

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2012

課題番号：20340102

研究課題名（和文） スピン偏極励起原子ビームを用いた分子内局所磁性による立体ダイナミクスの研究

研究課題名（英文） Study of stereodynamics for intramolecular magnetism by means of spin-polarized metastable atomic beams

研究代表者

岸本 直樹（KISHIMOTO Naoki）

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60302080

研究成果の概要（和文）：スピン多重度の高い開殻系の試料分子とスピン3重項励起ヘリウム原子ビームとの衝突に伴うペニングイオン化反応において、反応で放出された電子を検出することで複雑な開殻系遷移金属錯体の電子構造を明らかにすることが出来た。また、低温に冷却した金属基板上に有機分子（五員複素環式化合物）と開殻原子であるアルカリ金属原子を蒸着させ、サンドイッチ超薄膜を作成して徐々に昇温することで電子状態の変化が誘起されることなどを見いだすなど、分子内局所磁性に依拠する立体反応ダイナミクス研究を展開した。

研究成果の概要（英文）：

In Penning ionization of high-spin open-shell compounds (M) by collision with an open-shell triplet He\* metastable atomic beam, we have investigated complex electronic structure and strong He\*-M interaction by the collision-energy-resolved/electron-energy-resolved 2D spectroscopy. We have found that the change of electronic states of deposited organic molecules (five-membered hetero cyclic molecules) was started by open-shell alkali metal atoms with the gradual heating of the metal surface, which was observed by the collision energy dependence of partial ionization cross sections with the electron-energy/collision-energy-resolved 2D electron spectroscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2009 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：数物系科学 原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：原子衝突反応・電子スピン・反応動力学・電子構造・固体表面・衝突エネルギー

## 1. 研究開始当初の背景

これまでに分子や固体表面の分光学的研究では様々なプローブが使われてきた。特に試

料と光子、電子およびイオンとの相互作用、すなわち物質の光吸収、光散乱、弾性ならびに非弾性電子/イオン散乱などは古くから物

理学および化学分野において広く用いられてきた。それに対して、寿命の長い希ガスの準安定励起原子をプローブとして用いると、観測対象と励起原子の最近接距離近傍の電子分布に関する情報が得られる。このユニークな特性を利用して、固体のペニングイオン化電子分光法では表面最上層の構造や電子状態を選択的に観測することが出来る（例えば、原田・増田・尾崎、*Chem. Rev.* **97**, 1897(1997)など）。これらの情報は、光子、電子、イオンなど他のプローブを用いた方法では得難いものと言えるが、準安定励起原子と試料分子・固体表面との相互作用は、複雑な衝突反応の立体異方的なダイナミクスの解析が進み、ようやく実験と理論で比較できるようになってきた。

申請者の岸本と大野は、気相分子のペニング電離反応において、試料と励起原子の衝突エネルギーを選別しながら電子を検出する2次元電子分光法によって、標的分子軌道の電子分布の異方性を利用することで、励起原子と分子の間に局所的に働く分子間力（相互作用）の異方性や反応の立体ダイナミクスに関する研究を行ってきており、国際的な総説誌にこれまでの成果を纏めた（岸本・大野、*Int. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 93-138(2007)）。ヘリウム準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ による分子のペニング電離の機構は電子交換型であり、終状態への遷移確率の空間異方性が大きい。そのため、この実験手法では、電子分光法で複数の終状態を選別することで衝突反応の立体異方性に関する情報を得ている。逆に言えば、種々の終状態を選別して観測することが空間分解測定を行うことに相当している。したがって、この実験方法は、空間分解しながらダイナミクスを観測する他の様々な実験手法とは全く異なるうえ、従来法ではおよそ困難と思われるような3次元の相互作用ポテンシャルを決定することさえ可能である。さらに申請者らは、量子化学計算と分子動力学計算も駆使し、相互作用ポテンシャル面とイオン化に関与する分子軌道（Dyson軌道と呼ばれる）を実験結果から同時決定することに成功した（山崎・堀尾・岸本・大野、*Phys. Rev. A*, **75**, 032721(1-8) (2007)）。申請者らは最近、表面吸着分子と励起原子の局所的かつ異方的な反応の立体ダイナミクスを気相と同様の励起原子ビーム法によって観測することに成功し、その成果を学会で発表した。

ヘリウム原子の三重項励起状態（ $\text{He}^*2^3\text{S}$ ）の注目すべき特徴の一つは、電子交換型のイオン化過程により、表面最上層の電子スピン（磁性）に非常に敏感であることである。表

面最上層のスピン偏極は、薄膜成長や表面での化学反応、吸着・脱離に関わる重要な因子であり、スピン偏極させた準安定励起原子による反応は、表面最上層磁性・誘起スピンの研究に用いることが可能であることが既に知られている（例えばM. Onellionら、*Phys. Rev. Lett.*, **52**, 380(1984)）。これは、光子や電子によるスピン偏極電子分光では、表面最上層磁性を選択的に研究することが困難であることから、非常にユニークな研究であると言える。

## 2. 研究の目的

本研究課題で計画していることは、

- (1) スピン偏極励起原子ビーム源の開発、
- (2) 開殻系金属錯体等を対象とした立体ダイナミクス研究、
- (3) 界面の電子構造の変化の観測、である。

特に3番に関して、アルカリ金属原子など反応性原子の多くは開殻系であり、表面における有機分子との反応過程に興味を持たれる。本研究課題で開発するスピン偏極励起原子ビームを用いた衝突エネルギー分解2次元ペニング電子分光法では、反応性原子との相互作用によって生成したラジカルのイオン化状態に帰属されるバンドのスピン偏極から、その反応過程に関する情報を得ることが出来る。低温の磁性体表面に反応性原子を蒸着し膜厚増加に伴う表面電子状態の変化や、昇温によって誘起される反応による磁性の変化を基板温度を変えながら観測することも目的の一つである。

## 3. 研究の方法

既存の希ガス励起原子ビーム源を生かして、超高真空観測・反応チャンバーや、電子エネルギー/衝突エネルギー2次元観測系、スピン偏極ユニットなどを最適に組み上げて装置開発を行う。一方で、開殻系の金属錯体などの電子構造や、アルカリ金属原子によって誘起される界面反応などについて、電子エネルギー/衝突エネルギー分解準安定励起原子衝突2次元電子分光法による立体ダイナミクス研究を通じて、分子物理化学に新たな知見を加える。

## 4. 研究成果

開殻系原子/分子の電子状態や化学反応特性に関係する知見を得るために、準安定励起原子を用いた衝突イオン化電子分光法を適用して、次のような基礎的な研究を展開した。

低温に冷却した金属基板に吸着した有機

分子が開殻系のアルカリ金属によって反応して電子構造が大きく変化する様子を電子分光法によって明らかにした。用いたアルカリ金属原子はナトリウム、セシウム、リチウムの3種類であり、その中ではナトリウムが最も脱水素化反応を促しやすいアルカリ金属原子であり、例えばチオフェン分子とナトリウム原子の組み合わせでオリゴマー化が促されることや、ピロール分子とナトリウムの組み合わせではビピロールが生成されることを見いだした。本研究では、分光法によるスペクトルだけでは明らかにしにくいバンド構造を、衝突イオン化反応の起こりやすさ（部分イオン化断面積）の衝突エネルギー依存性という立体反応ダイナミクスの観点から、電子構造の帰属を決定的なものにした。他には、リチウム原子あるいはセシウム原子によって促されたフラン分子の電子構造の変化に対して、量子化学計算を用いた解析から生成物を検討した。

また、これまで準安定励起原子ビームによる表面イオン化反応で放出される電子の強度が十分でなく、衝突エネルギー分解計測に長く時間を要していたため、表面の清浄性を気にする必要があった。そこで、電子エネルギー分析器と基板の距離を短くしながら、スピン偏極実験に対応できるように配置を変えるなど全般的な装置の改良を行い、電子信号強度の向上を達成することが出来た。

スピン多重度の大きな開殻系遷移金属錯体分子と開殻系の準安定励起原子との相互作用に関する情報を得るために、衝突エネルギー／電子エネルギー分解2次元電子分光法を適用して、準安定励起原子と開殻系遷移金属錯体の間に非常に強い相互作用がはたらいっていることと、遷移金属錯体の電子構造を明らかにした。電子構造の解明には、グリーン関数法 (P3法) を用いたところ、電子相関バンドについても知見を得ることができた。また、実験結果の解析において、スピン3重項励起ヘリウム原子と開殻系遷移金属錯体の相互作用ポテンシャルをモデル計算によって行ったが、従来から用いてきた基底状態リチウム原子と試料分子との相互作用モデル計算を複数のスピン状態で行ったが、実験で観測されたような強い相互作用を得ることができなかった。そのため、リチウム原子と開殻系遷移金属錯体の相互作用系で構造最適化を行ったところ、遷移金属錯体の構造緩和によって大きな引力的相互作用がはたらいっていることが明らかになった。現在のところ、本研究結果はスピン3重項励起ヘリウム原子の衝突反応ダイナミクスにおける試

料分子の構造緩和の効果を露わにした数少ない例となっている。

#### 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7件)

- [1] Naoki Kishimoto, Miku Kimura, and Koichi Ohno, "Two-Dimensional Penning Ionization Electron Spectroscopy of Open-Shell Metallocenes: Outer Valence Ionic States of Vanadocene and Nickelocene", *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 3025-3033. 査読有り、DOI: 10.1021/jp310308k
- [2] Naoki Kishimoto, Andriy Borodin, Takuya Horio, Masakazu Yamazaki, and Koichi Ohno, "Two-dimensional Penning Ionization Electron Spectroscopy of CH<sub>3</sub>I and CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> by He\*(2<sup>3</sup>S) Metastable Atoms", *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010, **235**, 012014(1-8). 査読有り、DOI:10.1088/1742-6596/235/1/012014
- [3] S. Kudo, N. Kishimoto, and K. Ohno, "Collision-energy-resolved metastable impact electron spectroscopy of thiophene and 2,2'-bithiophene :Stereodynamics in gas phase and adsorbed layer on Ag(110)", *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010, **235**, 012012(1-8). 査読有り、DOI:10.1088/1742-6596/235/1/012012
- [4] Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara, Hiroshi Nakatsuji, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, "Valence ionized states of iron pentacarbonyl and η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl cobalt dicarbonyl studied by symmetry-adapted cluster-configuration interaction calculation and collision-energy resolved Penning ionization electron spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 084302(1-12). 査読有り、DOI: 10.1063/1.3319778
- [5] Naoki Kishimoto and Koichi Ohno, "Anisotropic Interactions and Valence Ionic States of Dibenzenechromium Observed by Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy with He\*(2<sup>3</sup>S) Metastable Atoms", *J. Phys. Conf. Ser.*, 2009, **185**, 012020(1-4). 査読有り、DOI:10.1088/1742-6596/185/1/012020
- [6] Naoki Kishimoto and Koichi Ohno, "Outer Valence Ionic States of Cr(CO)<sub>6</sub> and (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> Observed by Two-dimensional Penning Ionization Electron Spectroscopy", *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 14559-14564. 査読有り、DOI: 10.1021/jp9040524

[7] 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*, 2009, **113**, 521-526. 査読有り、DOI: 10.1021/jp805361z

[学会発表] (計 24 件)

[1] Naoki Kishimoto, "Valence ionized states of open-shell and closed-shell organometallic compounds studied by two-dimensional Penning ionization electron spectroscopy and ab initio MO calculations", International Symposium on (e, 2e), Double Photoionization and Related Topics & the 17th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, 2013 年 8 月 1-3 日、中国安徽省合肥市.

[2] 岸本直樹、高野雄大、"遷移金属錯体超薄膜の準安定励起原子衝突 2 次元電子分光"、第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 20 日、東京大学.

[3] Naoki Kishimoto, "Collision-energy/electron-energy-resolved two-dimensional Penning ionization electron spectroscopy of open-shell transition metal complexes", 2nd International Symposium on Electron Momentum Spectroscopy, 2012 年 8 月 23 日、ベルギー国ブリュッセル市.

[4] 岸本直樹、"準安定励起原子衝突 2 次元電子分光法で観測する固体表面上の有機分子-アルカリ金属系の反応"、原子衝突学会第 37 回年会、2012 年 7 月 28 日、電気通信大学.

[5] 岸本直樹、工藤翔、重田由香、"準安定励起原子衝突 2 次元電子分光によるアルカリ金属原子-有機分子薄膜の電子構造の研究"、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 27 日、関西学院大学.

[6] 岸本直樹、工藤翔、重田由香、"固体表面に吸着したアルカリ金属-有機分子薄膜の準安定励起原子衝突 2 次元電子分光"、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 23 日、札幌.

[7] 岸本直樹、工藤翔、"準安定励起原子衝突 2 次元電子分光法による固体表面吸着分子の電子構造変化の研究"、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 28 日、新潟大学.

[8] 岸本直樹、木村美紅、大野公一、"開殻系遷移金属錯体の 2 次元ペニングイオン化電子分光"、日本物理学会 2010 秋季大会、2010 年 9 月 26 日、大阪府立大学.

[9] 岸本直樹、木村美紅、大野公一、"2 次元

ペニングイオン化電子分光法による開殻系メタロセン類の電子構造の研究"、第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 17 日、大阪大学.

[10] N. Kishimoto, M. Kimura, K. Ohno, "Two-dimensional Penning ionization electron spectroscopy of open-shell organometallic compounds, Ni( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> and V( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>", International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces, 2010 年 9 月 5 日、仙台市.

[11] 工藤翔、木村美紅、岸本直樹、"表面に吸着した芳香族化合物の準安定励起原子衝突 2 次元電子分光"、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学.

[12] Naoki Kishimoto, Sho Kudo, and Koichi Ohno, "Two-Dimensional Metastable Impact Electron Spectroscopy of Methyl Halides in Gas Phase and Adsorbed on Metal Surface by Collision with He\*(2<sup>3</sup>S) Atoms", International Workshop on Electron Spectroscopy for Gas-phase molecules and solid surface 2009 (IWES), 2009 年 10 月 13 日、松島市.

[13] S. Kudo, N. Kishimoto, and K. Ohno, "Observation of anisotropic interaction between He\* and five-membered unsaturated heterocyclic compounds using two-dimensional metastable impact electron spectroscopy", International Workshop on Electron Spectroscopy for Gas-phase molecules and solid surface 2009 (IWES), 2009 年 10 月 13 日、松島市.

[14] Sho Kudo, Naoki Kishimoto, and Koichi Ohno, "Application of 2D metastable impact electron spectroscopy to five-membered unsaturated heterocyclic compounds for studying anisotropic interaction with He\*"、11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11), 2009 年 10 月 8 日、奈良市.

[15] 岸本直樹、工藤翔、"ハロゲン化メチルの準安定励起原子衝突 2 次元電子分光：気相と固体表面の比較"、第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月 24 日、名古屋大学.

[16] 工藤翔、岸本直樹、大野公一、"Study of anisotropic interaction between He\* and thiophene or 2,2'-bithiophene by means of 2D metastable impact electron spectroscopy"、第 25 回化学反応討論会、2009 年 6 月 1 日、大宮.

[17] 工藤翔、岸本直樹、大野公一、"準安定励起原子衝突 2 次元電子分光法による低温銀基板上に吸着したチオフェンおよび 2,2'-ピチオフェンの観測"、日本化学会第 89 回春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学.

[18] 扇悠輔、岸本直樹、大野公一、"銀基板

に吸着したビニル基をもつ共役系有機分子の準安定励起原子衝突 2 次元電子分光”、日本化学会第 89 回春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学.

[19] 工藤泰彦、岸本直樹、大野公一、“準安定励起原子衝突 2 次元電子分光法によるアジン類薄膜の立体反応ダイナミクスの研究”、日本化学会第 89 回春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学.

[20] Naoki Kishimoto, Satoshi Maeda, and Koichi Ohno, "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), 2008 年 11 月 27 日、オーストラリア国パース市.

[21] Naoki Kishimoto and Koichi Ohno, "Two-dimensional metastable impact electron spectroscopy of organic molecules adsorbed on a metal surface", The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics(AISAMP8), 2008 年 11 月 26 日、オーストラリア国パース市.

[22] Naoki Kishimoto, "Collision-energy-resolved metastable impact electron spectroscopy of molecules adsorbed on a metal surface", The 12th International Symposium of Stereodynamics of Chemical Reactions, 2008 年 10 月 16 日、中国大連市.

[23] 岸本直樹、大野公一、“準安定励起原子衝突 2 次元電子分光法による有機金属化合物超薄膜の構造と立体反応ダイナミクスの研究”、第 2 回分子科学討論会、2008 年 9 月 25 日、福岡.

[24] 工藤翔、岸本直樹、大野公一、“準安定励起原子衝突 2 次元電子分光法による固体表面吸着系の観測：ナトリウムに誘起された複素五員環化合物の構造変化”、原子衝突研究協会第 33 回研究会、2008 年 8 月 5 日、北海道大学.

(3) 連携研究者

大野 公一 (OHNO Koichi)

豊田理化学研究所・フェロー

研究者番号：60012499

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸本 直樹 (KISHIMOTO Naoki)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60302080

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：