

(東北大院理) 岸本直樹、大野公一

【序】 希ガスの準安定励起原子を用いた衝突イオン化(ペニングイオン化)反応で放出される電子の運動エネルギー分布を電子分光法を用いて測定することで、標的分子の電子構造や電子の空間的拡がりに関する情報を得ることが出来る。励起原子による固体表面の衝突イオン化電子分光では、励起原子と固体表面の最近接距離近傍である表面最上層を選択的に観測することが出来る¹⁾ため、表面最上層の電子密度分布をスペクトルから解析することで吸着分子の配向や電子状態に関する情報を、また、スペクトルの変化から表面化学反応に関する情報を得ることが出来る。本研究では、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、冷却した金属基板面に吸着した有機金属分子の超薄膜に対して適用し、表面最上層での励起原子との反応ダイナミクスを観測することを目的とする。

【実験】 試料は、超高真空チャンバー内で冷却した銀の単結晶に有機金属分子を吸着させて作成した。液体窒素で基板を冷却したときの基板温度は約90K、チャンバー内の背圧は約 3×10^{-8} Paであった。ノズル放電型励起原子ビーム源で生成した He^* ビームと試料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2次元電子分光法²⁾では、励起原子ビームを高速回転するチョッパーでパルス化し、 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測定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、低温Ag基板に吸着した $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ と $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ の励起原子衝突イオン化電子スペクトルを示す。気相の実験³⁾を参照すると、これら2つの化合物の励起原子衝突イオン化電子スペクトルはよく似ているが、図1に示した固体表面への吸着では、配向の取りやすさを反映して、強度分布に違いが見られた。バンドAとBを比較したとき、バンドAは中心金属

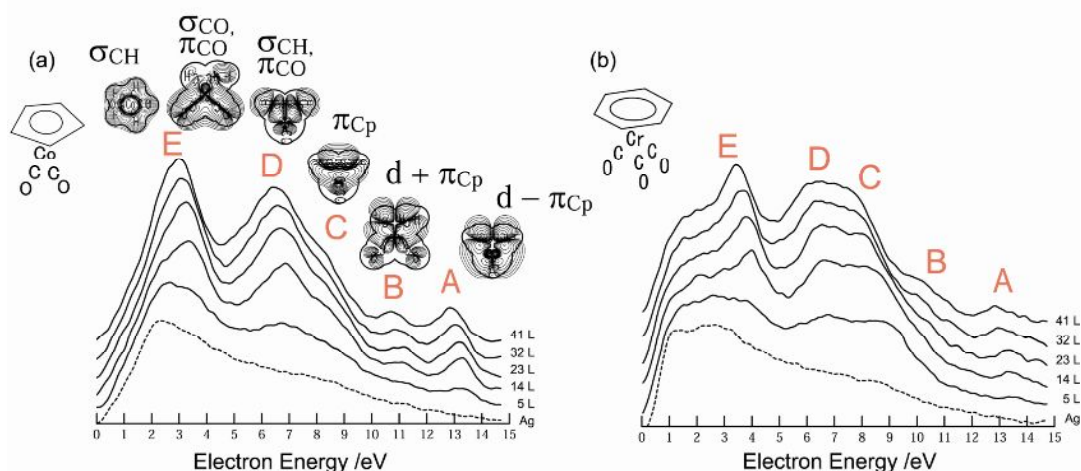


図1. 低温 Ag 基板に吸着した(a) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ と(b) $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ の励起原子衝突イオン化電子スペクトル

のd軌道と多中心配位子の反結合性軌道に帰属され金属原子近傍の電子密度が大きく、 $(C_5H_5)Co(CO)_2$ で相対的に強度が大きい。それに対して、バンドBは金属と多中心配位子の結合性軌道に帰属され多中心配位子近傍の電子密度が大きく、 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ で相対的に強度が大きい。したがって、 $(C_5H_5)Co(CO)_2$ ではシクロペンタジエニル環側が基板に吸着する方が有利になるのに対して、 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ ではカルボニル基側の方が基板に吸着しやすい傾向があると言える。また、バンドCは多中心配位子の π 軌道に帰属され、 $(C_5H_5)Co(CO)_2$ で相対的に強度が小さいために、 $(C_5H_5)Co(CO)_2$ のシクロペンタジエニル環が基板に吸着して、励起原子との反応に有利でない配向を取っていることが分かる。

バンドEは、遷移金属錯体の気相の励起原子衝突イオン化電子スペクトル³⁾で際立って強いバンドであるが、多中心配位子を主成分とする σ_{CH} 軌道とカルボニル基を主成分とする軌道の両方がエネルギー的に近い。本研究では、励起原子衝突2次元電子分光法で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(図2)ところ、 $(C_5H_5)Co(CO)_2$ のバンドEは、カルボニル基近傍での引力的相互作用のために低衝突エネルギー領域でイオン化断面積が大きくなった。一方、 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ では、バンドAとBの負のCEDPICSに見られるようにベンゼン環近傍の引力的相互作用が大きいものに対して、カルボニル基が関与するバンドDやEのCEDPICSでは引力的相互作用の影響はあまり大きくないことが分かった。この原因も、 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ ではカルボニル基側の方が基板に吸着しやすいためであると合理的に考えられる。

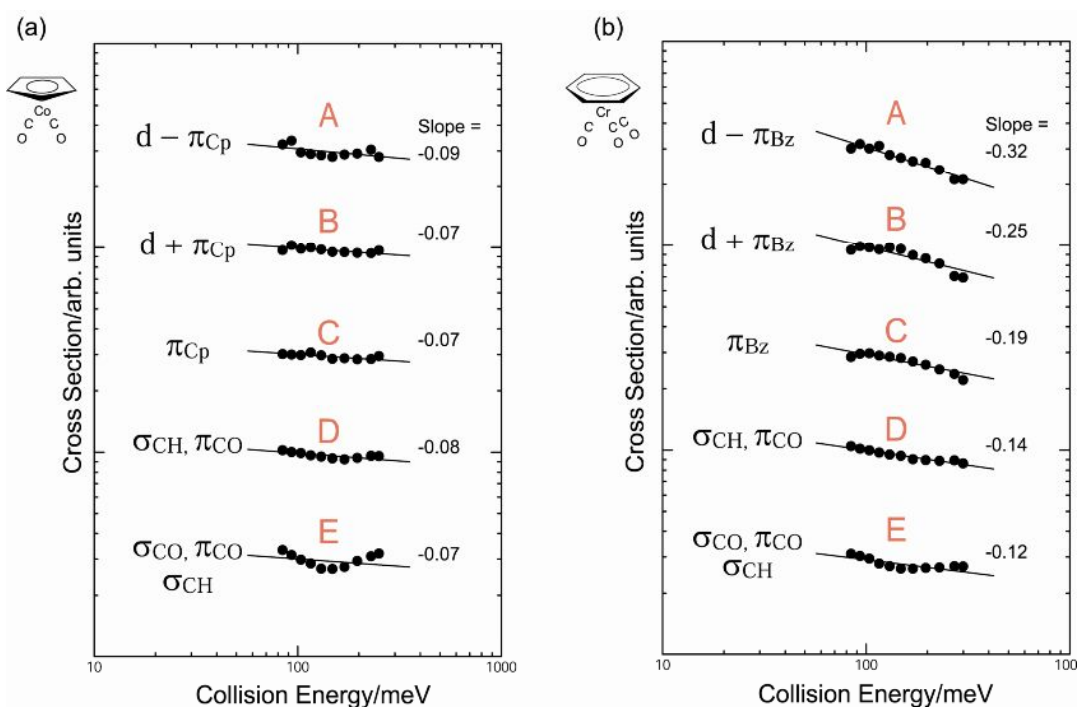


図2. 低温 Ag 基板に1ML程度吸着した(a) $(C_5H_5)Co(CO)_2$ と(b) $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ の
部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

【参考文献】

- 1) Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev. **97**, 1897(1997) など
- 2) N. Kishimoto and K. Ohno, Int. Rev. Phys. Chem. **26**, 93 (2007).
- 3) N. Kishimoto, S. Fukuoka, H. Tanaka, and K. Ohno, J. Electron Spec. Relat. Phenom., **137-140**, 313 (2004).