

【序】吸着分子の化学的性質の起源を理解するためには、吸着誘起の電子状態を明らかにする必要がある。我々はこれまで、占有、非占有状態を同時にかつ高分解能で測定できる2光子光電子分光法を用いて、Cu(111)上ベンゼンの吸着誘起電子状態を見いだしてきた。今回 d 電子の寄与が Cu とは大きく異なる Ni(100)をとりあげ、2光子光電子分光を用いて高エネルギー分解能で測定した。

【実験】光源には波長可変のチタンサファイアレーザー(パルス幅 100 fs) の三倍波を用いた。超高真空容器(ベース圧: 10⁻¹¹ Torr 台前半)中の試料にレーザー光を集光し、光電子を半球型エネルギー分析器($\Delta E \approx 20$ meV)で検出した。ベンゼンは表面温度 200 K でパルスドーズにより吸着させ、測定は 100 K で行った。低速電子線回折像のベンゼン被覆率変化から、ベンゼンは島状吸着せずに均一に分布していることを確認した。

【結果】清浄表面では鏡像準位がフェルミ準位上 4.50 eV に、始状態が -0.15 eV に観測された。ベンゼン被覆率が飽和の約半分の表面では、中間状態がそれぞれ 4.29 eV (図1 ○) と 3.7 eV (図1 ●) に現れた。図1に表れたピークの強度(図2 上)には極大が2個所現れた。これらの極大は、ピーク位置のレーザー波長依存(図2 下)から、2つの中間状態(図2 ○、●)と始状態 -0.13 eV (図2 ■)との共鳴によることがわかった。

ベンゼン被覆率の増大に伴い、鏡像準位は、清浄表面の値から次第に低エネルギー側へシフトし、飽和吸着では 4.7 eV に観測された(図3 ○)。ベンゼン吸着に伴って低被覆率で現れたピークは、次第に低エネルギー側へシフトして飽和吸着では 3.1 eV に観測された(図3 ●)。また、このピークは被覆率の増大と共に強度を増したことから、ベンゼン吸着由来の状態と同定した。始状態は被覆率依存の変化を示さなかった(図3 ■)。偏光依存測定

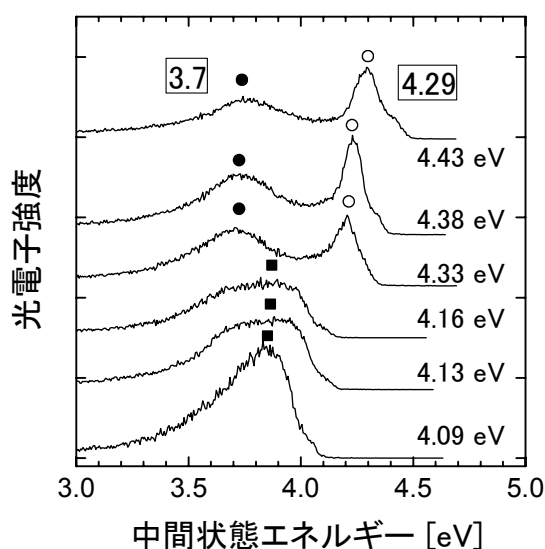


図1 ベンゼン吸着 Ni(100)の2光子光電子スペクトル

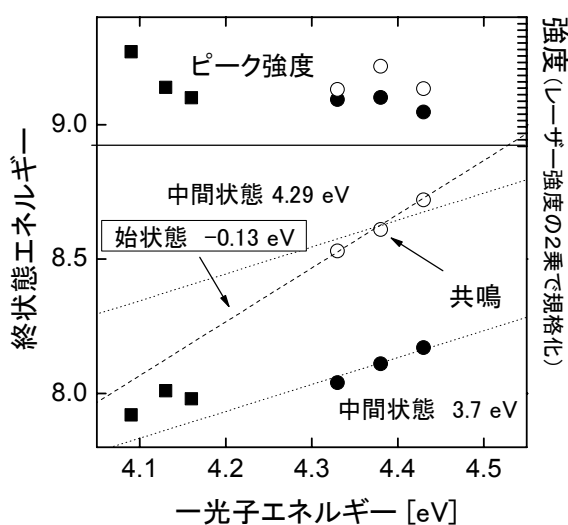


図2 ベンゼン吸着 Ni(100)の2光子光電子スペクトル:ピーク位置のレーザー波長依存

では、始状態（図 4 ■）は s 偏光、p 偏光で共に観測されたが、鏡像準位（図 4 ○）とベンゼン吸着由来の状態（図 4 ●）は p 偏光でのみ観測された。これらから始状態をバルク由来の状態と同定した。

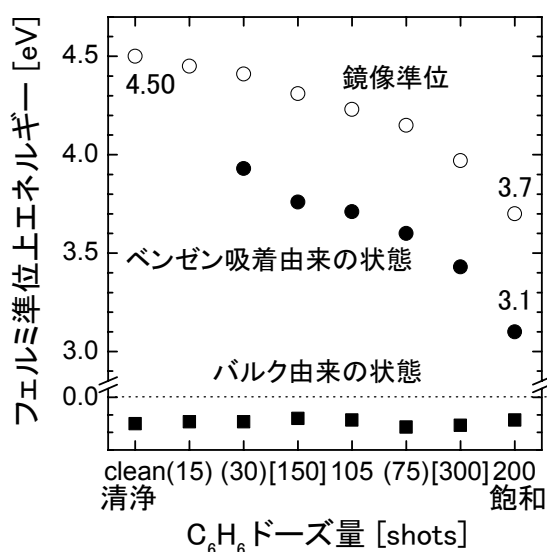


図3 ベンゼン吸着 Ni (100) の 2 光子光電子スペクトル: 状態のベンゼン被覆率依存

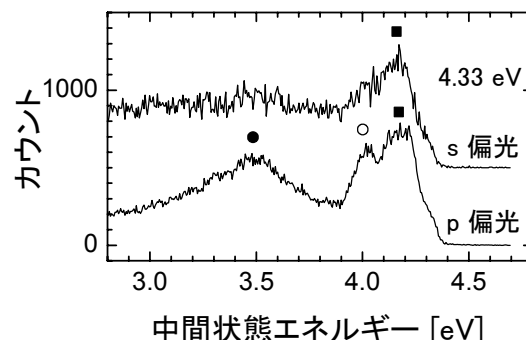


図4 ベンゼン吸着 Ni (100) の 2 光子光電子スペクトル: 偏光依存性

【考察】 バルク由来の状態を、その結合エネルギーと偏光依存性とを報告されている Ni バルクバンド計算と角度分解光電子分光測定と比較し、 $X_{5\uparrow}$ に帰属した。

ベンゼンは表面に平行に吸着していることが知られている。このことと吸着ベンゼン由来のピークの偏光特性から、測定されたベンゼン由来の状態は π 電子由来であることが示唆された。他の金属表面での吸着ベンゼンの X 線吸光分光との比較から、この状態をベンゼン第 2 LUMO に帰属した。これは、Ni(100) 上ベンゼンの X 線吸光分光で、LUMO 由来の反結合状態のピークの肩となっていた部分が、高エネルギー分解能によりピークとして分離されたものである。

他の金属表面での吸着ベンゼンの X 線吸光分光では、第 2 LUMO 由来の状態はベンゼン吸着が強くなるにしたがって低エネルギー側にシフトすることが知られている。Cu(111) 上ベンゼンで 4 eV 付近にあるとされる第 2 LUMO は今回 Ni 上で 3.1 eV に観測された。このシフトはベンゼン π 軌道間のエネルギー分裂が小さくなったためと考えた。Ni では、基板金属の d 電子と π 電子のより強い結合生成と、C-H 結合の表面からのあおりに伴うより大きなベンゼン変形により、 π 電子同士の重なりが小さくなる。そのため、 π 結合生成による安定化が少なくなり、 π 軌道間のエネルギー分裂が小さくなると考えられる。C₆H₆/Cu でフェルミ準位直下にある LUMO 由来の結合状態は、C₆H₆/Ni では低エネルギー側にシフトし観察されなかった。