

アルカンチオールならびにフェロセン修飾した
自己組織化単分子膜の電子物性の解明

2012年度

平田 直之

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	平田 直之
主論文題目： アルカンチオールならびにフェロセン修飾した自己組織化単分子膜の電子物性の解明			
(内容の要旨) <p>自己組織化単分子膜とは、有機分子が固体基板表面へ吸着し、自発的にある特定の構造に組み立てられた単分子膜のことであり、次世代の有機薄膜デバイスへの応用・実用化に対しても大きく期待されている。その中で、金表面に構築されたアルカンチオール自己組織化単分子膜は、配向性・秩序性の高い分子膜として簡易に形成できる上に、アルキル鎖末端に種々の官能基を導入することにより、表面に化学的活性や光応答性などの機能性を付与することができる最も基本的なモデルシステムである。これまで、単分子膜の幾何構造や形成過程、官能基個々の機能性に関しては、様々な測定手法により幅広く研究されてきている。しかしながら、膜表面および固体基板との界面における、電子状態や電子の励起・緩和などの電子ダイナミクスに関しては、単分子膜の様々な機能性の発現単位として極めて重要な知見であるにもかかわらず、これまで測定手法の確立が十分でなかったことなどから、未解明な部分も多い。特に電子の励起や緩和過程の解明にはピコ秒からフェムト秒のオーダーで起きるため、緩和時間と同等以上の時間分解能を有する分光法が必要である。</p> <p>そこで本論文では、フェムト秒の超短パルス光を用いた2光子光電子分光法により、金表面上のアルカンチオール自己組織化単分子膜、ならびに末端にフェロセンを修飾した自己組織化単分子膜の占有・非占有電子状態および電子ダイナミクスの解明を目指した。</p> <p>第1章では、本研究の背景と各章の内容を概説し、第2章では、紫外光電子分光法、2光子光電子分光法の測定原理および測定装置について詳述した。</p> <p>第3章では、2光子光電子分光法による、アルカンチオール自己組織化単分子膜の電子状態の解明を詳述した。観測された占有・非占有準位のうち、金-チオール界面に局在化した非占有準位が、基板の温度変化に対してエネルギーシフトする様子を見出し、その原因はアルキル鎖の傾きの変化に伴う、硫黄原子間の相互作用の大きさの変化であることを明らかにした。</p> <p>第4章では、時間分解2光子光電子分光法によるアルカンチオール自己組織化単分子膜の電子ダイナミクスの解明を詳述した。1つ目のパルス光により膜上の鏡像準位に励起された電子が、数十ピコ秒にわたって準位内に留まることを見出し、さらにその電子の寿命がアルキル鎖の長さを変えることにより制御できることを明らかにした。</p> <p>第5章では、機能性分子として末端にフェロセンを導入した自己組織化単分子膜に対して、電子状態の形成とその電子ダイナミクスを詳述した。電子状態としてはフェロセンの特徴を見出し、その信号強度もフェロセンの吸着量に依存していることがわかった。また、フェロセン単分子膜では、膜の秩序性・配向性の程度によって鏡像準位に励起された電子の寿命を大きく左右され、膜の秩序性の向上によって励起電子の寿命が長くなることを見出した。</p> <p>第6章では、各章の結論を述べ、本研究の成果をまとめた。</p>			

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Integrated Design Engineering	Student Identification Number 81046043	SURNAME, First name HIRATA, Naoyuki
<p>Title</p> <p style="text-align: center;">Investigation of the Electronic Properties of Alkanethiolate and Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers</p>		
<p>Abstract</p> <p>Self-assembled monolayers (SAMs) are molecular films that are formed by adsorbing the organic molecules onto the substrate and assembling into the specific structures spontaneously, and are also significantly expected to be applied to the advanced organic thin films. Among them, alkanethiolate SAM formed on the Au(111) substrate is the most basic model system which can be formed as the highly ordered structure easily and can be given the functionalities such as chemical activation and optical response by introducing various functional groups at the end of the alkyl chains. In the previous studies, the geometric structures or self-assembly mechanisms of SAMs, and the functionalities of individual functional group have been widely investigated by various measurements. However, the electronic structures or electron dynamics such as excitation and relaxation at the surface or interface have not been investigated well because the establishment of experimental methods has not been sufficiently developed. Since the electronic excitation or relaxation processes occur in the picosecond (ps) or femtosecond (fs) time scales, it is indispensable to develop the spectroscopic methods to observe the ultrafast phenomena.</p> <p>In this thesis, by using the two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy with femtosecond pulse laser, the occupied and unoccupied electronic structures and their dynamics of alkanethiolate SAM on Au(111) surface and ferrocene- (Fc-) terminated SAM have been investigated.</p> <p>In Chapter 1, the research background and the content of each chapter in this thesis are described, and in the following Chapter 2, the experimental principles and apparatus of ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) and 2PPE measurements are described.</p> <p>In Chapter 3, the investigation of electronic structures for alkanethiolate SAMs by 2PPE is described. Among observed occupied and unoccupied electronic states, the localized unoccupied state at the interface between Au and thiol was energetically shifted with temperature, and this origin was found to be the change of the interaction between neighboring sulfur atoms accompanied by the tilt angle change of the alkyl chains.</p> <p>In Chapter 4, the investigation of electron dynamics for alkanethiolate SAMs by time-resolved (TR-) 2PPE is described. The electrons excited to the image potential state (IPS) by pump pulse stay for tens of ps, and moreover, the lifetime of them can be controlled by changing the alkyl chain length.</p> <p>In Chapter 5, the investigation of the electronic structures and dynamics for Fc-terminated SAMs as the introduction of functional group is described. As the electronic structure, the feature of Fc has been revealed and its intensity depends on the amount of Fc molecules. For the electron dynamics via IPS, the short lifetime was observed for ferrocenyl-SAM due to the low molecular orderings. By inserting the alkanethiol molecules into ferrocenyl-SAM, the lifetime was lengthened due to the improvement of the ordered structure.</p> <p>In Chapter 6, the results in this thesis are summarized.</p>		