

## 2P073 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：加熱処理に伴う反応過程の観測

(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準安定励起原子衝突電子分光(MIES)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 MIES を適用すると、励起原子の最接近距離近傍の最表面を選択的に観測することができる。また、MIES 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。当研究室では、放出電子の運動エネルギーと励起原子 He\*の衝突速度に関する準安定励起原子衝突二次元電子分光法(2D-MIES)を開発し、分子軌道の空間的広がりと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<sup>1)</sup>。

本研究では、銀基板に吸着した共役ビニル基を持つ化合物、アクリロニトリル(CH<sub>2</sub>=CHCN)とアクロレイン(CH<sub>2</sub>=CHCHO)に MIES と 2D-MIES を適用した。これらの化合物ではビニル基が置換基と共役しており、ビニル基の反応性が高いことが知られている。そのため基板上での反応によって電子構造が変化し、MIES スペクトルの変化や、2D-MIES の結果から得られる部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)の変化が観測されることが期待される。

【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(110)基板を液体窒素で90-100 Kに冷却して試料分子を銀基板に吸着させてノズル放電により生成した 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-MIES では、He\*ビームを高速回転するチョッパーによって切り出し、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

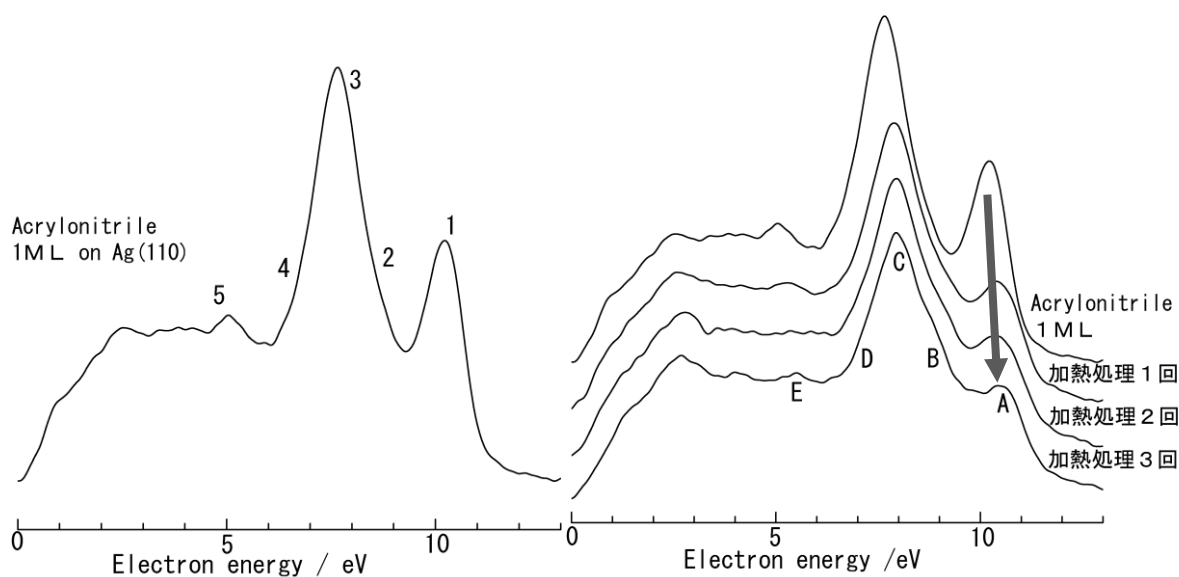


Fig.1 銀基板上での約1 MLのアクリロニトリルの MIES スペクトル

Fig.2 銀基板上のアクリロニトリルの加熱処理に伴う MIES スペクトルの変化

の衝突エネルギー依存性を解析した。また、サンプルが吸着している銀基板を液体窒素温度から 20 K 加熱し、加熱開始から 5 分後に加熱を止め、そこから 5 分間冷却して MIES や 2D-MIES の測定を行った。

【結果と考察】 Fig.1 に銀基板に 24 L(1 L=1 s×1×10<sup>6</sup> Torr)吸着させたアクリロニトリルの MIES スペクトルを、 Fig.2 に銀基板上で加熱処理を 3 回行った際の MIES スペクトルの変化を示した。 Fig.2 で加熱処理によって第 1 バンドの強度が小さくなるのがはっきり見られた。また、第 3 バンドの形状も変化していることも観測された。このスペクトルの変化の原因を探るため、加熱処理の前後での CEDPICS を比較した。

Fig.1 のバンド 1～5 の CEDPICS を Fig.3 に、加熱処理を 3 回した後の Fig.2 のバンド A～E の CEDPICS を Fig.4 に示す。 A～E はそれぞれ、 Fig.1 の 1～5 に対応する。 Fig.3 と Fig.4 から、第 1～5 バンドの CEDPICS の傾きとバンド A～E の CEDPICS の傾きをそれぞれ比較すると、第 3 バンドとバンド C の CEDPICS の傾きは近い負の値であったのに対し、第 1、第 4 バンドの CEDPICS の傾きは負であったがこれに対応するバンド A、D の CEDPICS は正の傾きを示した。

第 1 バンドの強度が加熱により減少し、加熱後に対応するバンド A の CEDPICS の傾きが殆どないように変化したのは、アクリロニトリルが銀基板上で反応し  $\pi$  cc 軌道からのイオン化が減少したためと考えられる。また、第 4 バンドの CEDPICS の傾きは負であったのに対し、加熱後の D バンドの CEDPICS の傾きが正になったのは、アクリロニトリルの加熱に伴う電子構造の変化を反映していると考えられる。

アクロレインについてもアクリロニトリルと同様の測定を行い、基板の加熱による MIES スペクトルと CEDPICS の変化についても発表する。

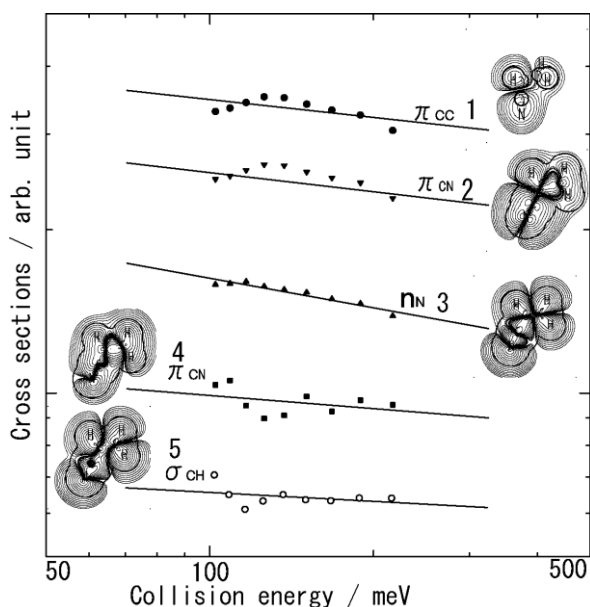


Fig.3 銀基板上に吸着したアクリロニトリルの CEDPICS

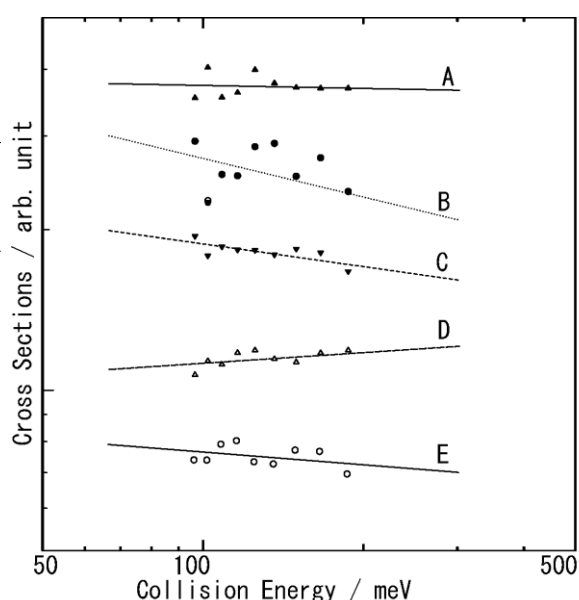


Fig.4 銀基板上で加熱処理したアクリロニトリルの CEDPICS