

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390127

研究課題名(和文)放射光とレーザーの組み合わせによる分子性凝縮相の電子状態分析

研究課題名(英文)Electronic State Analysis of Molecular Condensed Matters by Combination of Synchrotron Radiation and Laser Light

研究代表者

鎌田 雅夫 (Kamada, Masao)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・特命研究員

研究者番号：60112538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、基底(占有)状態分析と励起(非占有)状態分析の両分析を目指して、放射光とレーザーを組み合わせた光電子分光法による同一試料ならびに同一条件下での測定手法の確立、次世代機能性物質として期待される分子凝縮相(アミノ酸と亜硝酸塩)の電子状態分析を行い、本手法の有効性を示す、励起状態の緩和ダイナミクスを解明して、手法の発展性を示す、ことを行った。佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターのビームラインBL13の軟X線と光電子分光システムを用いて、システインと亜硝酸ナトリウムの内殻吸収と共鳴光電子分光の実験を行い、両物質の占有ならびに非占有状態を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study is (i) to establish the new experimental method using combination of synchrotron radiation and laser light in order to analyze the ground (occupied) states and excited (unoccupied) states of the samples under the same conditions, (ii) to apply this method to analyze the electronic states of molecular condensed matters (amino-acid and nitrite salt), showing the usefulness of the present method, and (iii) to investigate the relaxation dynamics of the excited states of these molecular condensed matters, showing the future prospect of the present method. The experiments were carried out at beamline BL13 of Saga-University Synchrotron Light Application Center, Saga, Japan. Using a soft x-ray and photoelectron spectroscopy system, core absorption and resonant photoemission data were successfully obtained on cysteine and sodium nitrite thin films. The results show clearly the occupied and unoccupied electronic states of these matters.

研究分野：放射光、分子性薄膜、光物性、光電子分光

キーワード：分子性凝縮体 共鳴光電子分光 軽元素内殻吸収 システイン 亜硝酸ナトリウム 占有電子状態 非占有電子状態 アミノ酸電子状態

1. 研究開始当初の背景

放射光施設の中では光電子分光装置は常備されており、放射光利用の光電子分光による基底(占有)電子状態の分析に威力を発揮している。他方、レーザーが光電子分光の光源とされたのは最近のことで、利用者も研究課題も限られている。

放射光とレーザーを組合わせた光電子分光が実際に実施できる施設は意外と少ない。佐賀大学ビームライン以外に、国内ではスプリング8(東大ビームライン)、海外ではSOLEIL(仏)などがあるが、マシンタイムが限られており、かつ本提案を行うシステムは整備されていない。

我々は、硫黄を有するアミノ酸システインに注目して研究を進めて、歯科合金に応じて異なった反応性を示すことを見出している。また、亜硝酸ナトリウムは、代表者が光物性研究を開始した物質で、豊沢豊先生の著書(Optical Processes in Solids, 2003)にも引用されているが、最近コヒーレント制御の可能性ある次世代材料として注目を集めている。

2. 研究の目的

物質の持つ多様な機能性や緩和過程などを理解するには、基底占有状態の知見だけでは不十分であり、励起状態についての知見が不可欠である。そこで、本研究では、(1)放射光とレーザーを組合わせた光電子分光法で基底(占有)状態分析と励起(非占有)状態分析を同一試料ならびに同一条件下で実施する手法を確立する、(2)その手法を適用して、次世代機能性物質として期待される分子性凝縮相(アミノ酸と亜硝酸塩)の占有電子状態ならびに非占有電子状態の分析を行い、手法の有効性を示す、(3)時間分解光電子測定により、励起状態の緩和ダイナミクスを解明し、手法の発展性を示す、ことを目的として掲げた。

3. 研究の方法

本研究には、放射光光電子分光装置、レーザー2光子光電子分光装置ならびに内殻吸収分光装置など、既設の佐賀大学専用ビームラインBL13に整備されている現有装置を利用した。この十数年間行ってきた放射光とレーザーを組合わせた光電子分光法と最近開発に成功した超高速時間分解能の2光子光電子分光法の経験と実績に基づいて、放射光による占有電子状態分析とともに2光子光電子分光法による非占有電子状態分析を総合的に行った。

4. 研究成果

平成25年度は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターにおいて佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターのビームラインBL13(ナノスケール表面界面ダイナミクスビームライン)の軟X線と光電子分光システムを用いた、真空蒸着法での試料作成の確

立、薄膜についての放射光光電子分光による基底(占有)状態の測定と内殻吸収スペクトル測定および内殻吸収領域における価電子共鳴光電子分光の測定手法の確立を行った。

分子性イオン結晶である亜硝酸ナトリウムの内殻(Na, N, O)準位からの吸収スペクトルを測定して、励起状態の内、最低エネルギーの非占有状態が主として局在化した窒素と酸素の軌道から構成されており、ナトリウムの3s軌道はより高い励起状態に幅広く拡がって、窒素と酸素の高い励起状態と結合したエネルギーバンド構造を形成していることが実験データから明らかとなった。また、占有電子状態についても、内殻励起による共鳴光電子分光法を行い、価電子構造の共鳴増大を観測することに成功した。その実験結果は、窒素の局在化、酸素の拡がり、ナトリウムのわずかながらの幅広い寄与を示した。以上の結果から、分子性の特徴を保持しながら、イオン結晶としてのバンド性を有することが明らかとなった。さらに、データの定量的な分析により、励起状態のオーグジュ減衰過程の割合を導出することができ、最低励起状態の局在状態から非局在状態への移動する寿命を内殻正孔時間との比較から見積もり、数十フェムト秒以上の長い間局在した状態を保持していることが明らかとなった。

アミノ酸の一種であり、硫黄を構成原子とするシステインについて、占有および非占有電子状態を光電子分光ならびに内殻吸収分光法により測定した。最高占有電子状態は硫黄の3s p状態から成り、最低非占有電子状態は酸素2p状態が主で、それに硫黄3s pと炭素2p状態が混ざった状態であることが明らかとなった。また、共鳴光電子分光の結果から占有電子状態の価電子状態における硫黄3s pや酸素2s p状態の位置が実験的にも明らかとなった。これらの結果は分子軌道計算の結果とも一致しており、統一した電子状態の理解が可能となった。特に、アミノ酸システインについて、硫黄を含むチオール基が占有電子状態の最上部にあり、非占有状態は酸素、炭素、硫黄の各成分が交じり合っていることが明らかとなった。

さらに、分担者(辻林、東)によるレーザーと放射光を組み合わせた光電子分光実験によって、システインを或る条件で処理すると光応答性が生じて、光誘起相転移が生じることが明らかとなった。

また、レーザーと放射光の組合せ手法を用いて、半導体GaAsなどの表面光誘起起電力効果についての実験結果を解析した。

延長を認めて頂いた最終年度には、システインの電気伝導の測定結果ならびにその温度依存性の解析を行い、基礎吸収端における光学吸収スペクトルの測定結果との比較検討も行い、不純物によるバンド的な電気伝導モデルで説明できることを示した。

以上の成果は、学術論文、国内の学会発表、国際会議での招待講演などで報告した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Optical absorption and electric resistivity of an L-cysteine film; 2016 年 11 月, Journal of the Physical Society of Japan, 85, 124713-1~124713-4, Masao Kamada, Takuya Hideshima, Junpei Azuma, Isamu Yamamoto, Masaki Imamura, and Kazutoshi Takahashi 査読有
2. Occupied and unoccupied electronic structures of an L-cysteine film studied by core-absorption and resonant photoelectron spectroscopies; 2016 年 04 月, AIP Advances, 6, 4, 045306-1~045306-10, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4947072>, Masao Kamada, Takuya Hideshima, Junpei Azuma, Isamu Yamamoto, Masaki Imamura, Kazutoshi Takahashi 査読有
3. Dynamics of surface photo-voltage in GaAs systems studied with time-resolved photoelectron spectroscopy; 2016 年 02 月, J. Energy Challenges and Mechanics, 3, 1, 36-42, Masao Kamada, Junpei Azuma, Senku Tanaka and Kazutoshi Takahashi 査読有
4. Photoelectron Spectroscopic Study on Decay Processes of Core-Excited States of NaNO₂; 2015 年 05 月, Journal of the Physical Society of Japan, 84, 5, 054707-1~054707-6, M. KAMADA, J. AZUMA, Y. UEDA, I. YAMAMOTO, M. IMAMURA, and K. TAKAHASHI 査読有
5. Photo-induced valence change of L-cysteine/Ag grown in saliva-emulated aqueous solution; 2015 年 04 月, Appl. Phys. Lett., 106, 17, 173702-1~173702-4, DOI:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4919002>. Toru Tsujibayashi, Junpei Azuma, Isamu Yamamoto, Kazutoshi Takahashi, and Masao Kamada 査読有
6. Image potential states on monolayer, bilayer and trilayer epitaxial graphene studied by time- and angle-resolved two-photon photoemission spectroscopy; 2014 年 04 月, Phys. Rev. B, 89, 15, 155303, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.155303>, Kazutoshi Takahashi, Masaki Imamura, Isamu Yamamoto, Junpei Azuma, and Masao Kamada 査読有

[国際学会等発表] (計 5 件)

1. Dynamics of surface photo-voltage in GaAs systems studied with time-resolved photoelectron spectroscopy (invited); 2015 年 08 月, 4th International Symposium on Energy Challenges and Mechanics – working on small scales, Aberdeen, UK, 2015.8.11-13 Masao Kamada, Junpei Azuma, Senku Tanaka and Kazutoshi Takahashi
2. Excited electron dynamics in epitaxial graphene on SiC studied by time-resolved

two-photon photoemission spectroscopy (invited); 2015 年 06 月, 2015 Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) Busan, South Korea, 2015.6.15-19, Kazutoshi Takahashi, Masaki Imamura, Isamu Yamamoto, Junpei Azuma, and Masao Kamada

3. Photo-induced valence change of the L-cysteine/Ag grown in the aqueous solution; 2014 年 08 月, The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, 2014.8.24-28, T. Tsujibayashi, J. Azuma, I. Yamamoto, K. Takahashi, and M. Kamada
4. Occupied and Unoccupied Electronic States Studied by Combined Use of AR1PPE and AR2PPE; 2014 年 08 月, The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, 2014.8.24-28 Yutaro Nogata, Isamu Yamamoto*, Junpei Azuma, Masaki Imamura, Kazutoshi Takahashi, and Masao Kamada
5. Synchrotron Radiation and Laser Photoemission Studies of Epitaxial Graphene on SiC (invited); 2014 年 04 月, The 1st Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment, Yokohama, 2014.4.23-24, K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, and M. Kamada

[国内学会等発表] (計 12 件)

1. システイン溶液中で Ag (111) 上に作製した薄膜の光電子分光光電子分光; 2017 年 03 月
日本物理学会第 72 回年次大会, 豊中市, 辻林 徹, 東 純平, 山本 勇, 高橋和敏, 鎌田雅夫
2. 銀上に堆積したシステイン薄膜のレーザー誘起価数変化; 2016 年 06 月
九州表面・真空研究会 2016 (第 21 回九州薄膜表面研究会), 春日市, 東 純平, 辻林 徹, 山本 勇, 今村 真幸, 高橋 和敏, 鎌田 雅夫
3. 含硫アミノ酸溶液中で Ag 表面に作製した薄膜の光電子分光; 2016 年 03 月
日本物理学会 第 71 回年次大会, 仙台市, 辻林 徹, 東純平, 山本勇, 高橋和敏, 鎌田 雅夫
4. アミノ酸 L-システインの内殻励起状態分析; 2016 年 01 月
第 29 回日本放射光学会年会・合同シンポジウム (JSR2016), 柏市, 鎌田雅夫, 東純平, 山本勇, 今村真幸, 高橋和敏
5. アミノ酸システインの共鳴光電子スペクトル; 2015 年 01 月
第 28 回放射光学会年会・合同シンポジウ

- ム、草津市、鎌田雅夫、上田佑紀、東純平、山本勇、今村真幸、高橋和敏
6. NaNO₂ における共鳴光電子分光スペクトル； 2014年07月
第10回日本表面科学会放射光表面科学研究部会、第13回SPRING-8ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム、瀬戸市、鎌田雅夫、上田佑紀、東純平、山本勇、今村真幸、高橋和敏
 7. システイン溶液中でAg表面に作製した薄膜の光電子分光II； 2014年03月
日本物理学会第69回年次大会、平塚市、辻林徹、東純平、山本勇、高橋和敏、鎌田雅夫
 8. NaNO₂ における価電子帯光電子の共鳴効果； 2014年03月
日本物理学会第69回年次大会、平塚市、鎌田雅夫、上田佑紀、東純平、山本勇、今村真幸、高橋和敏
 9. アミノ酸システインの内殻吸収スペクトル； 2014年01月
第27回放射光学会年会・合同シンポジウム、広島市、鎌田雅夫、秀島卓弥、小川浩二、山本勇、東純平、今村真幸、高橋和敏
 10. 界面を酸化させたSiC上エピタキシャルグラフェンの放射光およびレーザー光電子分光；2014年01月
第27回放射光学会年会・合同シンポジウム、広島市、高橋和敏、穴見峻平、井上一輝、今村真幸、山本勇、東純平、鎌田雅夫
 11. アミノ酸システインの内殻吸収スペクトル； 2013年12月
第24回光物性研究会(2013)、大阪市、鎌田雅夫、秀島卓弥、小川浩二、山本勇、東純平、今村真幸、高橋和敏
 12. NaNO₂ 薄膜の内殻吸収と光電子分光；
2013年06月
平成25年度九州表面・真空研究会2013(兼第18回九州薄膜表面研究会)、上田佑紀、山本勇、今村真幸、東純平、高橋和敏、鎌田雅夫

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鎌田 雅夫 (Kamada, Masao) (佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター・特命研究員), 研究者番号: 60112538

(2) 研究分担者

高橋 和敏 (Takahashi, Kazutoshi) (佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター・准教授), 研究者番号: 30332183

辻林 徹 (Tujibayashi, Toru) (大阪歯科大学歯学部・教授), 研究者番号: 50214771

東 純平 (Azuma, Junpei) (佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター・准教授),

研究者番号: 40372768

(4) 研究協力者

山本 勇 (Yamamoto, Isamu) (佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター・助教)

今村 真幸 (Imamura, Masaki) (佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター・助教)

秀島 卓弥 (Hideshima, Takuya) (佐賀大学大学院工学系研究科修士課程)

西 弘貴 (Nishi, Hirotaka) (佐賀大学大学院工学系研究科修士課程)

上田 佑紀 (Ueda, Yuki) (佐賀大学大学院工学系研究科修士課程)