

# 1P153

## 銀基板に吸着した五員複素環式化合物の励起原子衝突 2 次元電子分光： 相互作用の異方性を利用した電子構造の解明

(東北大理<sup>1</sup>, 東北大院理<sup>2</sup>) ○工藤翔<sup>1</sup>, 岸本直樹<sup>2</sup>, 大野公一<sup>2</sup>

**【序】** ペニングイオン化電子分光法(PIES)では、標的物質に対する衝突物質として準安定励起原子を用い、放出電子のエネルギー測定を行う。この時、電子遷移確率は励起原子の内殻の空孔と標的物質の軌道の重なりに依存するため、より外側に張り出した軌道からのイオン化が有利に行われる。また、基板に吸着させた物質に対して用いた場合、表面最上層に広がる軌道がイオン化に有利となる。このことから、PIESにより基板表面上の物質の配向性の評価が可能である。また、励起原子の衝突エネルギーと、放出電子の運動エネルギーとの 2 パラメータについて観測する二次元ペニングイオン化電子分光法(2D-PIES)で、準安定励起原子と標的物質との相互作用の異方性についての知見を得ることができる。本研究では、PIES ならびに 2D-PIES を銀基板上に吸着させた五員複素環式化合物(ピロール、フラン、チオフェン)に対し適用して、その結果から基板上での配向及び励起原子との相互作用の異方性、また電子構造についての考察を行った。

**【実験】** 液体窒素により約 90K に冷却した Ag(110)基板上にピロール、フラン、チオフェンの 3 種類の五員複素環式化合物を蒸着させ、準安定励起原子に  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  を用いて PIES 及び 2D-PIES を行った。2D-PIES においては、 $\text{He}^*$  をチョッパーによって速度分解し、各軌道に対応する部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)を測定した。

**【結果と考察】** 図 1 に、冷却した Ag(110)基板上のピロールについて測定した PIES スペクトルの蒸着量依存性を示す。スペクトルの変化から、23L を 1 単分子膜とし、過去に測定された気相のスペクトル<sup>1</sup>と比較して示している。バンド 1・2・4 が大きな強度で現れたが、これらはピロールの  $\pi$  軌道からのイオン化に対応している。したがって、 $\pi$  軌道が最表面上に露出している、すなわちピロールは銀基板に対して複素環を平行にした配向をとっていると考えられる。一方で、図 2 に示すフランの PIES については、同じく  $\pi$  軌道から

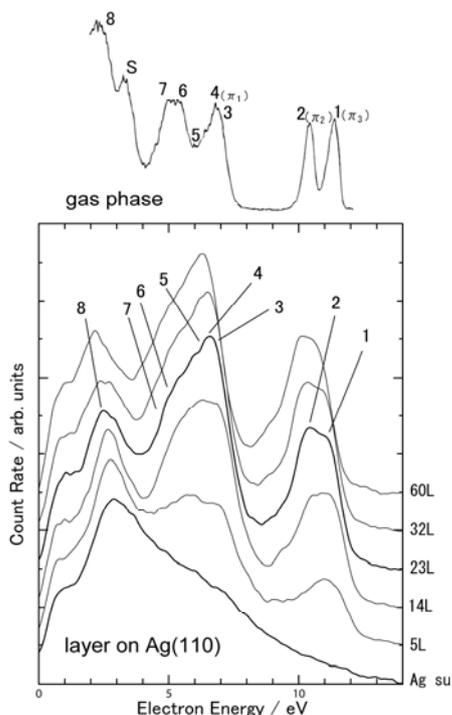


図 1. 銀基板上のピロールの PIES スペクトル

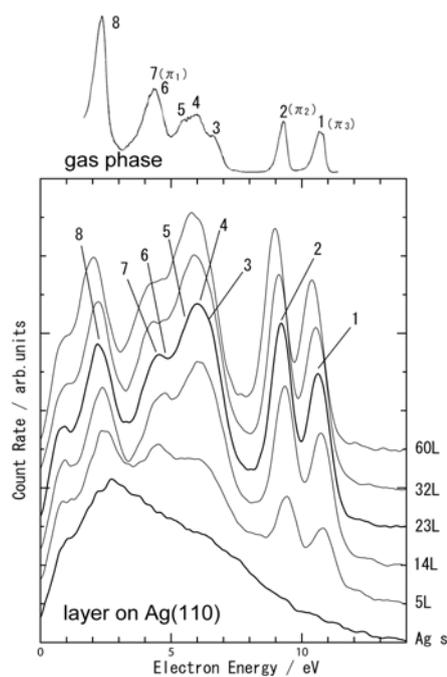


図 2. 銀基板上のフランの PIES スペクトル

同じく  $\pi$  軌道から

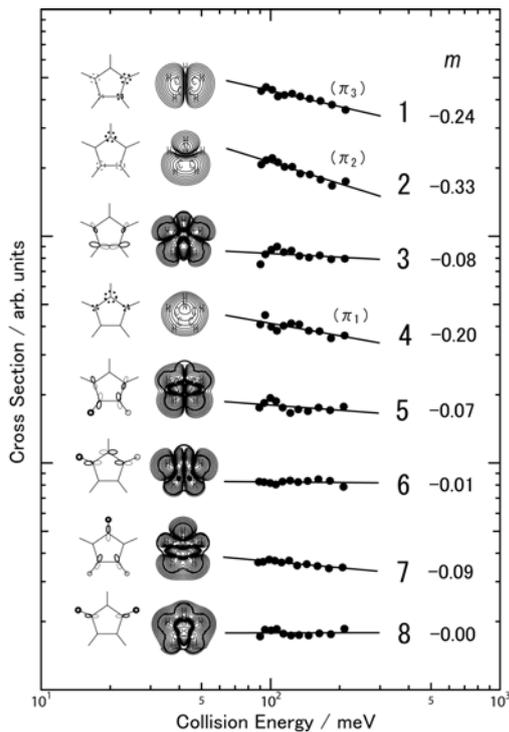


図 3. Ag(110)上のピロール 1ML の各バンドに対する CEDPICS

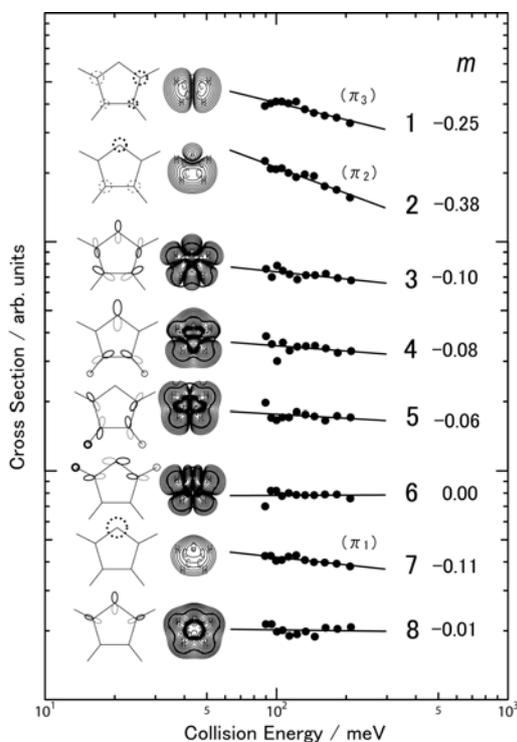


図 4. Ag(110)上のフラン 1ML の各バンドに対応する CEDPICS

のイオン化に対応するバンド 1・2 が大きな強度で現れているのに対して、バンド 7 が気相に比べて弱くなっている。バンド 1・2 は複素環を形成する C 原子上に主な電子分布を持つ  $\pi$  軌道であるのに対し、バンド 7 は O 原子上に主な電子分布を持つ  $\pi$  軌道である。よって、これらの  $\pi$  軌道の電子分布の違いを反映したバンド強度に対応する配向として、O 原子を基板側に向けて分子が傾いた配向で吸着されていると考えられる。また、図 3 にピロールの 2D-PIES による各バンドに対応する CEDPICS を示す。 $\pi$  バンド 1・2・4 について大きな負の衝突エネルギー依存性が見られるが、これは  $\text{He}^*$  が遅いほど反応が起こりやすいという、励起原子と  $\pi$  軌道が分布する領域との引力的な相互作用を示している。同様の依存性は、図 4 に示すフランの CEDPICS の  $\pi$  バンドについても見られる。引力的な相互作用は気相における複素環式化合物の  $\pi$  軌道に対応する CEDPICS にも見られた<sup>1</sup>が、今回の研究により、金属基板上の薄膜についても同様の衝突エネルギー依存性を示す事が明らかになった。また、ピロールのバンド 3-5 のように、接近した位置に  $\sigma$  バンドと  $\pi$  バンドが混在するようなスペクトルであっても、CEDPICS において傾きの違いが顕著に現れることから、本手法でバンドの帰属を議論することが十分可能であることがわかった。一方で  $\pi$  バンドの負の傾きの値は、気相と比較してピロールにおいては全体的に緩やかに、フランにおいては、バンド 7 ( $\pi_1$ ) が特に緩やかになっているという傾向があった。Ag 基板に吸着しているために  $\text{He}^*$  との間に働く力が弱まったと考えられる。

#### [参考文献]

- 1 N. Kishimoto, H. Yamakado, and K. Ohno, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8204 (1996).