

## 銀表面に吸着したニトリル類の二次元ペニングイオン化電子分光

(東北大院理) ○扇 悠輔, 岸本 直樹, 大野 公一

【序】準安定励起原子と標的分子との衝突イオン化反応の際に放出される電子のエネルギー分布を観測するペニングイオン化電子分光法(PIES)を用いると、標的分子の電子構造や分子軌道の空間的広がりに関する情報を得ることができる。固体表面にPIESを適用すると、励起原子の最接近距離近傍の最表面上を選択的に観測することができる。また、スペクトルの変化から表面反応に関する情報を得ることができる。我々は、放出電子の運動エネルギーと励起原子  $\text{He}^*$  の衝突速度に関する二次元ペニングイオン化電子分光法(2D-PIES)を開発し、分子軌道の空間的広がりや励起原子との相互作用の異方性に関する知見を得てきた。

本研究では、金属基板に吸着したニトリル類に 2D-PIES を適用した。ニトリル基をもつ分子は双極子モーメントが大きく、基板との相互作用による配向性や  $\text{He}^*$  との反応性の変化について興味を持たれる。本研究では、アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) や、エチレン基をもつアクリロニトリル ( $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ) を銀基板の(110)面に蒸着したサンプルの二次元ペニングイオン化電子分光法を測定し、吸着分子近傍における分子軌道の広がりや励起原子との相互作用の異方性に関する情報を得ることを目的とした。

【実験】超高真空チャンバー内(背圧: 約  $3 \times 10^{-8}$  Pa) で加熱した銀の単結晶を液体窒素で 90-100 K に冷却して試料分子を銀の(110)面に吸着し、ノズル放電により生成した  $\text{He}^*$  ビームを照射した。試料と励起原子の衝突によって放出された電子を、阻止電場型電子エネルギー分析器を用いて観測した。衝突エネルギー/電子エネルギー分解 2D-PIES では、 $\text{He}^*$  ビームを高速回転するチョッパーによってパルス化し、 $\text{He}^*$  原子の飛行時間と電子エネルギーの 2 パラメーターに対応した多チャンネル計測器で電子計測数を記録した後、観測されたバンド強度の衝突エネルギー依存性を解析した。

【結果と考察】図 1 に、アセトニトリルを銀基板に単分子層 (1 ML) 吸着させた PIES スペクトルを、気相の実験結果<sup>1)</sup> のスペクトルとともに示す。気相のスペクトルでは、N の非結合性軌道 ( $n_N$ ) の大きな電子密度を反映して、第 3 バンドの強度が最も大きい。ところが、銀基板にアセトニトリルを吸着させた PIES スペクトルでは、第 1,2 バンド ( $\pi_{\text{CN}}$ ) の方が、第 3 バンドよりも強く観測された。我々は、この近接するバンドの帰属について議論することを目的として、

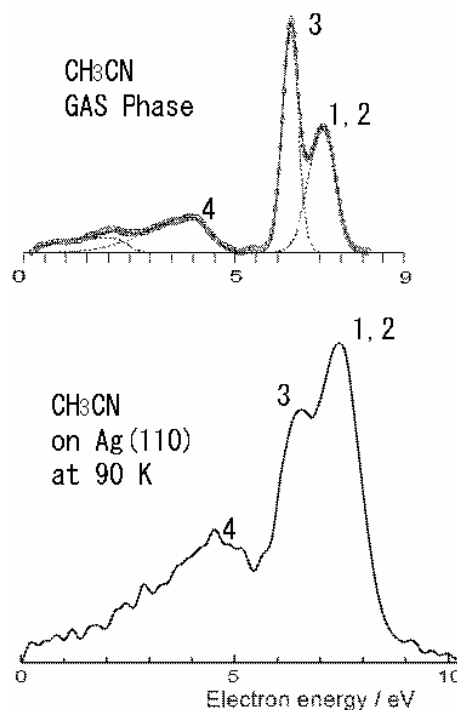


図 1. アセトニトリルの気相 (上) と銀基板上に 1 ML 吸着したとき (下) の PIES スペクトル

2D-PIES を適用して部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) を観測した。図2に示すように、第3バンドでは第1,2バンドよりも大きな負の依存性が観測された。気相の2D-PIES では、孤立電子対近傍の引力的な相互作用を反映して  $n_N$  軌道に対応する第3バンドが最も負の依存性が大きい<sup>1)</sup>ことから、銀基板上に吸着したアセトニトリルの第3バンドも、気相と同様に  $n_N$  軌道に帰属されると考えられる。

次に、アクリロニトリルについても、気相のPIES スペクトル<sup>2)</sup>と、90 Kの基板上に1ML吸着させた状態のスペクトルを図3に比較した。気相のスペクトル<sup>2)</sup>と同様に、第3バンド ( $n_N$ ) が最も強く観測された。図4に2D-PIESによるCEDPICSを示す。

$\pi_{CC}$  軌道に帰属される第1バンドのCEDPICSの傾き ( $m = -0.12$ ) よりも、第3バンド ( $n_N$ ) のCEDPICSの負の傾き ( $m = -0.21$ ) が大きい。これは、アクリロニトリルの  $\pi_{CC}$  軌道の分布する領域よりも、ニトリル基近傍の  $n_N$  軌道の分布する領域の方が励起原子との引力的相互作用が大きいためと考えられる。

さらにアクリロニトリルを90 Kの基板上に十分量吸着させ、基板温度を110 Kで5分加熱し、再び90 Kに戻して、スペクトルを測定したところ、第1バンドの強度が弱まるのが見られた。この結果についても2D-PIESを用いて解析する。

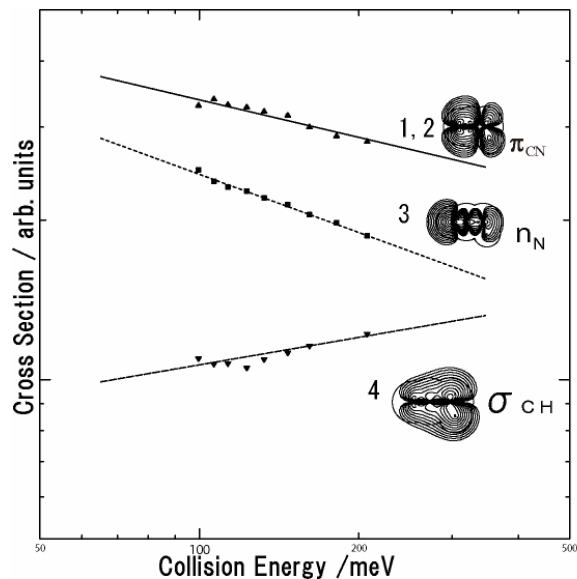


図2. アセトニトリルの銀基板上1 MLのCEDPICS

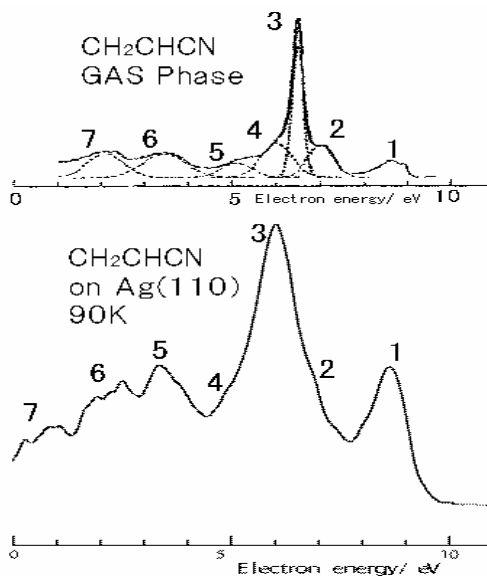


図3. アクリロニトリルの気相 (上) と銀基板上に1ML吸着したとき (下) のPIESスペクトル

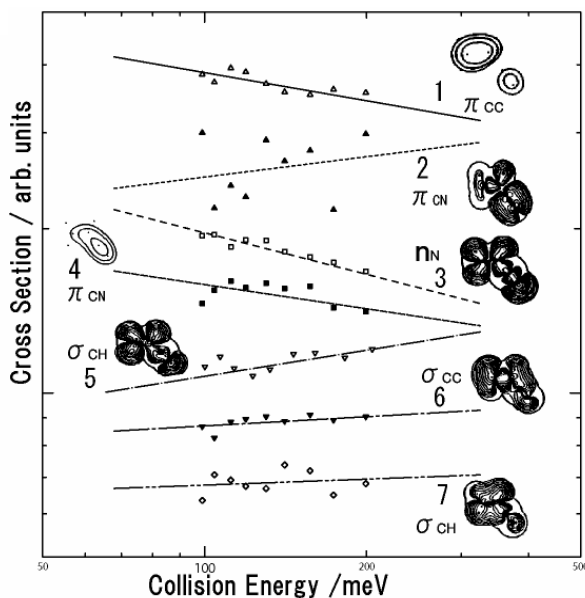


図4. アクリロニトリルの銀基板上1MLのCEDPICS

【参考文献】

- (1) T. Horio, M. Yamazaki, S. Maeda, T. Hatamoto, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **123**, 194308(2005).
- (2) N. Kishimoto, J. Aizawa, H. Yamakado, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5038(1997).