

固体表面に吸着したアジン類薄膜に対する 準安定励起原子衝突 2次元電子分光法の適用

(東北大理¹、東北大院理²) 工藤泰彦¹、岸本直樹²、大野公一²

【序】準安定励起原子衝突電子分光法 (MIES) は、標的物質に対する励起原子の衝突の際に起こるペニングイオン化反応によって放出される電子の運動エネルギーを測定する手法である。MIES スペクトルのバンド強度、即ちある分子軌道からの電子遷移確率は、衝突原子の内殻軌道との重なり大きさに依存する。従って、固体表面に吸着した分子薄膜では表面より外に広がる分子軌道が選択的に観測され、表面第 2 層以下の寄与はほとんど無視できるため、非常に表面敏感な分光法であると言える。また、放出電子の運動エネルギーと励起原子の衝突エネルギーを同時に計測する準安定励起原子衝突 2次元電子分光法 (2D-MIES) により、衝突物質と標的物質との相互作用の異方性に関する情報が得られる。本研究では、銀基板上に吸着させたアジン類化合物の薄膜に対して MIES 及び 2D-MIES を適用し、最表面での電子構造、分子配向及び立体反応ダイナミクスについて、気相の結果^[1]と比較して考察した。

【実験】液体窒素により約 90 K に冷却した Ag(110)基板に、トリアジン(C₃H₃N₃)、ピラジン及びピリダジン(C₄H₄N₂)の 3 種のアジン類化合物をそれぞれ吸着させて薄膜を形成し、準安定励起原子 He*(2³S)を用いて MIES、2D-MIES の測定を行った。2D-MIES の測定においては、He*ビームをチョッパーによって速度分解することで部分イオン化断面の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)を得た。

【結果と考察】図 1 に、気相及び固体表面での(a)トリアジンと(b)ピラジンの MIES スペクトルを示した。吸着量はラングミュア (L) 単位で表している。13 ~ 15 eV での銀基板スペクトルの立ち上がりが消滅した時点をも分子層 (モノレイヤー) の完成とみなしており、トリアジンでは 9 L 程度、ピラジンでは 9 ~ 18 L の吸着量に相当する。

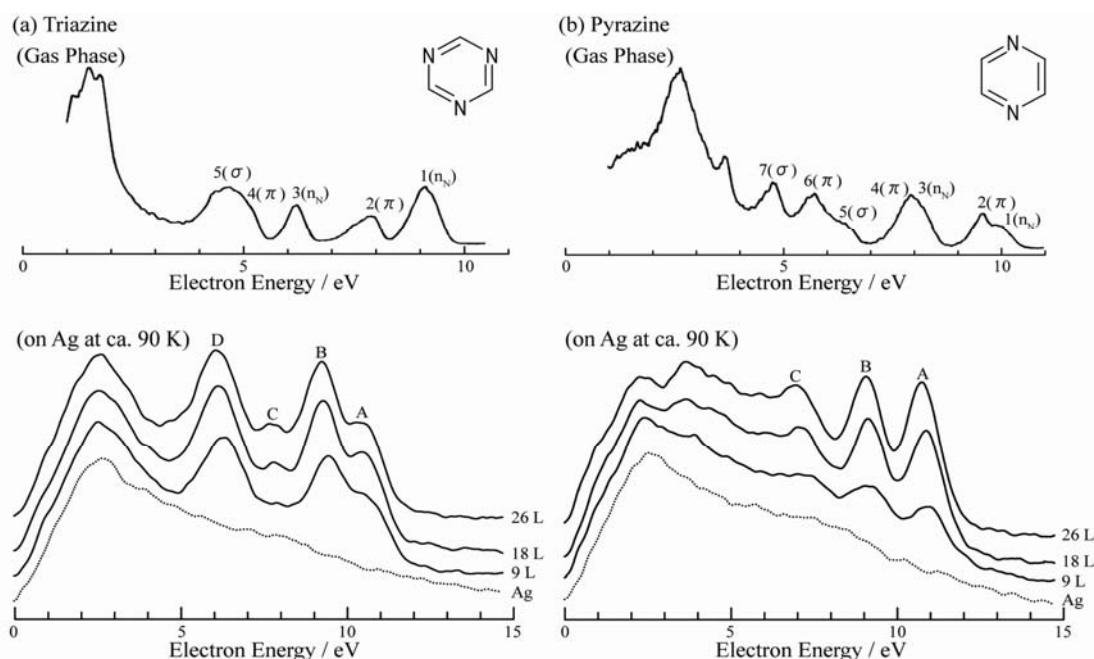


図 1. 気相^[1]、銀基板表面での(a)トリアジン、(b)ピラジンの MIES スペクトル

トリアジンについて、気相の第 1、2、3 バンドがそれぞれ基板上での A、B、C に対応しており、第 4、5 バンドが重なって現れたバンドとして D に帰属される。分子面外方向に広がる軌道に由来するバンド B、D が強く観測されたことからトリアジン分子は分子面を平行にして基板面に吸着していることが分かる。一方ピラジンでは、気相での第 1、2 バンドが基板上での A、第 3、4 バンドが B、第 6 バンドが C に対応する。A 及び B は n_N と π が重なって観測され、各々の軌道の寄与の大きさを評価できないが、軌道に対応するバンド C が気相に比べて強く現れていることからトリアジンと同様に基板にほぼ平行に吸着していると考えられる。

図 2 に銀基板上の(a)トリアジンと(b)ピラジンの各バンドについて 2D-MIES によって得た CEDPICS の傾きを示した。気相におけるアジン類の測定では、環内の窒素原子が少ないほど分子面外方向で引力的相互作用を示し、負の CEDPICS の傾きが観測されることが分かっており、ピラジンでは例外的に強い引力的相互作用が確認された。また、分子面内方向については窒素原子付近で強い引力的相互作用を示すことが分かっている。固体表面に吸着したピラジンでは A、B、C 全てのバンドで緩やかな負の傾きが得られており、基板との相互作用やピラジン分子同士の相互作用のために He^* との間に働く引力が弱められたと考えられる。トリアジンでは、気相と比較して A、C バンドでは傾きが緩やかになり、B、D バンドでは負の傾きが急になった。A、C バンド (n_N)の傾きの変化に関してはピラジンと同様に基板や分子同士の相互作用で説明される。B、D バンドの CEDPICS から、気相の場合に観測されたような面外方向の斥力的な相互作用が弱まったと考えられる。

講演ではピリダジンを加えた 3 種のアジン類の測定結果について理論計算を基により詳細に解析を行い、その結果を報告する。

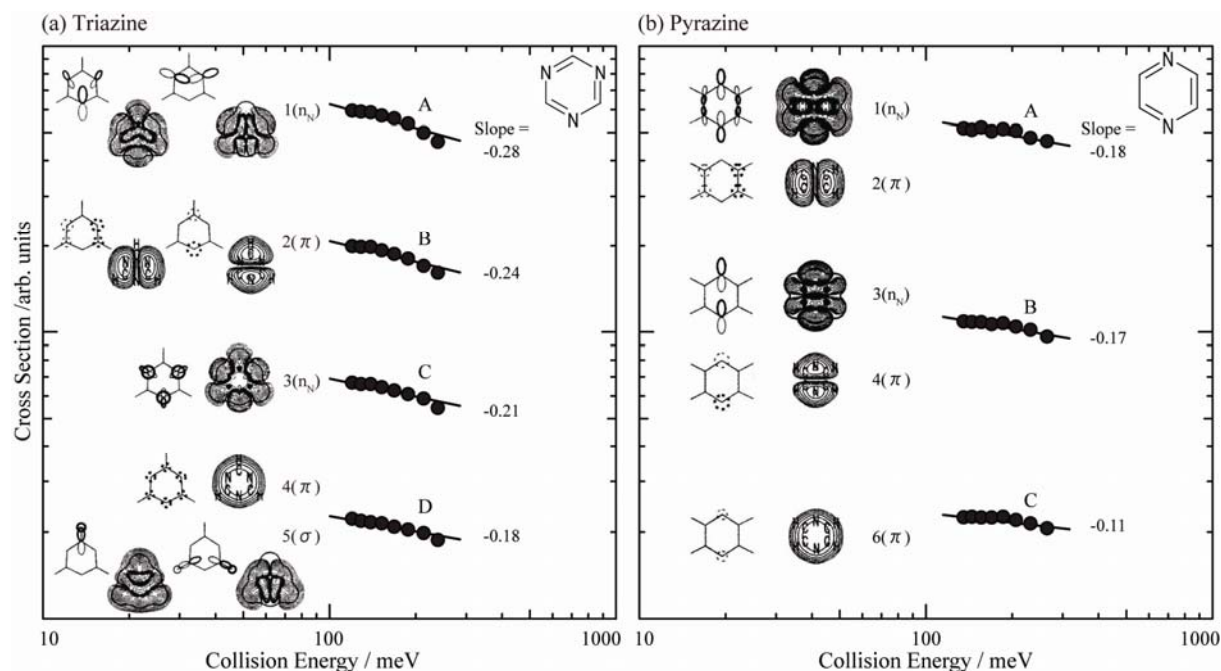


図 2. 銀基板上に吸着した (a)トリアジン 18 L、(b)ピラジン 24 L の各バンドについての CEDPICS

【参考文献】

[1] N. Kishimoto and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 6940-6950.