

令和 5 年 5 月 7 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20538

研究課題名（和文）軟X線電子分光による単分子素子の非接触導電性評価

研究課題名（英文）Non-contact measurement of single molecular devices by soft X-ray electron spectroscopy

研究代表者

仁王頭 明伸（Niozu, Akinobu）

広島大学・先進理工系科学研究科（理）・助教

研究者番号：60910320

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では軟X線電子分光を用いて、分子素子の導電性を非接触に評価することを試みた。分子素子をモデル化した系として、2つのベンゼン環の間のねじれ角が異なるビフェニル分子が金基板に吸着した自己組織化単分子膜（SAM）試料を用いた。作製したSAMについて軟X線電子分光計測を行い、電荷移動ダイナミクスの観測を試みた。実験で得られたオージェ電子スペクトルにおけるスペクトル形状の変化から、ねじれ角に依存した電荷移動時間の変化を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではビフェニル分子のねじれ角に依存して電荷移動時間が変化することを見出し、軟X線光電子分光法による分子の非接触導電性評価を実証した。この結果から、分子構造と電荷移動ダイナミクスの関係についての基礎的な知見が得られた。また今後この手法を発展させることで、他の多く分子系について同様の非接触導電性評価が可能となると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we attempted to evaluate the conductivity of molecular devices in a non-contact manner using soft X-ray electron spectroscopy. Self-assembled monolayers (SAMs) of biphenyl derivatives with different torsional angles between the two benzene rings were prepared on Au substrates as a model system for molecular devices. Soft X-ray electron spectroscopy was performed on the SAMs to observe the charge transfer dynamics. Based on the difference in the obtained Auger electron spectra, we identified a change in the charge transfer time dependent on the torsional angle.

研究分野：ナノ構造化学

キーワード：自己組織化単分子膜

### 1. 研究開始当初の背景

分子が電極間に架橋した分子素子は、次世代分子エレクトロニクスへの応用が期待される重要な研究対象である。これら分子素子の設計・実現には、分子構造とその導電特性の関係についての理解が不可欠である。これまで単一分子の導電性については、ブレイクジャンクション法（細線を機械的に切断して分子接合を作る方法）などの直接接触による導電性計測によって理解が進められてきた。しかしこの方法では、分子と金属の接合部位の構造がよく規定されない、などの課題があった。

一方で我々は軟 X 線による内殻電子励起を用いた異なるアプローチである core-hole clock (CHC) 法に注目した。内殻電子励起は局所的な電子遷移であり、分子内の特定の原子を選択的に励起して局所的に電荷を発生させることができる。原子を内殻共鳴励起すると共鳴オージェ崩壊と呼ばれる電子放出を伴う電子緩和が数フェムト秒程度で起こる。この時、分子が金属基板と接合し電子的に強く相互作用を持つ場合には、共鳴励起によって局所的に生成された励起電子が分子を介して基板に移動する。この電子移動が内殻正孔寿命と競合する程度に速い場合は、共鳴オージェ電子の放出が抑制されて、より低いエネルギーのオージェ電子が放出される。したがってエネルギーの異なるオージェ電子の収量比を計測することで、このような速い電荷移動時間を、内殻正孔寿命を基準に決定することができる。

### 2. 研究の目的

本研究では、CHC 法を用いて単分子の導電性を非接触に評価可能であることを実証することを目的とした。この手法をビフェニル分子に適用し、分子構造に依存してその導電性がどのように変化するか、実験的に明らかにした。

### 3. 研究の方法

本研究では、有機分子が金基板上に配向した自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM) を対象とした。実験ではメチル基の導入によりねじれ角が変化した 3 種のビフェニル誘導体 SAM (図 1) を用いた。ビフェニル分子ではねじれ角の大きさに依存して共役の度合いが変化し、分子導電性が変化する。そこでねじれ角に依存した電荷移動時間の違いを、CHC 法を用いて検証した。CHC 法では分子末端のメチルエステル基の酸素原子の内殻共鳴励起を用いた。

本研究で新たに用いた(B)(C)のビフェニルチオール試薬は東京化成工業株式会社に受託合成を依頼した。試料作製では、まず Si 基板 (1 cm × 1 cm) にチタン 5 nm、金 Au 100 nm を蒸着した。得られた金基板を各分子試薬 1 mM のエタノール溶液に 24 時間浸漬した。基板を溶液から取り出した後、溶媒でリンスを行い、窒素ガス中で乾燥させた。作製した SAM 試料の評価は X 線吸収端微細構造 (near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) 計測により行った。NEXAFS 測定および軟 X 線電子分光計測は HiSOR BL13 にて行った。NEXAFS 測定では、全電子収量法により C1s 吸収端および O1s 吸収端領域の NEXAFS スペクトルを測定した。測定を異なる軟 X 線ビームの入射角を変え行うことで、スペクトルの偏光依存性を検証した。軟 X 線電子分光計測は酸素 K 吸収端領域にて行った。分子末端のメチルエステル部位の O(C=O) 原子の内殻 1s 電子を  $\pi^*$  軌道へ内殻共鳴励起し、共鳴オージェ電子スペクトルを、静電半球型分析器を用いて計測した。

また SAM 中での各ビフェニル分子のねじれ角を評価するために、密度汎関数 (DFT) 法を用いて分子構造の最適化計算を行った。

### 4. 研究成果

作製した SAM 試料の C1s NEXAFS スペクトルではベンゼン環の C 原子やメチルエステル部位の C(C=O) 原子の内殻 1s 軌道から  $\pi^*$  軌道への遷移に対応するピークが観測された。またこれらのスペクトルでは明瞭な偏光依存性が観測され、分子が直立した配向で基板に吸着していることが示唆された。また O1s NEXAFS スペクトルではメチルエステル部位の 2 種の酸素原子 O(C=O) および O(O-C) から  $\pi^*$  軌道への遷移に対応するピークが観測された。得られたスペクトルは過去にメチルエステル基を持つ高分子について報告された結果と類似であった。

図 2 に実験で得られた共鳴オージェ電子スペクトルを示す。これらのスペクトルではスペクタ型オージェ崩壊に対応するピークが観測された。これらの共鳴オージェ電子スペクトル

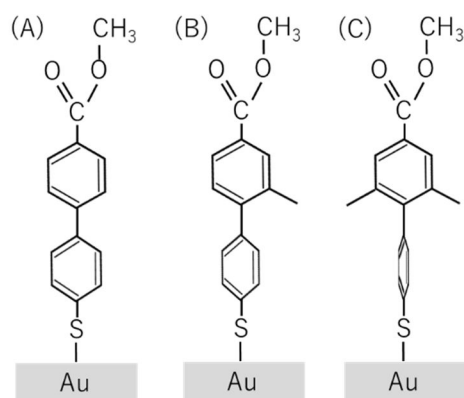


図 1 本研究で用いたビフェニル分子 SAM の模式図

ではねじれ角に依存した系統的なスペクトル形状の変化が観測された。共鳴オージェ電子ピークにおける低エネルギー側の成分の増大は、内殻共鳴励起後、内殻正孔寿命と同程度の時間スケールで電荷移動が起こったことを示している。そこでフィッティング解析により共鳴オージェ電子の収量比を求め、分子から基板への電子移動時間 $\tau$ を評価した。その結果、各分子 SAM について(A)  $\tau = 16$  fs, (B)  $\tau = 44$  fs, (C)  $\tau > 50$  fs という値を得た。

また DFT 計算の結果、それぞれの分子のねじれ角 $\alpha$ として (B)  $\alpha = 52^\circ$ , (C)  $\alpha = 90^\circ$  という値が得られた。なお分子(A)については、類似の構造持つ分子 SAM の実験結果 から、SAM 中においてねじれ角 $\alpha \sim 0^\circ$  が実現していると想定された。

以上の結果から、ビフェニル分子のねじれ角と電荷移動時間の間に相関を見出し、CHC による分子の非接触導電性評価を実証した。この手法を応用することで、将来的には実用化分子素子を含む多くの他の分子系について導電性評価が可能となると期待される。

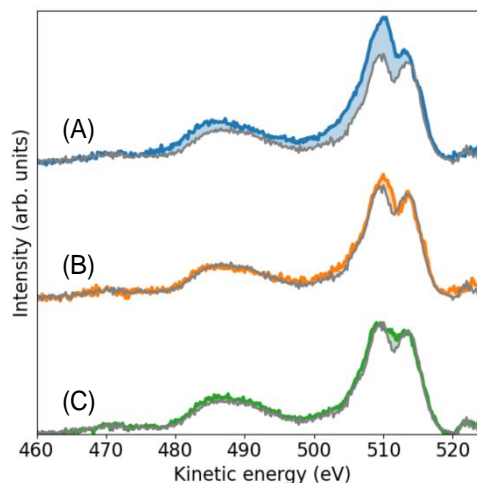


図2 ビフェニル分子 SAM の共鳴オージェ電子スペクトル。灰色は参照試料である HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-COOCH<sub>3</sub> 分子 SAM にて測定した共鳴オージェスペクトル。

#### < 引用文献 >

- O. Takahashi et al., Theoretical Study of Ion Desorption from Poly-(Methyl Methacrylate) and Poly-(Isopropenyl Acetate) Thin Films through Core Excitation, J. Chem. Phys. **124**, 2006, 124901  
A. M. Masillamani et al, Multiscale Charge Injection and Transport Properties in Self-Assembled Monolayers of Biphenyl Thiols with Varying Torsion Angles, Chem. - A Eur. J. **18**, 2012, 10335

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Niozu Akinobu, Fukuzawa Hironobu, Hagiya Toru, Yamamoto Akifumi, You Daehyun, Saito Shu, Ishimura Yudai, Togashi Tadashi, Owada Shigeki, Tono Kensuke, Yabashi Makina, Wada Shin-ichi, Matsuda Kazuhiro, Ueda Kiyoshi, Nagaya Kiyonobu	4. 巻 106
2. 論文標題 Surface explosion and subsequent core expansion of laser-heated clusters probed by time-resolved photoelectron spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 43116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.106.043116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Niozu Akinobu, Kumagai Yoshiaki, Hiraki Toshiyuki Nishiyama, Owada Shigeki, Tono Kensuke, Kameshima Takashi, Joti Yasumasa, Katayama Tetsuo, Togashi Tadashi, Yabashi Makina, Matsuda Kazuhiro, Bostedt Christoph, Ueda Kiyoshi, Nagaya Kiyonobu (他18名)	4. 巻 118
2. 論文標題 Crystallization kinetics of atomic crystals revealed by a single-shot and single-particle X-ray diffraction experiment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2111747118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Akinobu Niozu
2. 発表標題 Probing transient structures of nanoparticles by single particle X-ray diffraction
3. 学会等名 FEL2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akinobu Niozu
2. 発表標題 Exploring transient structures of nanoparticles by ultrafast X-ray diffraction
3. 学会等名 IWP-RIXS-2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akinobu Niozu
2. 発表標題 Time-resolved photoelectron spectroscopy of laser-heated clusters at SACLA BL1
3. 学会等名 LSC2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仁王頭明伸
2. 発表標題 内殻励起反応計測で探るピフェニル単分子膜における電荷移動ダイナミクス
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仁王頭明伸
2. 発表標題 内殻励起反応計測によるピフェニル単分子膜の非接触導電性評価
3. 学会等名 第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仁王頭明伸
2. 発表標題 単粒子X線回折で探る希ガスナノ粒子の結晶化ダイナミクス
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akinobu Niozu
2. 発表標題 Characterization of self-assembled monolayers of methyl-ester terminated naphthalenethiol
3. 学会等名 The 26th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関