

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550017

研究課題名(和文)内殻励起による選択的結合切断反応：超高速電子移動計測によるアプローチ

研究課題名(英文) Selective chemical bond breaking induced by core-excitations: Approach by measurements of ultrafast charge transfer

研究代表者

和田 真一 (Wada, Shin-ichi)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60304391

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：内殻電子励起特有のサイト選択的結合切断反応が表面分子系で顕著に見出される要因として、「反応部位から基板への電荷の有効な散逸により二次的反応が極度に抑制される」との申請者らの仮説を検証するため、導電性芳香環を主鎖にもつメチルエステル修飾自己組織化単分子膜(SAM)について、脱離イオンの収量スペクトル計測と共鳴オージェ電子分光計測を実施した。

内殻共鳴励起によってSAMの表面官能基に電荷を局所発生させ、その電荷の芳香鎖を介した基板への速い失活(導電性)についてcore-hole clock法によって評価するとともに、イオン脱離のサイト選択性との相関を調べ、脱離メカニズムと関連付けた評価を行った。

研究成果の概要(英文)： Site-selective chemical bond breaking characteristically induced by resonant core-excitations can be observed on surface molecules. It is considered that charge diffusion from reaction center to substrate has an important role to bring about such selectivity. In order to verify the above correlation, measurements of ion desorption and resonant Auger decay induced by core-excitations were performed for methyl-ester terminated self-assembled monolayers (SAMs) composed of conductive aromatic chains.

From time-of-flight measurements of photodesorbing ions, reaction mechanism was evaluated depending on site-selectivity. On the other hand, resonant Auger spectra below ionization threshold were analyzed based on core-hole clock method to derive ultrafast charge transfer rate. It was found that site-selectivity of ion desorption and charge transfer rate comparatively depend on difference of molecular chains: insulating aliphatic chain or conductive aromatic one, and chain length.

研究分野：物理化学

キーワード：内殻励起反応 サイト選択的結合切断 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

内殻共鳴励起を利用すると、分子内の特定の原子を選択的に励起することができ、オージェ崩壊を経て2正孔クーロン反発によるイオン性解離が起こる。この反応はサイト選択的結合切断と呼ばれ、これまで多くの研究が様々な分子系で行われてきたが、気相孤立分子では顕著な選択性は観測されない。一方、申請者の研究グループは、このサイト選択的結合切断反応が表面分子系において顕著に観測できることを見出し、その理由として「気相孤立分子系で選択性を喪失させている二次的な反応が、表面分子系では有効に基板に失活して選択的な反応だけが観測できる」という仮説を提案した。特に反応場となるメチルエステル基(-COOCH₃基)を最表面に規則正しく配列したアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)において、COOCH₃基内の炭素・酸素原子の内殻共鳴励起によりO-CH₃結合やC-OCH₃結合の切断が90%以上の高選択性で起こることを見出した(図1)[1]。

一方、芳香環をベースとしたSAMでも表面官能基で選択的結合切断が起こることを最近見出し、その選択性は上記メチレン鎖ベースの脂肪族SAMよりも更に高いことが明らかになった。両者SAMの違いとしては、表面に並ぶ反応部位と金属基板をつなぐスペーサー部分が、絶縁性の高いメチレン鎖か導電性の高い芳香鎖かという点が第一に挙げられる。このことから、SAM試料の導電性の高さ(基板への電荷の有効な失活)が、内殻励起による結合切断の選択性向上(二次的反應の抑制)に大きく影響すると予想される。

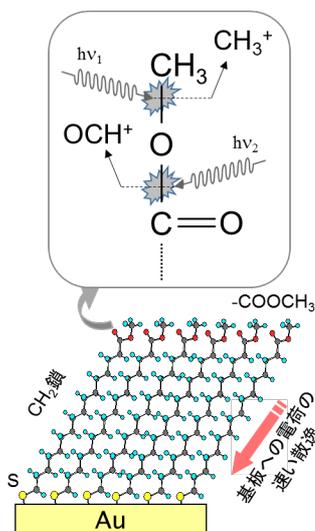


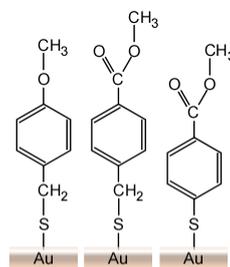
図1. 内殻励起によるメチルエステル修飾脂肪鎖SAMの選択的結合切断反応.

2. 研究の目的

内殻電子励起特有のサイト選択的結合切断反応が表面分子系で顕著に見出される。その最大の要因と考えている「反応部位から基板への電荷や励起エネルギーの有効な散逸による二次的反應の抑制」を検証し、内殻励起によるサイト選択的結合切断の反応機構の解明を目指す目的で、次の2課題を遂行する。

(1) 種々の芳香族SAMを試料に、表面官能基(反応部位)での内殻励起イオン脱離反応を系統的に計測し、そのサイト選択性と反応効率を評価する。

(2) 共鳴オージェ電子分光によるCore-hole clock法を用いて伝導電子の基板への移動速度を計測し、上記で得られた結合切断反応の選択性及び反応効率との相関を考察する。



3. 研究の方法

分子構造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、本研究では図2に示す反応部がメチルエステル基をもつ種々の芳香族チオール化合物を用いる。SAMをAu表面上に湿式法で作成し、膜の組成、密度、配向度の評価をX線光電子分光、X線吸収分光、接触角計測で行った。

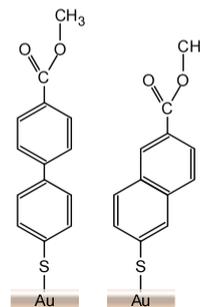


図2. 本研究で用いたSAM試料.

(1) 内殻励起によるサイト選択的イオン脱離反応の研究

上記で作成・評価した芳香鎖の異なる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) Core-hole clock法による超高速電子移動計測

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。またこれら実施項目(1),(2)の結果から、「SAM構成分子の電子移動速度と選択的結合切断反応との相関性」を検証した。

4. 研究成果

(1) 内殻励起によるサイト選択的イオン脱離反応の研究

主鎖を導電性が高い芳香環に置き換えたSAM試料として、芳香環を1つ持つSAM Au-S-CH₂-C₆H₄-OCH₃、Au-S-CH₂-C₆H₄-COOCH₃およびAu-S-C₆H₄-COOCH₃、また芳香環を2つ有するSAMとしてAu-S-C₆H₄-C₆H₄-COOCH₃とAu-S-C₁₀H₆-COOCH₃を用いて実験を行った(図2)。各種SAM試料の炭素および酸素内殻励起領域における吸収スペクトルは広島大学の放射光HiSORで行い、各脱離イオン種毎の収量スペクトルを高エネルギー加速器研究機構のPFシングルパンチ運転による飛行時間型イオン質量分析(TOF-MS)から得た。

申請者が考案した選択性の解析手法を用いて各 SAM におけるイオン脱離の選択性を定量的に評価・比較した。芳香環を1つもつ SAM ではいずれも脂肪鎖 SAM よりも高い選択性を有するイオン脱離が観測されたがその収量は大きく減少した。導電性の芳香環をリンクしたことで、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が効率よく金基板に流出しやすくなったために反応効率は下がるが、このプロセスに競争し得る選択的で高速な反応は結合切断し得るため、選択性は向上したと考えられる。またこの芳香環を1つもつ2種類の SAM (チオールと芳香環間のメチレンSpacerの有無)でも違いがあり、絶縁性メチレン鎖がない方が高い選択性を示すことが分かった。同様に芳香環を2つ有する SAM でも選択性の高さは維持されることが分かった。反応部位が金表面から離れることで直接的な表面との相互作用は抑制されていると考えられ、鎖の導電性が反応性の違いをもたらしていることが分かった。

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3に各 SAM で計測した CH₃⁺の断片化分岐比を示す。分子鎖の導電性に依存して断片化の激しさが変化していることが分かる。統計論的分子動力学をベースとした解析手法を今回新たに考案し、この断片化の激しさを脱離の際の内部エネルギーの大きさを説明できることが分かった。このことから、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。

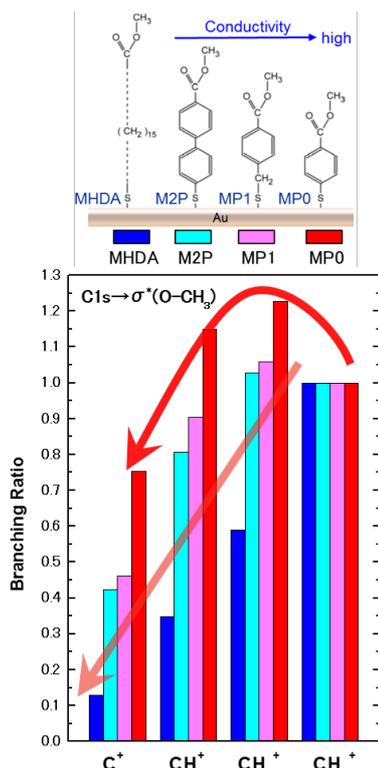


図3. 炭素内殻共鳴励起で選択的に脱離する CH₃⁺イオンの断片化分岐比。

(2) Core-hole clock 法による超高速電子移動計測

内殻電子を伝導帯に共鳴励起すると、オージェ崩壊によって通常は共鳴オージェ電子が放出される。もしこの時、この励起伝導電子が基板と強く相互作用して内殻正孔寿命(炭素の場合 6 fs)よりも速く失活するような場合、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。したがって通常のオージェ電子分光測定で得られる正常オージェ/共鳴オージェ分岐比から、このような速い電子移動速度を内殻正孔寿命を基準に決定することができる[2,3]。伝導電子の超高速なダイナミクスを速度(寿命)として定量的に決定するとともに、その非局在性や相互作用の大きさを評価できる。

そこで各種 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広島大学の放射光 HiSOR で実施した。特にイオン化しきい値以下の「および」共鳴励起状態でオージェ電子分光計測を行い、電子移動速度をそのオージェ遷移強度の分岐比から計測した。図4に分子鎖に芳香環が1つだけの SAM について計測した結果を示す。これらの結果の解析から、分子鎖の違い(芳香鎖か脂肪鎖か、および鎖長の違い)による電子導電性の変化を評価することができた。

共鳴オージェ電子分光を利用した core-hole clock 法による高速電子移動速度の計測は、特定の共鳴励起状態で計測したオージェ電子スペクトルから、共鳴オージェピークと励起電子の金基板への失活による正常オージェピークとを抽出し、そのピーク成分比から励起電子の失活の早さ(電子移動速度)を見積る。有機分子の表面吸着系ではこの共鳴オージェと正常オージェのスペクトル上のオーバーラップが大きいいため、定量的な評価方法の検討が必要であった。本課題では、メチルエステル反応部位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、定量的な評価方法を確立することに成功した。そしてサイト選択的結合切断反応に相関した非常に

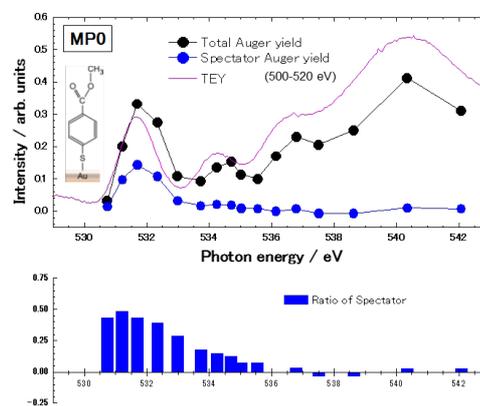


図4. (上)酸素内殻領域での吸収スペクトルとスペクテーター(共鳴)およびノーマルオージェ電子収量スペクトル(下)その収量比。

速い電子移動速度を見積ることができた。

電荷移動速度が比較的遅い(導電性が低い)試料では、余剰エネルギーの基板側への散逸が起りにくくなるために、選択性は低下していると考えられる。逆に速度が速い(導電性が高い)試料では、電荷や余剰エネルギーの散逸がより効果的に進むために選択性は高まるが、選択的なイオン脱離反応に必要な電荷やエネルギーの散逸も進むために反応効率が低下したと考えられる。

<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16件)

S. Mondal, H. Fukuzawa, K. Nagaya, M. Yao, S. Wada, K.C. Prince, C. Miron, N.M. Kabachnik, K. Ueda, 他 13 名 10 番目, Pulse-delay effects in the angular distribution of near-threshold EUV+IR two-photon ionization of Ne, Phys. Rev. A, 査読有, 89, 2014, 013415(1-6).

DOI: 10.1103/PhysRevA.89.013415

S. Mondal, H. Fukuzawa, K. Motomura, K. Nagaya, M. Yao, S. Wada, K.C. Prince, C. Miron, K. Ueda, 他 17 名 10 番目, Photoelectron angular distributions in infrared one-photon and two-photon ionization of FEL-pumped Rydberg states of helium, J. Phys. B, 査読有, 46, 2013, 205601(1-7).

DOI: 10.1088/0953-4075/46/20/205601

福澤宏宣、本村幸治、永谷清信、和田真二、八尾誠、上田潔、XFELによる希ガス原子の段階的多光子多重イオン化、日本放射線化学会誌「放射線化学」、査読有、96、2013、37-40.

http://www.radiation-chemistry.org/kaishi/096pdf/96_37.pdf

V. Zhaunerchyk, L.J. Frasinski, J.H.D. Eland, K. Ueda, N. Berrah, S. Wada, K.C. Prince, R. Feifel, 他 26 名 30 番目, Using covariance mapping to investigate the dynamics of multi-photon ionization processes of Ne atoms exposed to X-FEL pulses, J. Phys. B, 査読有, 46, 2013, 164034(1-8).

DOI: 10.1088/0953-4075/46/16/164034

B. Erk, D. Rolles, L. Foucar, C. Bostedt, A. Rouzee, M. Simon, S. Wada, K. Ueda, J. Ullrich, A. Rudenko, 他 18 名 20 番目, Inner-shell multiple ionization of polyatomic molecules with an intense x-ray free-electron laser studied by coincident ion momentum imaging, J. Phys. B, 査読有, 46, 2013, 164031(1-12).

DOI: 10.1088/0953-4075/46/16/164031

M. Larsson, R. Feifel, N. Berrah, E. Kukk, K.

Ueda, S. Wada, K.C. Prince, 他 12 名 16 番目, Double core-hole formation in small molecules at the LCLS free electron laser, J. Phys. B, 査読有, 46, 2013, 164030(1-10).

DOI: 10.1088/0953-4075/46/16/164030

K. Motomura, H. Fukuzawa, K. Nagaya, S. Wada, E. Kukk, C. Miron, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, 他 21 名 11 番目, Sequential multiphoton multiple ionization of atomic argon and xenon irradiated by x-ray free-electron laser pulses from SACLA, J. Phys. B, 査読有, 46, 2013, 164024(1-7).

DOI: 10.1088/0953-4075/46/16/164024

L.J. Frasinski, J.H.D. Eland, M. Larsson, J. Ullrich, K. Ueda, N. Berrah, S. Wada, R. Feifel, 他 25 名 29 番目, Dynamics of hollow atom formation in intense x-ray pulses mapped by partial covariance, Phys. Rev. Lett., 査読有, 111, 2013, 073002(1-5).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.073002

T. Barends, L. Foucar, K. Motomura, K. Nagaya, D. Rolles, J. Ullrich, S. Wada, K. Ueda, I. Schlichting, 他 36 名 41 番目, Anomalous signal from sulphur atoms in protein crystallographic data from an X-ray free-electron laser, Acta Cryst. D, 査読有, 69, 2013, 838-842.

DOI: 10.1107/S0907444913002448

H. Fukuzawa, S.-K. Son, K. Motomura, K. Nagaya, S. Wada, R. Feifel, E. Kukk, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, 他 20 名 6 番目, Deep inner-shell multiphoton ionization by intense x-ray free-electron laser pulses, Phys. Rev. Lett., 査読有, 110, 2013, 173005(1-5).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.173005

B. Rudek, D. Rolles, M. Simon, S. Wada, K. Ueda, I. Schlichting, R. Santra, J. Ullrich, A. Rudenko, 他 14 名 17 番目, Resonance-enhanced multiple ionization of krypton at an x-ray free-electron laser, Phys. Rev. A, 査読有, 87, 2013, 023413(1-8).

DOI: 10.1103/PhysRevA.87.023413

B. Erk, D. Rolles, M. Simon, S. Wada, K. Ueda, I. Schlichting, J. Ullrich, A. Rudenko, 他 20 名 20 番目, Ultrafast charge rearrangement and nuclear dynamics upon inner-shell multiple ionization of small polyatomic molecules, Phys. Rev. Lett., 査読有, 110, 2013, 053003(1-5).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.053003

S. Schorb, R.N. Coffee, J.D. Bozek, S. Wada, O. Kornilov, T. Moller, C. Bostedt, 他 4 名 8 番目, Size-dependent ultrafast ionization dynamics of nanoscale samples in intense femtosecond X-ray free-electron laser pulses, Phys. Rev. Lett., 査読有, 108, 2012, 233401(1-5).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.233401

P. Salén, M. Larsson, R. Feifel, N. Berrah, E. Kukk, K. Ueda, S. Wada, R. Richter, K.C.

Prince, 他 10 名 16 番目, Experimental verification of the chemical sensitivity of two-site double core-hole states formed by an X-ray FEL, Phys. Rev. Lett., 査読有, 108, 2012, 153003(1-5).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.153003

M. Meyer, J. Bozek, C. Bostedt, L.F. Di Mauro, G. Doumy, K. Ueda, S. Wada, N.M. Kabachnik, 他 14 名 19 番目, Angle-resolved electron spectroscopy of laser-assisted Auger decay induced by a few-femtosecond X-ray pulse, Phys. Rev. Lett., 査読有, 108, 2012, 063007(1-5).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.063007

N. Berrah, K. Ueda, E. Kukk, R. Feifel, M. Larsson, K. C. Prince, S. Wada, M. M. Tashiro, M. Ehara, 他 11 名 17 番目, Double-core-hole spectroscopy for chemical analysis with an intense X-ray femtosecond laser, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (PNAS), 査読有, 108, 2011, 16912-16915.

DOI: 10.1073/pnas.1111380108

[学会発表](計 3 2 件)

和田真一、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 1 月 10-12 日、立命館大学(滋賀県草津市)

和田真一、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 9 月 21-24 日、広島大学(広島県東広島市)
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), August 31 - September 5, 2014, Antalya, Turkey

S. Wada, New Progress in Photoscience with X-ray Free Electron Laser (XFEL), The 2014 Japan-Korea Student Workshop Hiroshima University & Pusan National University, July 11-13, 2014, Higashi-Hiroshima, Japan

和田真一、梶川隼平、林下弘憲、古賀亮介、平谷篤也、自己組織化単分子膜を利用した緑色蛍光タンパク質単分子膜形成の制御と評価、第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2014 年 1 月 11-13 日、広島国際会議場(広島県広島市)

和田真一、X 線自由電子レーザーを用いた先端計測技術とダイナミクス研究の展開、2013 年日本化学会中国四国支部大会、2013 年 11 月 16-17 日、広島大学(広島県東広島市)

和田真一、梶川隼平、林下弘憲、古賀亮介、平谷篤也、自己組織化単分子膜を利用した GFP タンパク質単分子膜形成の制御と評価、第 7 回分子科学討論会 2013、2013 年 9 月 24-27 日、京都テルサ(京都府京都市)

S. Wada, J. Kajikawa, H. Hayashita, R. Koga, A. Hiraya, Characterization of green fluorescent protein monolayers formed on controllable self-assembled monolayers, VUVX-2013: 38th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, July 12-19, 2013, Hefei, China

S. Wada, J. Kajikawa, H. Hayashita, R. Koga, A. Hiraya, Characterization of protein monolayers formed on controllable self-assembled monolayers, 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 5-7, 2013, Sendai, Japan

S. Wada, H. Hayashita, J. Kajikawa, R. Koga, T. Sekitani, and A. Hiraya, Resonant Auger electron spectroscopy for functionalized self-assembled monolayers, The 17th Hiroshima, Japan International Symposium on Synchrotron Radiation, February 28 - March 1, 2013, Higashi-Hiroshima, Japan

S. Wada, Structural change of photosensitive organic nano-crystals: Toward UV pump - X-ray probe measurements, Discussion Meeting on FEL experiments and Electron/molecular Dynamics, March 28-29, 2012, Kyoto, Japan

和田真一、LCLS で始まった XFEL 利用研究、日本分光学会中国四国支部・平成 23 年度年次講演会「X 線領域の自由電子レーザー(XFEL)の最前線」、2011 年 12 月 2 日、広島大学(広島県東広島市)

和田真一、油布圭、平野敦士、石田敬樹、田中健一郎、芳香族自己組織化単分子膜で見られる内殻励起反応の特異性、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 20-23 日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

[図書](計 2 件)

S. Wada and K. Tanaka, Springer, Chemical reactions induced by core electron excitations: in Fundamentals of Mass Spectrometry K. Hiraoka (ed), 2013, pp.61-79.

和田真一、田中健一郎、国際文献印刷所、内殻励起反応 平岡 賢三編 質量分析の源流 - 基礎から学ぶマスマスペクトロメトリー、2011、pp. 67-85.

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