1C11

Cu(410)ステップ表面におけるシスおよびトランス-2-ブテンの吸着状態

（阪大院・理）○ 武安 光太郎，牧野 隆正，岡田 美智雄

Adsorption states of cis- and trans-2-butene on a Cu(410) surface

(Osaka Univ.) ○ Kotaro Takeyasu, Takamasa Makino, Michio Okada

【序】ステップやキンクのような固体表面の欠陥は，表面の反応性を大きく変化させる．例えば Cu(410)表面では，エチレン分子がステップエッジと比較的強くπ結合し，脱水素化反応が促進することが明らかになった[1]．一方で，電子状態や構造の異なる分子が吸着したとき，ステップエッジにおける分子の吸着状態と反応性がどのように変化するかという系統的な理解は進んでいない．

アルケンは炭素数や構造によって，フロンティア軌道の準位が異なり，分子間力や立体障害も変化する．本研究では，シスおよびトランス-2-ブテンを Cu(410)表面に吸着させ，反射型赤外吸収分光（IRAS），昇温脱離法（TPD），オージェ電子分光（AES）を用いて吸着状態や反応性を詳細に調べた．

【実験】Cu(410)試料表面は，超高真空槽内において，Ne^+スパッタリングと加熱により清浄化した．この表面にシスおよびトランス-2-ブテンを曝露し，分子の吸着状態・構造を反射型赤外吸収分光法（IRAS），昇温脱離法（TPD），低速電子線回折法（LEED）により測定した．また，表面で脱水素化反応により生成した炭素原子の測定にはオージェ電子分光法（AES）を用いた．

【結果・考察】Cu(410)表面に 97 K でシスおよびトランス-2-ブテンを曝露した時の TPD スペクトルを図 1 に示す．シス-2-ブテンでは，曝露量が 2 L（1 L = 1.33 x 10^{-4} Pa・s）以下で 240 K 付近にピークが成長し（β），さらに曝露量を増やすと 138 K 付近にピークが成長した（α）．Redhead の式からαおよびβピークに対応する脱離の活性化エネルギーを求めたところ，それぞれ 36.4 kJ/mol および 62.7 kJ/mol であった．トランス-2-ブテンにおいてはαおよびβピークの成長が，それぞれ 147 K 付近および 238 K 付近に観測される．5 L 以上の曝露量では，180 K 付近に新たなブロードな成分が成長し，120 K 付近の低温側にも成分が成長することが分かった．αおよびβピークに対

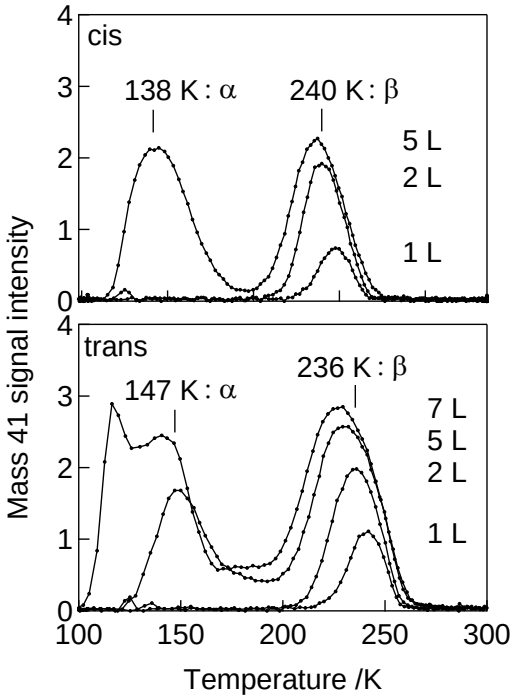

図 1 : 2-ブテンの TPD スペクトル

応する脱離の活性化エネルギーはそれぞれ 37.3 kJ/mol および 62.1 kJ/mol であった．βピークに注目すると，シス-2-ブテンのほうがトランス-2-ブテンよりも 0.6 kJ/mol 安定であり，液相および固相の安定性[2]と逆転していることが分かる．また，2 L 曝露した際の TPD スペクトルのβピークの面積から吸着量を見積もったところ，シス-2-ブテンでは 2.4×10^{14} molecules/cm^2，トランス-2-ブテンでは 2.5×10^{14} molecules/cm^2 であった．

図 2 に IRAS スペクトルを，表 1 に図 2 で観測されたピークの振動数と帰属を示す．

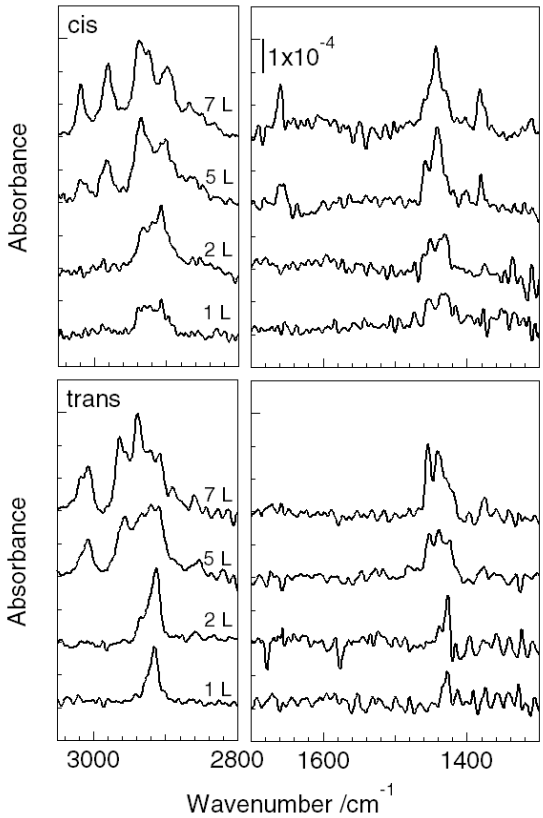

図 2：2-ブテンの IRAS スペクトル

シス-2-ブテン			
振動数 /cm^{-1}	帰属	ピークの有無	
		低曝露 (1~2 L)	高曝露 (5~7 L)
1431 ~1454	$\delta_{as}(CH_3)$	○	○
1659	ν(C=C)	×	○
2910 ~2934	$\nu_s(CH_3)$ $\nu_{as}(CH_3)$	○	○
2981	ν(=CH)	×	○
3019	ν(=CH)	×	○

トランス-2-ブテン			
振動数 /cm^{-1}	帰属	ピークの有無	
		低曝露 (1~2 L)	高曝露 (5~7 L)
1427 ~1438	$\rho(CH_3)$	○	○
2914 ~2934	$\nu_s(CH_3)$	○	○
2957	$\nu_{as}(CH_3)$	×	○
3008	ν(=CH)	×	○

表 1：IRAS スペクトルで観測されたピーク

図 2 および表 1 から，シスおよびトランス-2-ブテンでは観測される振動モードが異なることが分かる．またβピークのみが現れる曝露量ではν(=CH) とν(C=C)の振動モードが見えないのに対して，αピークが出現する曝露量では両モードが観測される．これらのことから，βおよびαピークはそれぞれσおよびπ結合によって表面に吸着した状態に対応すると考えられる．

さらに，吸着したトランス-2-ブテンを昇温脱離させた場合ならびに基板温度 400 ℃でトランス-2-ブテンを曝露した場合において脱水素化反応が起きることも確認できた．

シス-2-ブテンおよびトランス-2-ブテンの吸着状態や反応性の違いについては，講演においてより詳細に議論する．

[1] T. Makino, M. Okada, A. Kokalj, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 27436.
[2] W. M. Haynes “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition” CRC press (2014).