

## 励起原子衝突2次元電子分光法による表面最上層での反応ダイナミクスの観測

(東北大院理・東北大理) ○岸本 直樹、Borodin Andriy、堀尾 琢哉、  
半澤 義紀、赤澤 直史、大野 公一

【序】希ガスの準安定励起原子と標的分子との衝突イオン化(ペニングイオン化)反応の際に、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観測することで、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。励起原子による固体表面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、分子の配向や電子状態に関する情報を、またそれら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<sup>(1)</sup>。

我々の研究グループでは、これまで励起原子の衝突速度を選別しながら放出電子の運動エネルギーを観測する衝突エネルギー／電子エネルギー分解2次元電子分光法を用いて、主に気体試料と励起原子の反応ダイナミクスと相互作用の異方性に関する情報を得てきた。表面の励起原子衝突2次元電子分光に関しては、固体試料である多環芳香族炭化水素化合物の真空蒸着膜に適用した例<sup>(2)</sup>しかなかった。本研究では、励起原子衝突2次元電子分光法を、冷却した金属表面に吸着した試料に対して適用し、様々な吸着分子の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アニールした銀の単結晶を液体窒素で冷却した基板面に、分子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、チャンバー内の背圧は約 $3 \times 10^{-8}$  Pa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次元電子分光法では、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、酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)をAg(110)面に吸着した際の励起原子衝突イオン化電子スペクトルを、気相の実験結果<sup>(3)</sup>と共に示す。気相の酢酸のペニングイオン化電子スペクトルでは、分子軌道に対応した8つのバンドが観測されるが、酢酸/Agでは吸着量が2MLの時に、主に3つのバンドが観測された。

酢酸分子間の相互作用による電子構造の変化を調べるために、酢酸2量体の構造を量子化学計算(B3LYP/3-21+G\*)によって決定し、グリーン関数法(OVGF/6-311G\*\*)によってイオン化エネルギーを計算したところ、3つの電子エネルギー領域(3.2-3.9 eV、5.1-6.8 eV、8.1-9.1eV)で分子軌道との対応関係を推定することが出来た。気相の酢酸のペニングイオン化電子スペクトルでは、 $\sigma_{\infty}$ 軌道に対応するバンドの強度が大きいのに対し、Ag基板に吸着した酢酸では $\pi$ 軌道からのイオン化に対応するバンドの強度が大きいことが、図1の計算結果とスペクトルの比較によって明らかであ

る。Ag基板に吸着した酢酸で、 $\pi$ 軌道からのイオン化に対応するバンドの強度が大きいのは、 $\pi$ 軌道の電子密度分布が空間的に大きく広がっていることと、分子面内方向で多量体を形成しているために $\sigma$ 軌道の電子密度分布が反応にあまり有効ではないことが考えられる。

図2に、バンド1-3の強度の衝突エネルギー依存性を、酢酸の吸着量が少ないとき(0.5ML)と多いとき(2ML)についてそれぞれ示す。吸着量が少ないときに、バンド1で

負の衝突エネルギー依存性(傾き $m = -0.15$ )を観測した。バンド1は、吸着量が増えると負の衝突エネルギー依存性が大きくなった( $m = -0.25$ )。この負の衝突エネルギー依存性は、吸着した酢酸分子と励起原子との相互作用ポテンシャルが引力的であるために、衝突エネルギーの小さな励起原子が大きな励起原子よりも有効に反応を起こすためであると考えられる。励起 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子との類似性が知られているLi原子を用いたモデルポテンシャル計算では、酢酸のO原子近傍(分子面内方向)での引力的相互作用と $\pi$ 電子近傍(分子面外方向)の斥力的相互作用が得られている<sup>(3)</sup>。酢酸2量体( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<sub>2</sub>とLiのモデル計算においても、同様の結果が得られた。また、吸着量2MLのときのバンド1の高電子エネルギー側の負の衝突エネルギー依存性が、低電子エネルギー側の負の衝突エネルギー依存性よりも大きいことが分かった。このことから、酢酸のO原子近傍に大きな電子密度をもつ軌道からイオン化する際に、励起原子と試料の間で引力的相互作用が働いていることが分かる。また、吸着量2MLと0.5MLでどちらも、バンド1と3の負の衝突エネルギー依存性がバンド2よりも大きい結果が得られた。

#### 【参考文献】

- (1) Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897(1997)など。
- (2) H. Yamakado, Y. Sawada, H. Shinohara, and K. Ohno. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 927 (1998).
- (3) A. Borodin, M. Yamazaki, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4721(2005).

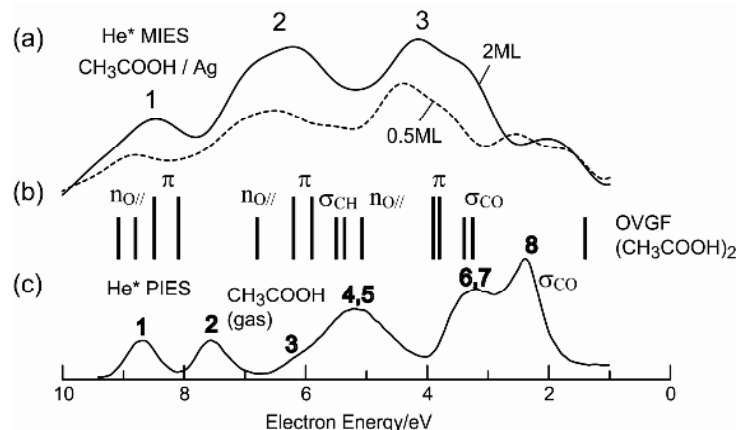


図1. (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Ag}$  の励起原子衝突イオン化電子スペクトル(実線: 2ML、破線: 0.5ML)、(b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の2量体のOVGF計算によるバンドのエネルギー位置( $\pi$ バンドは1.5倍の強度で示している)、ならびに(c) 気相の $\text{CH}_3\text{COOH}$ のペニングイオン化電子スペクトル

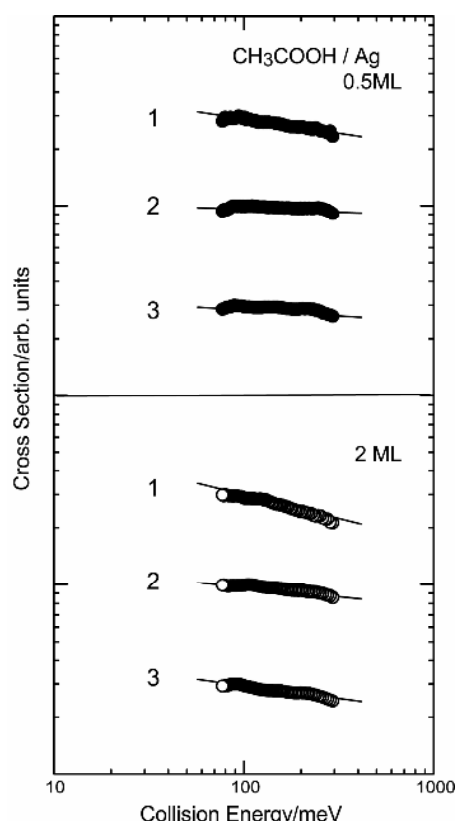


図2.  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Ag}$  の励起原子衝突イオン化2次元電子スペクトルで観測されたバンドの衝突エネルギー依存性