

(東北大院理¹、東北大理²) 工藤 翔¹、重田由香²、○岸本直樹¹

【序】準安定励起原子衝突2次元電子分光法(2D-MIES)は、準安定励起原子 $\text{He}^+(2^3\text{S})$ を用いた衝突イオン化反応によって標的分子から放出された電子の運動エネルギーを測定する衝突イオン化電子分光法に加え、励起原子 He^+ の衝突速度(衝突エネルギー)を同時計測する手法である。この方法により、固体最表面における分子の電子構造や反応を選択的に観測し、励起原子と標的物質の間の相互作用についての情報を得ることができる。これまで我々は、低温の銀基板上に吸着した五員複素環式化合物でNa原子を挟んだ超薄膜を対象として、昇温による電子構造の変化について研究を行ってきた。本研究では、他のアルカリ金属(LiやCs)を用いた超薄膜に対しても2D-MIESを適用し、有機分子(五員複素環式化合物)の電子構造の変化を観測した。

【方法】衝突エネルギー/電子エネルギー分解2次元電子分光法¹⁾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五員複素環式化合物は、超高真空チャンバー内で液体窒素を用いて冷却した銀の単結晶に試料分子を吸着させて作成した。アルカリ金属は、ディスペンサーを用いて通電加熱によって蒸着した。

【結果と考察】図1に、Liの超薄膜をフラン超薄膜で挟んだサンドイッチ薄膜を昇温した場合のMIESスペクトルを示す。基板の温度が100Kを超えた辺りからバンド構造の変化が顕著になり、最終的には元の π バンドよりも高電子エネルギー側にバンドAが観測された。図1(b)に示したように、この3つのバンド強度は衝突エネ

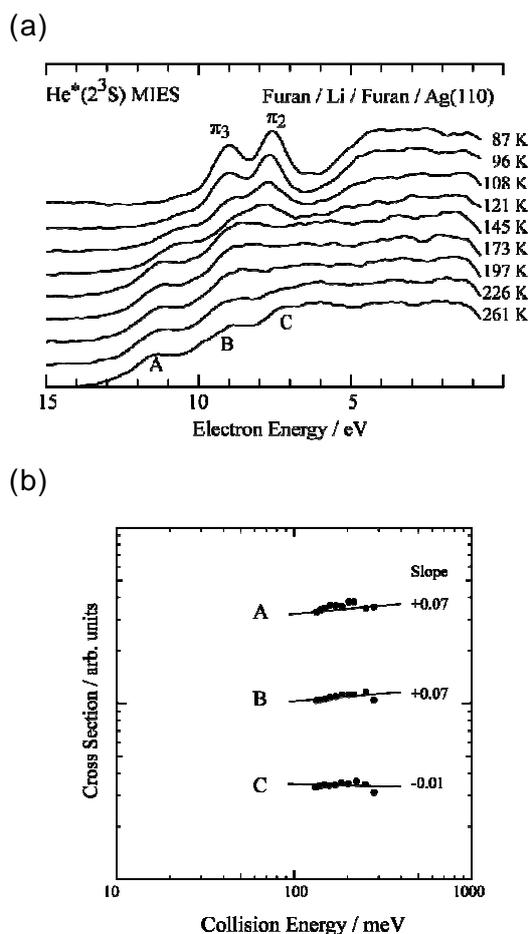


図1. (a) Li を挟んだフラン薄膜の MIES スペクトルと、(b) 観測されたバンド強度の衝突エネルギー依存性

ルギーに伴って変化している。バンド A と B の正の衝突エネルギーは、フラン薄膜の π バンドの負の衝突エネルギー依存性 ($m = -0.25$) とは大きく異なっていることから、Li と昇温によって反応が促され電子構造の変化があったことが分かる。本研究では、ab initio 分子軌道計算を用いて、バンド A の帰属について検討した。グリーン関数法を用いたイオン化エネルギー計算から、単体のフランの第一イオン化エネルギーと比較して 1-2eV ほど小さな第一イオン化エネルギーをもつ化合物として、①脱水素化物 $\text{Li-C}_4\text{H}_3\text{O}$ と②錯合体 $\text{Li-(C}_4\text{H}_4\text{O)}_2$ の 2 つを候補としたが、実験結果の正の衝突エネルギー依存性に合致するような、励起原子 He^* との相互作用のモデル計算の結果が斥力的になるものを見つけることは出来なかった。

図 2 に、チオフェンの超薄膜でアルカリ金属を挟んだ薄膜を昇温した場合の MIES スペクトルを示す。Na を挟んだ場合には電子構造の変化が顕著となり、2 つのバンドが観測された。一方、Cs を挟んだ場合には、バンド構造が見られなくなるような変化が起こった。これら 2 つのスペクトルの違いはアルカリ金属の違いに起因しているが、Na を用いた場合には脱水素化による重合が促されていると考えられるのに対して、Cs ではフランの薄膜の場合と同様に第一イオン化エネルギーが小さくなるような変化が起こっている。Na の場合にはバンド 1 に大きな負の衝突エネルギー依存性 ($m = -0.16$) が観測され π バンドであると帰属できるが、Cs を用いた場合の化合物では MIES 強度が弱いことから π 電子を有する化合物であるとは考えにくい。

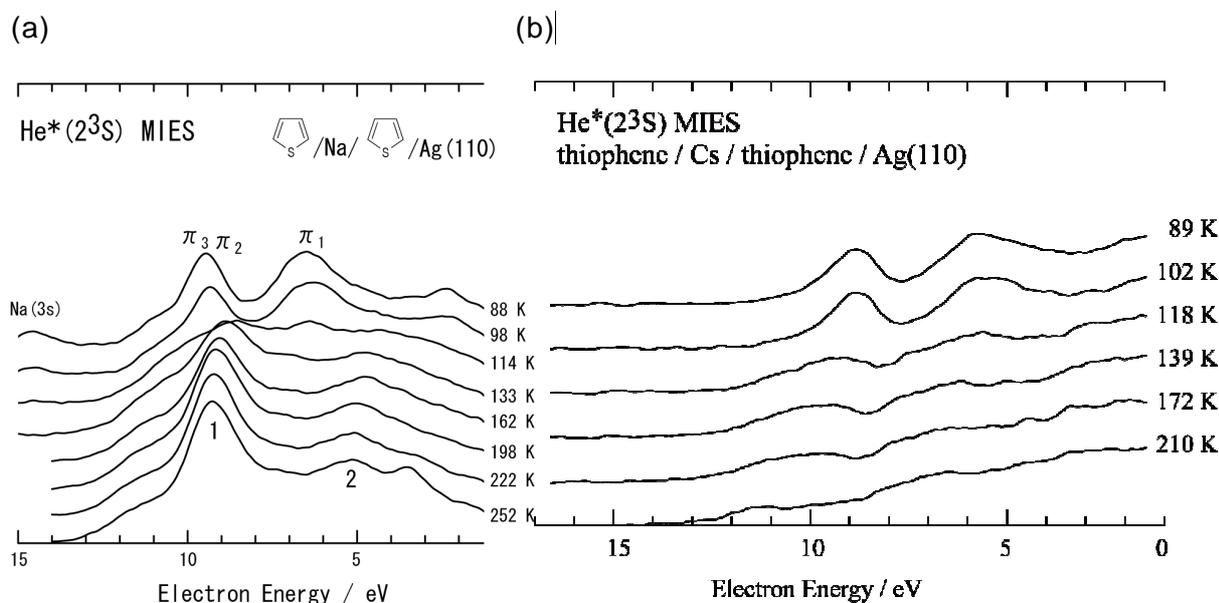


図 2. チオフェン薄膜を昇温した MIES スペクトル。(a)は Na を、(b)は Cs をチオフェンで挟んだ場合について示している。

【参考文献】 1) N. Kishimoto and K. Ohno, *Int. Rev. Phys. Chem.* **26**, 93(2007).