

(東北大院理) 岸本直樹、工藤 翔

【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。これまで我々は、衝突エネルギー／電子エネルギー分解 2次元電子分光法を用いて、気相のハロゲン化メチル分子と励起原子との衝突に伴う超励起状態を経由した自動イオン化過程に由来するバンドを観測して、その帰属について知見を得てきた¹⁻²⁾。一方、固体表面に吸着した分子と励起原子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³⁾を、気相のハロゲン化メチル類分子と、冷却した金属基板面に吸着したハロゲン化メチル類の超薄膜に対して適用し、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】 衝突エネルギー／電子エネルギー分解 2次元電子分光法では、ノズル放電型励起原子ビーム源で生成した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、放出された電子を電子エネルギー分析器を用いて観測し、バンド強度の衝突エネルギー依存性を解析した。固体表面に吸着したハロゲン化メチルは、超高真空チャンバー内で冷却した銀の単結晶に試料分子を吸着させて作成した。

【結果と考察】 図1に、気相のCH₂I₂の励起原子衝突イオン化電子スペクトル(PIES)、紫外光電子スペクトル(UPS)ならびに計算スペクトルシミュレーションの結果を示す。EEDスペクトルは、ファンデルワールス面の外側の電子密度を計算したもので、直接ペニングイオン化反応の遷移確率を計算している。実測

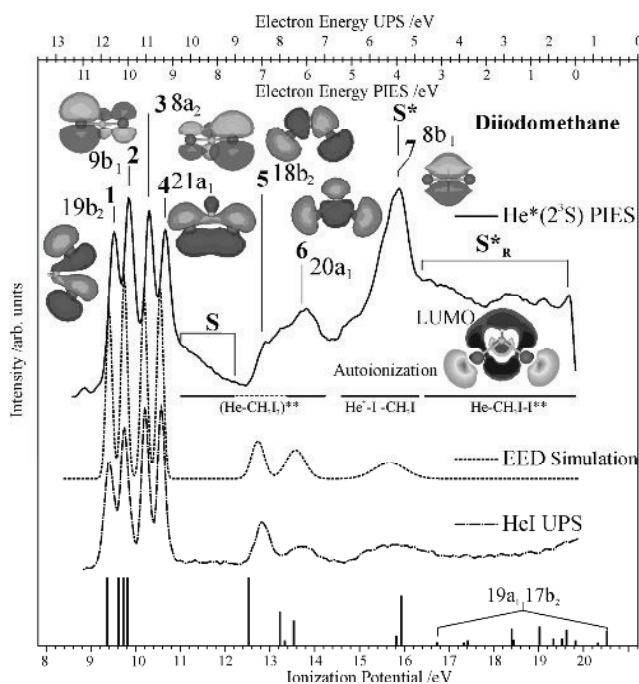


図1. CH₂I₂の励起原子衝突イオン化電子スペクトル、紫外光電子スペクトル、ならびに計算スペクトルシミュレーション

PIES スペクトルが EED スペクトルと著しく異なるのは、次に述べるような自動イオン化過程によるバンド加わるためと考えられる。

(i) S band

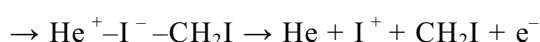
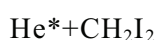
第 1-4 バンドから連続して電子エネルギー $E_e = 7.2 - 8.7$ eV に最も強く観測されるバンドで、超励起状態 $(\text{He-CH}_2\text{I}_2)^{**}$ を経て電子が放出されると考えられる。



図 2 に示す部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) では、S、5、6+S バンドに関して、第 1-4 バンドと同様に I 原子近傍の引力を反映した負の依存性が観測された。このことから、初期の励起移動が I 原子の近傍で起こっていると考えられる。

(ii) S* band

$E_e = 3.7 - 5.5$ eV の第 7 バンドの強度が大きいのは、次のような自動イオン化過程によると考えられる。



この過程ではイオンペア $\text{He}^+ - \text{I}^-$ を形成しているため、図 2 の CEDPICS では強い負の衝突エネルギー依存性を示している。高衝突エネルギー領域での弱い衝突エネルギー依存性は、 σ_{CH} 軌道近傍の斥力的相互作用の影響があるためと考えられる。

(iii) S*_R band

低電子エネルギー領域 $E_e = 0 - 3.8$ eV の連続的なバンドは、中性解離した Rydberg I** 原子からの自動イオン化過程によると考えられる。

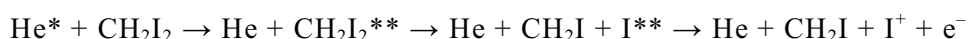


図 2 の CEDPICS では、高い衝突エネルギー領域で正の衝突エネルギー依存性が観測された。図中に示した LUMO の分布を参照すると、この正の衝突エネルギー依存性は中心の炭素原子周辺の斥力的な相互作用と関連している可能性が高い。

講演では、固体表面上に吸着したハロゲン化メチル類の結果と比較して議論する。

【参考文献】

- 1) N. Kishimoto, E. Matsumura, K. Ohno, and M.S. Deleuze, *J. Chem. Phys.* **121**, 3074(2004).
- 2) A. Borodin, 堀尾、山崎、岸本、大野、分子構造総合討論会2005、東京、2p174、など.
- 3) N. Kishimoto and K. Ohno, *Int. Rev. Phys. Chem.* **26**, 93 (2007).

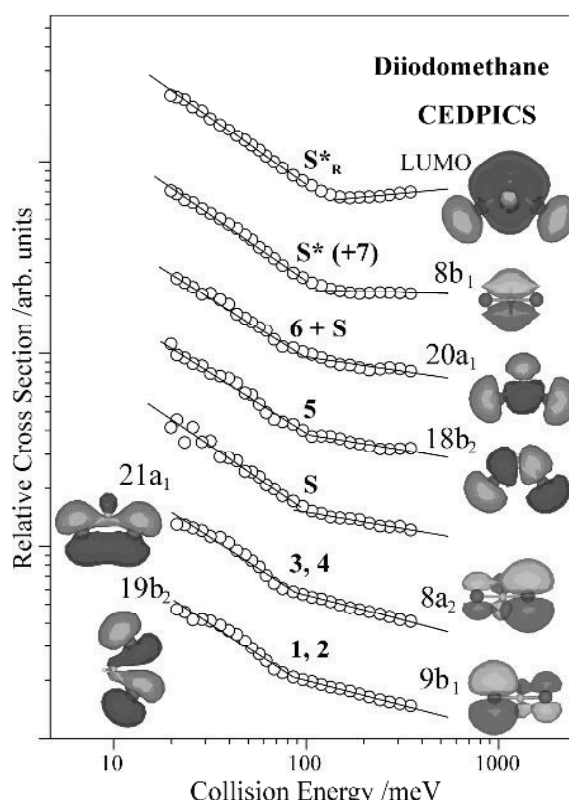


図 2. CH₂I₂ の部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性