

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究 (A)  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17205001  
 研究課題名 (和文) 時間相関超高感度電子分光の開発と界面反応過程のリアルタイム観測  
 研究課題名 (英文) Development of cross-correlation highly sensitive electron spectroscopy and real-time measurement of chemical reactions at interface  
 研究代表者  
 大野 公一 (OHNO KOICHI)  
 東北大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号：60012499

研究成果の概要：準安定励起原子と分子の衝突反応過程において、時間相関超高感度電子分光法を開発することで、衝突エネルギーと電子エネルギーの2パラメーターを分解する2次元電子分光法を固体表面に適用することに初めて成功し、界面での化学反応過程をリアルタイムで観測すること、並びに、分子表面に関する研究を推進することが出来た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	22,900,000	6,870,000	29,770,000
2006年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
総計	37,800,000	11,340,000	49,140,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子分光、準安定励起原子、衝突エネルギー、表面反応過程、電子構造、電子相関効果、分子軌道

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、準安定励起原子と分子との衝突イオン化過程で放出された電子を検出するペニングイオン化電子分光法において、衝突エネルギーと電子エネルギーの2パラメーターを分解した2次元ペニングイオン化電子分光法を確立して、分子表面や、分子と原子の衝突過程ダイナミクスの研究を推進してきた。

一方、準安定励起原子を用いた衝突イオン化過程を固体表面に適応した場合には、イオン化状態に対応する分子軌道の立体的分布と観測される反応確率の多寡を比較するこ

とで、表面に吸着した分子の配向と反応過程に関する議論が行われていたが、衝突エネルギー選別2次元ペニングイオン化電子分光法などによる時間分解計測から、衝突反応過程のダイナミクスの情報を引き出すことは実現されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、実現されていなかった固体表面の衝突エネルギー選別2次元ペニングイオン化電子分光法を時間相関法と高感度化の組み合わせによって確立し、界面の反応過程のダイナミクスを議論することを目

的とした。衝突エネルギー選別法では計測シグナルの強度が非常に弱くなるために、電子エネルギー分析器の高感度化が必須である。

また、この新手法では、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を測定して電子構造の決定が可能であることから、化学反応による界面の変化をリアルタイムで観測することが可能である。

### 3. 研究の方法

準安定励起原子ビーム源、クエンチランプと時間相関測定用のチョッパーを備えたビームチャンバー (A)、加熱冷却マニピュレーターを備えた基板処理チャンバー (B)、ならびに高感度電子エネルギー分析器を備えたメインチャンバー (C) を組み合わせたオリジナルの実験装置と、時間相関計測用 2 パラメーター対応マルチチャンネルスケーラーなどの計測系を併せて用いた。

実験では、(B) で予め加熱ならびにスパッタリング処理によって清浄化した金属基板を低温に冷却し、(C) において (A) からの励起原子ビームと衝突させて放出された電子を観測した。(A) で変調されたビームによる時間相関スペクトルを 2 パラメーター対応マルチチャンネルスケーラーで測定し、測定した 2 次元データをアダマール変換することで部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を測定した。

また、様々な化学反応過程の解析のために量子化学計算と古典トラジェクトリ法や反応経路探索法を組み合わせ用いた。

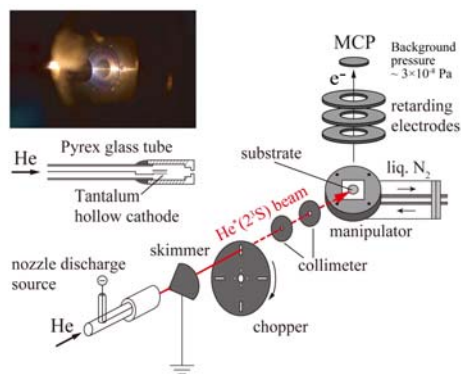


図 1. 実験装置の模式図

### 4. 研究成果

(1) 固体表面での立体反応ダイナミクスの観測・・・液体窒素で冷却した銀基板上にベンゼンや五員複素環化合物、アジン類などの芳香族分子を吸着させて、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を観測して、イオン化状態に固有の傾きを得た。この傾きは分

子近傍での励起原子との相互作用に由来しており、本研究成果によって固体表面での立体反応ダイナミクスを議論することが可能になった。また、反応性の高いアルカリ金属原子 (ナトリウム) を五員複素環化合物やアクリロニトリルでサンドイッチした上で緩やかに昇温させると、バンド構造 (電子構造) が変化していく様子が観測された。部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性から、変化したバンド構造の帰属を明らかにすることが出来たことから、本研究手法の有効性を示すことが出来た。

#### (2) 分子表面と分子軌道の立体特性の決定

・・・準安定励起原子による衝突イオン化過程を利用し、分子表面ならびに分子軌道の立体特性の決定に成功した。本研究では、ビーム源の冷却機構を開発して衝突エネルギー 20-400meV という広い範囲で部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を観測した上で、古典トラジェクトリ計算による結果と比較しながら窒素分子の分子軌道の立体的な広がりを実験から決定した。また、衝突角度 / 衝突エネルギー / 電子エネルギー分解 3 次元電子分光法から、一酸化炭素分子の分子軌道の広がりを決定し、さらにイオン化過程について知見を得た。その他、様々な有機分子についても、実験結果と古典トラジェクトリ計算結果を照合してポテンシャル関数を最適化することで、分子表面の決定を行うことが出来た。

#### (3) 量子化学計算による化学反応過程の研究

・・・低温の固体表面で起こる化学反応過程を解析するために、電子構造の変化に着目して、イオン化エネルギーや分子軌道の立体的な広がりに関して、電子相関効果を考慮した高精度量子化学計算を行った。また、反応の経路を探るために、独自に開発した反応経路探索法を用いて、化学反応のパスと相対エネルギーを全て計算して解析を進めた。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

(1) Yoshihiro Yamakita, Masayo Yamauchi, and Koichi Ohno, "Penning ionization electron spectra of pyrene, chrysene, and coronene in collision with metastable He( $2^3S$ ) atoms in the gas phase", J. Chem. Phys., 130, 024306(1-13), 2009, 査読有

(2) Naoki Kishimoto and Koichi Ohno, "Stereodynamics and Outer Valence Ionic States of Ferrocene in Collisional Ionization with a

He\*(2<sup>3</sup>S) Metastable Atom by Two-Dimensional Penning Ionization Electron Spectroscopy”, J. Phys. Chem. A, 113, 521-526, 2009, 査読有

(3) Naoki Kishimoto, Masakazu Yamazaki, Yoshinori Hanzawa, Takuya Horio, and Koichi Ohno, “Observation of anisotropic interactions and molecular orbitals of CO upon collision with He\*(2<sup>3</sup>S) atoms by two-dimensional Penning ionization electron spectroscopy”, J. Phys. Conf. Ser., 88, 012026(1-11), 2007, 査読有

(4) Masakazu Yamazaki, Takuya Horio, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Determination of outer molecular orbitals by collisional experiments”, Phys. Rev. A, 75, 032721(1-8), 2007, 査読有

(5) Naoki Kishimoto and Koichi Ohno, “Observation of Anisotropic Interactions between Metastable Atoms and Target Molecules by Two-Dimensional Collisional Ionization Electron Spectroscopy”, Int. Rev. Phys. Chem., 26, 93-138, 2007, 査読有

(6) Naoki Kishimoto, Makoto Matsumoto, Eiichi Matsumura, and Koichi Ohno, “Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Toluene and Chlorotoluenes: Stereodynamics in Collisional Ionization and Anisotropic Interactions with He\*(2<sup>3</sup>S) Atoms”, Euro. Phys. J. D, 38, 75-84, 2006, 査読有

(7) Masakazu Yamazaki, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Styrene, 2-Vinylpyridine, and 4-Vinylpyridine with He\*(2<sup>3</sup>S) Metastable Atoms”, Euro. Phys. J. D, 38, 47-58, 2006, 査読有

(8) Takuya Horio, Satoshi Maeda, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Anisotropic interaction and stereo reactivity in a chemi-ionization process of OCS by collision with He\*(2<sup>3</sup>S) metastable atoms”, J. Phys. Chem. A, 110, 11010-11017, 2006, 査読有

(9) Masakazu Yamazaki, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Thiazole and Benzothiazole: Study of Ionic States and Anisotropic Interactions between a Metastable He\*(2<sup>3</sup>S) Atom and Hetero Cyclic Compounds”, J. Phys. Chem. A, 110, 7097-7104, 2006, 査読有

(10) Andriy Borodin, Masakazu Yamazaki, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Phenylacetylene and Diphenylacetylene by Collision with He\*(2<sup>3</sup>S) Metastable Atoms”, J. Phys. Chem. A, 110, 1783-1790, 2006, 査読有

(11) Takuya Horio, Takuro Hatamoto, Satoshi

Maeda, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Probing anisotropic interaction potentials of unsaturated hydrocarbons with He\*(2<sup>3</sup>S) metastable atom: Attractive-site preference of  $\sigma$ -direction in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and  $\pi$ -direction in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>”, J. Chem. Phys., 124, 104308(14pages), 2006, 査読有

(12) Yoshinori Hanzawa, Naoki Kishimoto, Masakazu Yamazaki, and Koichi Ohno, “Collision-energy-resolved angular distribution of Penning electrons for N<sub>2</sub>-He\*(2<sup>3</sup>S)”, Chem. Phys. Lett., 426, 43-48, 2006, 査読有

(13) Takuya Horio, Masakazu Yamazaki, Satoshi Maeda, Takuro Hatamoto, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Development of a Cooled He\*(2<sup>3</sup>S) Beam Source for Measurements of State-Resolved Collision Energy Dependence of Penning Ionization Cross Sections: Evidence for a Stereo Specific Attractive Well Around Methyl Group in CH<sub>3</sub>CN”, J. Chem. Phys., 123, 194308 (13 pages), 2005, 査読有

(14) Masakazu Yamazaki, Satoshi Maeda, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Penning ionization electron spectroscopy of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> by collision with He\*(2<sup>3</sup>S) metastable atoms and classical trajectory calculations: Optimization of ab initio model potentials”, J. Chem. Phys., 122, 044303(9 pages), 2005, 査読有

(15) Naoki Kishimoto, Yusuke Hagihara, Koichi Ohno, Stefan Knippenberg, Jean-Pierre François, and Michael S. Deleuze, “Probing the Shape and Stereochemistry of Molecular Orbitals in Locally Flexible Aromatic Chains: A Penning Ionization Electron Spectroscopy and Green’s Function Study of the Electronic Structure of Biphenyl”, J. Phys. Chem. A, 109, 10535-10546, 2005, 査読有

(16) Andriy Borodin, Masakazu Yamazaki, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, “Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, and HCOOCH<sub>3</sub> by Collision with He\*(2<sup>3</sup>S) Metastable Atoms”, J. Phys. Chem. A, 109, 4721-4727, 2005, 査読有

[学会発表] (計 7 件)

(1) Koichi Ohno, Naoki Kishimoto, and Satoshi Maeda, “Development of New Techniques to Study Collisional Reaction Dynamics and Interaction Potential Energy Surfaces”, The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP8), November 24-28, Perth, Australia, 2008.

(2) Naoki Kishimoto, Yasuhiko Kudo and Koichi Ohno, “Collision-energy-resolved metastable impact electron spectroscopy of molecules adsorbed on a metal surface”, The 12th

International Symposium of Stereodynamics of Chemical Reactions, Dalian, China, October 13-18, 2008.

(3) Koichi Ohno, "Global Reaction Route Mapping on the Potential Energy Surface via the Anharmonic Downward Distortion Following", The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, Sydney, Australia, September 18, 2008.

(4) Naoki Kishimoto  
"Observation of Molecular Orbitals and Anisotropic Interactions by Two-Dimensional Collisional Ionization Electron Spectroscopy", The 2nd Imaging Techniques in Atomic and Molecular Physics Symposium, Hefei, China, April 10-13, 2008.

(5) Naoki Kishimoto, Takuya Horio, Masakazu Yamazaki, and Koichi Ohno  
"Observation of Anisotropic Interactions and Molecular Orbitals by Two-Dimensional Penning Ionization Electron Spectroscopy", ICPEAC XXV (International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions) Special Reports, Freiburg, July 26-31, 2007.

(6) Naoki Kishimoto and Koichi Ohno  
"Anisotropic interactions between a metastable atom and a target molecule by two-dimensional Penning ionization electron spectroscopy", MOLEC XVI (European Conference on Dynamics of Molecular Systems), Italy, September 11-15, 2006.

(7) Naoki Kishimoto, Takuya Horio, and Koichi Ohno, "Determination of anisotropic interactions and valence ionic states by collision-energy/electron-energy-resolved Penning ionization electron spectroscopy", The ICQC2006 Satellite Symposium in Sendai on Recent Advances in Theoretical and Spectroscopic Studies on Electron Dynamics and Related Phenomena, Matsushima, May 16-19, 2006.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大野 公一 (OHNO KOICHI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 : 6 0 0 1 2 4 9 9

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

### (3) 連携研究者

山北 佳宏 (YAMAKITA YOSHIHIRO)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号 : 3 0 2 7 2 0 0 8

岸本 直樹 (KISHIMOTO NAOKI)

東北大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号 : 6 0 3 0 2 0 8 0