

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390019

研究課題名(和文) 内殻励起ダイナミクス計測から探る導電性有機分子の高速電荷移動評価

研究課題名(英文) Evaluation of ultrafast charge transfer of conductive organic molecules probed by core-excitation dynamics

研究代表者

和田 真一 (Wada, Shin-ichi)

広島大学・理学研究科・助教

研究者番号：60304391

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)：軟X線を用いた内殻電子励起によって原子レベルで局所的に電荷を発生させることができる。そしてその電荷の緩和は、内殻励起ダイナミクスに反映され则认为られる。本研究では分子鎖の導電性が異なる自己組織化単分子膜(SAM)を用いて、内殻励起によって放出されるオージェ電子と脱離イオンを計測し、新たに考案した定量的な解析手法を用いて評価した。そして有機分子内の電荷移動が、内殻励起によるオージェ崩壊や選択的結合切断反応に反映されていることを検証し、その相関性を確認することができた。本計測手法が、軟X線を利用した有機分子の非接触な電荷移動ダイナミクス計測法として有用であることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：Core-electron excitation can produce a local charge at an atomic level. The relaxation of the produced charge is reflected in a molecular dynamics after photoexcitation. In this study, we measured emitting Auger electrons and desorbing ions induced by core-excitations of self-assembled monolayers (SAMs) with various molecular conductivity, and analyzed them quantitatively by using newly proposed analysis method. It was confirmed that charge transfer dynamics in a molecule is reflected in Auger decay and selective ionic bond breaking by core-excitations. This finding bring us a novel non-contact measurement method of conductivity of organic molecules utilizing soft x-ray.

研究分野：物理化学

キーワード：非接触導電性計測 内殻電子励起 サイト選択的結合切断 イオン脱離 共鳴オージェ電子分光 Core-hole clock法 自己組織化単分子膜(SAM)

1. 研究開始当初の背景

分子を電極間に架橋させた分子接合および分子ワイヤは、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領域である。多くの分子接合研究では、STM-break junction 法に代表される直接的な電気伝導度計測によって、ナノレベルでの電荷移動プロセスの理解が進められている。しかしながら接合分子の作成や計測手法の困難さ・再現性の低さが課題となっており、これらは直接接触して計測しなくてはならないことによる、本質的な問題でもある。

本研究で着目する軟X線を用いた内殻電子励起の最大の特徴は、価電子励起とは異なる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することができる点にある。したがってオーজে崩壊後のイオン性解離を経ることで、選択的な化学結合の切断が可能になる。申請者は、内殻共鳴励起によるサイト選択的結合切断が、反応場となる末端官能基を最表面に規則正しく配列した自己組織化単分子膜 (SAM、図 1(a)) において顕著に観測できることを見出すとともに、その選択性が、周辺分子環境に依存した電荷およびエネルギーの失活のしやすさに大きく影響されることを見出した[1]。一方、オーজে崩壊過程も電荷移動の起こりやすさによって影響を受ける。内殻電子を伝導帯

に共鳴励起すると、オーজে崩壊によって通常は共鳴オージェ電子が放出される。もし、この励起電子が基板と強く相互作用して内殻正孔寿命よりも速く失活するような場合は、結果的には内殻電子を直接イオン化したことと同じになるため、正常オージェ電子が放出されることになる。したがって共鳴オージェ / 正常オージェ収量比を計測することで、このような速い電子移動ダイナミクスを内殻正孔寿命 (炭素の場合で 6 fs) を基準とする速度として決定することができる (core-hole clock (CHC)法) [2,3]。

申請者は選択的イオン脱離反応が顕著に起きる SAM を対象試料に、構成分子中の電荷発生部位から金属基板へ非局在化する電子の高速移動を CHC 法で計測することに成功し、選択的結合切断反応との関係性を見出すことができた (図 1)。以上のことから、内殻共鳴励起によるダイナミクス計測によって、数 fs (CHC 法) からサブ ps (イオン脱離) オーダーでの電荷移動ダイナミクスを非接触かつ簡易に計測できることが期待できる。

2. 研究の目的

内殻共鳴励起によって原子レベルで局所的に電荷を発生させることができる。そしてその電荷の非局在化は、CHC 法と選択的イオン脱離検出によって極めて速い時間スケールのダイナミクスとして計測することができると考えられる。そこで本計測手法を確立すべく、分子鎖が異なる種々の SAM における内殻励起イオン脱離反応を系統的に計測し、そのサイト選択性を定量的に評価する。そして、共鳴オージェ電子分光による CHC 法を用いて伝導電子の基板への移動速度も計測し、分子導電性と結合切断反応の選択性および電荷移動速度との相関を考察する。

3. 研究の方法

分子鎖の違いによる電子の局在/非局在性や導電性の変化を系統的に評価するため、本研究では末端反応部がメチルエステル基をもつ種々のチオール化合物を用いる。Au 表面上に湿式法で作成した SAM は以下の通りである。芳香環を 1 つ持つ SAM

- A: Au-SCH₂-C₆H₄-COOCH₃ および
- B: Au-SCH₂-C₆H₄-COOCH₃、芳香環を 2 つもつ
- C: Au-S-C₆H₄-C₆H₄-COOCH₃、脂肪鎖の
- D: Au-S-(CH₂)_n-COOCH₃ (n=7, 11, 15)。

SAM 膜の組成や配向度は、X線光電子分光およびX線吸収分光の偏光特性で評価した。

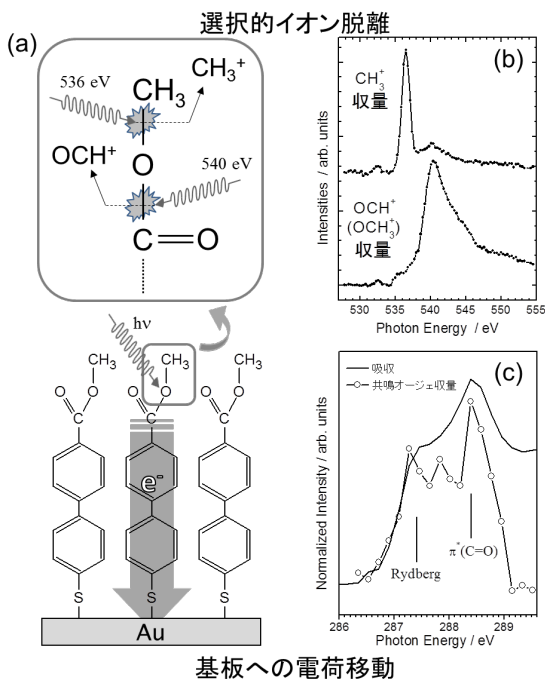


図 1 (a)メチルエステル修飾 SAM での内殻共鳴励起によるサイト選択的イオン脱離と、競争する高速電荷移動の概念図。(b)観測されているサイト選択的イオン脱離反応の例。O-CH₃ 結合の選択的切断による CH₃⁺イオンと C-OCH₃ 結合切断による OCH⁺イオンの検出。(c)励起電子の高速失活を示す共鳴オージェ電子収量の減少例。炭素 1s 正孔寿命 6 fs と同程度の速さで励起電子が失活していることを示す。

(1) サイト選択的イオン脱離反応の計測

上記で作成・評価した分子鎖が異なる SAM 試料について、高エネルギー加速器研究機構の放射光 PF BL7A を用いて、炭素および酸素内殻励起領域での吸収スペクトル、全イオン収量スペクトル、脱離イオン種毎の収量スペクトルを測定し、申請者らが独自に考案した解析手法でイオン脱離の選択性を定量的に

求めた。

(2) 超高速電子移動の計測

上記(1)で選択性を評価した SAM 試料の電子移動(非局在化)速度を、広島大学の放射光 HiSOR BL13 および PF BL7A でのオージェ電子分光計測から導出し、SAM 骨格である芳香鎖構造との相関関係を調査した。

4. 研究成果

(1) サイト選択的イオン脱離反応の計測

PF での飛行時間型イオン質量分析(TOF)測定で得られた脱離イオン種毎の収量スペクトルについて、申請者が考案した選択性の解析手法[1]を用いて、各 SAM におけるイオン脱離の選択性を定量化することに成功した。その結果を図 2(a)の「選択的イオン脱離成分の比率」として示している。

芳香環を1つもつ SAM A では比率が1に近いもっとも高い選択性を示すが、その収量は大きく減少している。導電性の高い芳香環を介することで、内殻共鳴励起によって反応部位に局所的に発生した電荷は効率よく金基板に流出しやすくなる。そのために反応効率は低下するが、比較的遅い統計的な解離も同時に抑制されるため、速い選択的反応のみが観測されたことによると考えられる。それに対して、芳香鎖に更にメチレン基がついた B や芳香環が2つになった C では導電性が低下するため、脱離収量は高まるが選択性は低下する傾向が観測された。これら分子鎖について報告されている導電性(σ^{-1})とイオン脱離の選択性についてプロットすると、図 2(a)に示すような非常に良い相関性を確認することができた。この相関関係は導電性が高い芳香環を主鎖にもつ SAM だけでなく、絶縁性の高い長い脂肪鎖をもつ SAM についても適用できることを確認した。

炭素内殻共鳴励起で選択的に COO-CH₃ 結合解離を起こして脱離した CH₃⁺イオンは激しく断片化(フラグメンテーション)を起こすが、分子種によってその分岐比は異なる。図 2(c)に SAM B で計測された CH₃⁺の断片化分岐比を示す。この断片化比は、分子鎖の導電性に依存していることも観測できている。そこで、申請者が考案した選択性の解析手法に今回新たに統計論的動力学解析を加味し、脱離の際の内部エネルギーをパラメーターとしてこの断片化を再現することができた(図 2(c))。このような定量評価からも、選択的結合切断過程と分子鎖導電性には強い相関関係があることが明らかになった。

(2) 超高速電子移動の計測

芳香鎖が異なる SAM 試料の炭素および酸素内殻励起領域における共鳴オージェ電子分光測定を実施した。特にイオン化しきい値以下の $\hbar\omega$ および $\hbar\omega$ 共鳴励起状態でオージェ電子分光計測を行い、CHC 法による電子移動速度を、そのオージェ遷移強度の分岐比から評価した。SAM A~C で得られた高速電子移動時

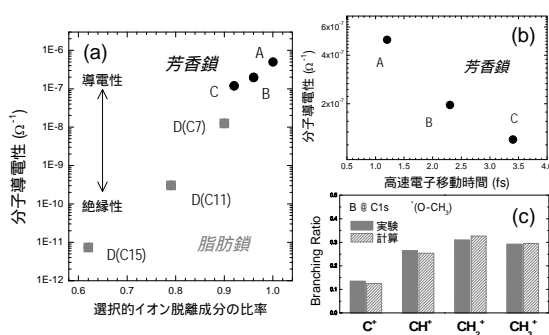


図 2 本研究で得られた内殻励起ダイナミクスと分子導電性の相関関係。A~D は分子鎖が異なるメチルエステル修飾 SAM をあらわし、それぞれの分子鎖は A: -Ph-, B: -CH₂Ph-, C: -PhPh-, D: -(CH₂)_n-。(a)選択的に脱離するイオンの成分比と分子導電性との広い範囲に亘る相関性。(b)高導電性分子ではCHC法による超高速な電荷移動時間が検出できる。(c)脱離イオンが統計的なエネルギー分配によって断片化することを用いて、断片化比を容易に計算で再現することができる。

間を図 2(b)に示す。このように分子鎖の違い、すなわち分子導電性に依存した電子移動速度を計測・解析することに成功した。このような有機化合物の場合、共鳴オージェ成分と正常オージェ成分のスペクトル上のオーバーラップが大きいいため、定量的な解析方法の検討が必要であった。今回用いたメチルエステル SAM では、炭素よりも酸素励起の方がそのオージェスペクトルの違いが明瞭であることを見出した。

以上のように、内殻励起によるイオン脱離反応および共鳴オージェ電子分光計測を反応性官能基をもつ有機分子試料について実施し、定量的に評価する解析手法を新たに考案した。有機分子内の電荷移動がこの様な内殻励起ダイナミクスに反映されていることを検証し、そしてその相関性を確認することができた。以上のことから、軟X線を利用した有機分子の非接触な電荷移動ダイナミクス計測法として、本計測手法の妥当性を確認することができた。

<引用文献>

- [1] S. Wada et. al., J.Phys.CM, 18, S1629 (2006).
- [2] J. Schnadt et. al., Nature 418, 620 (2002).
- [3] A. Fohlische et. al., Nature 436, 373 (2005).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

S. Wada, Site-selective bond breaking induced by resonant core-excitations, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 査読有, 2017, 621-628.

DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13204-4

T. Takanashi, E. Kukk, K. Motomura, H. Fukuzawa, K. Nagaya, S. Wada, C. Nicolas, C. Miron, A. Rudenko, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, H. Kono, K. Ueda, 他 22 名 7 番目, Ultrafast Coulomb explosion of a diiodomethane molecule induced by an X-ray free-electron laser pulse, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 19, 2017, 19707-19721.
DOI: 10.1039/C7CP01669G

K. Nagaya, H. Fukuzawa, K. Motomura, S. Wada, K.C. Prince, C. Miron, N. Saito, M. Yabashi, L.S. Cederbaum, M. Yao, K. Ueda, 他 10 名 11 番目, Interatomic Coulombic decay cascades in multiply excited neon clusters, *Nat. Commun.*, 査読有, 7, 2016, 13477(1-6).
DOI: 10.1038/ncomms13477

K. Nagaya, K. Motomura, E. Kukk, H. Fukuzawa, S. Wada, A. Rudenko, C. Nicolas, C. Miron, M. Yabashi, M. Yao, H. Kono, K. Ueda, 他 18 名 8 番目, Femtosecond charge and molecular dynamics of I-containing organic molecules induced by intense x-ray free-electron laser pulses, *Faraday Discuss.*, 査読有, 194, 2016, 537-562.
DOI: 10.1039/C6FD00085A

K. Nagaya, K. Motomura, E. Kukk, H. Fukuzawa, S. Wada, A. Rudenko, C. Nicolas, M. Yabashi, H. Kono, C. Miron, M. Yao, K. Ueda, 他 16 名 5 番目, Ultrafast dynamics of a nucleobase analogue illuminated by a short intense x-ray free electron laser pulse, *Phys. Rev. X*, 査読有, 6, 2016, 021035(1-9).
DOI: 10.1103/PhysRevX.6.021035

H. Fukuzawa, K. Motomura, K. Nagaya, S. Wada, P. Johnsson, C. Miron, R. Feifel, K. Tono, M. Yabashi, M. Yao, K. Ueda, 他 14 名 6 番目, Electron spectroscopy of rare-gas clusters irradiated by x-ray free-electron laser pulses from SACLA, *J. Phys. B*, 査読有, 49, 2016, 034004(1-7).
DOI: 10.1088/0953-4075/49/3/034004

S. Benkoula, O. Sublemontier, M. Patanen, C. Nicolas, F. Sirotti, A. Naitabdi, F. Gaie-Levrel, E. Antonsson, D. Aureau, F.-X. Ouf, S. Wada, A. Etcheberry, K. Ueda, C. Miron, Water adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles, *Sci. Rep.*, 査読有, 5, 2015, 15088(1-11).
DOI: 10.1038/srep15088

Z. Yin, I. Rajkovic, S. T. Veedu, S. Deinert, D. Raiser, R. Jain, H. Fukuzawa, S. Wada, W. Quevedo, B. Kennedy, S. Schreck, A. Pietzsch, P. Wernet, K. Ueda, A. Föhlisch, S. Techert, Ionic solutions probed by resonant inelastic X-ray scattering, *Z. Phys. Chem.*, 査読有, 229, 2015, 1855-1867.
DOI: 10.1515/zhph-2015-0610

K. Motomura, E. Kukk, H. Fukuzawa, S.

Wada, K. Nagaya, A. Rudenko, C. Nicolas, C. Miron, M. Yabashi, M. Yao, K. Ueda, 他 14 名 4 番目, Charge and nuclear dynamics induced by deep inner-shell multiphoton ionization of CH₃I molecules by intense X-ray free-electron laser pulses, *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, 6, 2015, 2944-2949.
DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b01205

M. Mucke, J.H.D. Eland, M. Larsson, J. Ullrich, K. Ueda, N. Berrah, C. Bostedt, J.D. Bozek, S. Wada, M.N. Piancastelli, K.C. Prince, R. Feifel, 他 21 名 29 番目, Covariance mapping of two-photon double core hole states in C₂H₂ and C₂H₆ produced by an X-ray free electron laser, *New J. Phys.*, 査読有, 17, 2015, 073002(1-10).
DOI: 10.1088/1367-2630/17/7/073002

T. Tachibana, H. Fukuzawa, K. Motomura, K. Nagaya, S. Wada, P. Johnsson, C. Miron, M. Yabashi, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, 他 17 名 6 番目, Nanoplasma formation by high intensity hard X-rays, *Sci. Rep.*, 査読有, 5, 2015, 10977(1-7).
DOI: 10.1038/srep10977

[学会発表](計 7 8 件)

和田真一、姫田晃、平谷篤也、液中レーザーアブレーション法による金ナノ粒子の合成と特性評価、第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018 年、つくば市。

伊豫部佳樹、古賀亮介、平谷篤也、和田真一、共鳴オージェ電子分光計測による芳香族有機分子の非接触導電性評価、第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018 年、つくば市。

和田真一、永谷清信、福澤宏宣、本村幸治、上田潔、XFEL 強力超短パルス照射によるヨウ化ウラシルの電荷および構造ダイナミクス、平成 29 年度日本結晶学会年会、2017 年、広島市。

S. Wada, M. Ogawa, R. Koga, S. Hosoda, A. Hiraya, Non-contact evaluation of molecular conductivity of organic monolayers utilizing core-excitation dynamics measurements, 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), 2016, Zürich.

仮屋園寛悟、梅本嵩之、小野寺恒信、及川英俊、五月女光、梶本真司、福村裕史、上田潔、和田真一、平谷篤也、ジアセチレンナノ結晶固相光重合初期過程のサブピコ秒過渡吸収分光、第 10 回分子科学討論会、2016 年、神戸市。

和田真一、古賀亮介、小川舞、細田隼輝、平谷篤也、内殻励起ダイナミクス計測から探る自己組織化有機単分子膜の高速電荷移動評価、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会、2016 年、旭川市。

和田真一、小川舞、古賀亮介、細田隼輝、

平谷篤也、内殻励起ダイナミクス計測による有機分子の非接触導電性評価への展開、日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2016年、柏市。

和田真二、細田隼輝、古賀亮介、林下弘憲、梶川隼平、平谷篤也、内殻励起反応ダイナミクスに現れる表面電荷移動効果、第9回分子科学討論会、2015年、東京。

S. Wada, J. Kajikawa, H. Hayashita, R. Koga, A. Hiraya, Characterization of green fluorescent protein monolayers utilizing controllable self-assembled monolayers, The 31st European Conference on Surface Science (ECOSS-31), 2015, Barcelona.

和田真二、内殻励起ダイナミクス計測から探る有機単分子膜の高速電荷移動、第36回広大サステナブル科学セミナー「軟X線分光ミニシンポジウム」、2015年、東広島市。

S. Wada, Investigation of site-selective bond breaking induced by resonant core-excitations, Workshop on "Present Challenges in Surface Science and Photon Driven Phenomena at Interfaces", 2015, Munich.

S. Wada, Prospect for investigating photopolymerization dynamics at SACLA, HeKKSaGOn Discussion meeting on ultrafast chemistry, 2015, Sendai.

和田真二、古賀亮介、林下弘憲、小川舞、梶川隼平、平谷篤也、内殻励起反応計測から探る有機単分子膜の高速電荷移動、第28回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2015年、草津市。

和田真二、古賀亮介、林下弘憲、小川舞、梶川隼平、平谷篤也、内殻励起ダイナミクス計測から探る有機単分子膜の高速電荷移動、第8回分子科学討論会、2014年、東広島市。

S. Wada, R. Koga, H. Hayashita, M. Ogawa, J. Kajikawa, K. Tanaka, A. Hiraya, Evaluation of molecular charge transfer dynamics by site-selective ion desorption and resonant Auger electron measurements, 30th European Conference on Surface Science (ECOSS-30), 2014, Antalya.

S. Wada, New progress in photoscience with X-ray free electron laser (XFEL), The 2014 Japan-Korea Student Workshop, 2014, Higashi-Hiroshima.

〔図書〕(計 1件)

S. Wada, Elsevier, Site-selective bond breaking induced by resonant core-excitations: in Encyclopedia of interfacial chemistry 1st edition - Surface science and electrochemistry K. Wandelt (ed), 2018, pp.621-628.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 真一 (WADA, Shin-ichi)

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60304391