

(東北大院理・東北大理) 岸本直樹、高野雄大

【序】希ガスの準安定励起原子を用いた衝突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。準安定励起原子を用いた固体表面の衝突イオン化電子分光法によると、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遷移金属錯体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遷移金属錯体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^{2,3)}では、基板と試料の温度を保ったまま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基板に吸着したフェロセン(C_5H_5)₂Feの $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 励起原子衝突イオン化電子スペクトルと、励起原子衝突2次元電子分光法による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を示す。

バンドAからDに対応するフェロセンの分子軌道は主にシクロペンタジエニル環の上方に電子が分布しており、CEDPICSは負の衝突エネルギー依存性を示している。これはシクロペンタジエニル環近傍での励起原子との引力的な相互作用によるものである。それに対して、 σ_{CH} 軌道に対応するバンド

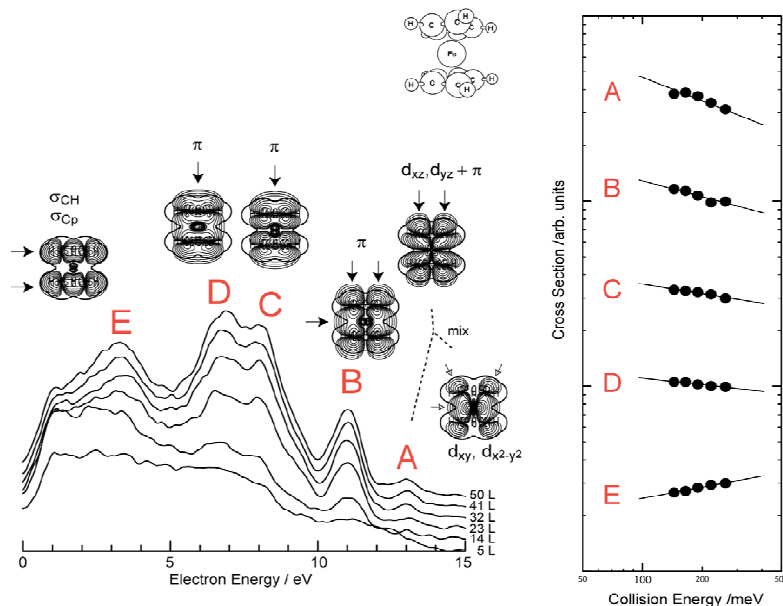


図1. 低温Ag基板に吸着したフェロセンの励起原子衝突イオン化電子スペクトルと部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

EのCEDPICSは正の衝突エネルギー依存性を示している。これは、励起原子と σ_{CH} 軌道の斥力的な相互作用によるものであり、気相のフェロセンにおいて観測した結果⁴⁾と同様の議論が可能であり、基板上でのフェロセンの吸着における方向特異性が顕著に表れてはいないと解釈することも出来る。

一方、図2に示した低温Ag基板に吸着した $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ の $He^*(2^3S)$ 励起原子衝突イオン化電子スペクトルと、励起原子衝突2次元電子分光法による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)から、ベンゼン環の σ_{CH} 軌道とカルボニル基を主成分とする軌道の両方に対応するバンドEがカルボニル基近傍での励起原子と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ていることが分かる。しかしながら、ベンゼン環上方の引力的相互作用の影響が大きいバンドAとBの負のCEDPICSの傾きに対して、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。気相の準安定励起原子衝突2次元電子分光法による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性⁵⁾や量子化学計算からは、カルボニル基近傍での励起原子との相互作用が非常に大きいことが分かっていることから、 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ はカルボニル基側の方が金属基板に吸着しやすいことが影響しているのではないかと考えられる。

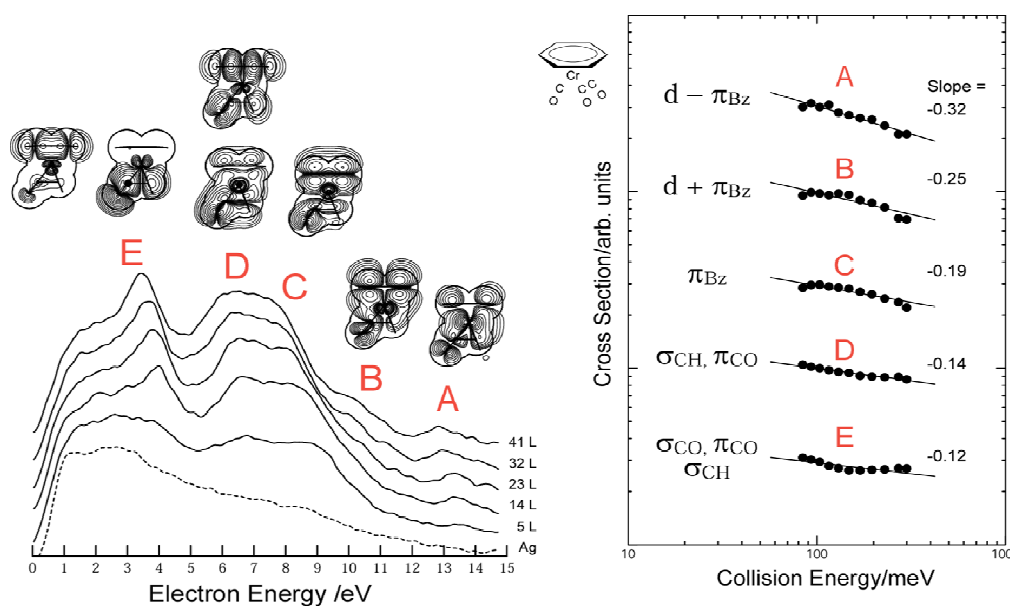


図2. 低温 Ag 基板に1ML 程度吸着した $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ の励起原子衝突イオン化電子スペクトルと部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

【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) S. Kudo, N. Kishimoto, and K. Ohno, J. Phys. Conf. Ser. **235**, 012012(2010).
- 4) N. Kishimoto and K. Ohno, J. Phys. Chem. **113**, 521(2009).
- 5) N. Kishimoto, S. Fukuoka, H. Tanaka, and K. Ohno, J. Electron Spec. Relat. Phenom., **137-140**, 313 (2004).