子膜中でも励起寿命が長く発光強度も強い分子が見出された⁴⁾。分子の多様性には驚かされるばかりである。今後も物理化学の視点から研究を続け分子デバイスの実現に資する研究を続けていきたい。

参考文献

- 1) H. S. Kato, Y. Murakami, Y. Kiriyama, R. Saitoh, T. Ueba, T. Yamada, Y. Ie, Y. Aso, T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **119**, 7400 (2015).
- 2) H. S. Kato, Y. Murakami, R. Saitoh, Y. Osumi, D. Okaue, Y. Kiriyama, T. Ueba, T. Yamada, Y. Ie, Y. Aso, T. Munakata, *Surf. Sci.* **669**, 160 (2018).
- 3) Y. Osumi, T. Yamada, Y. Ie, H. S. Kato, *J. Phys. Chem. C* **123**, 16127 (2019).
- 4) T. Yamada, K. Araragi, H. S. Kato, T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **124**, 12485 (2020).

