

吸着分子における速度論的および幾何学的同位体効果： シクロヘキサン/Rh(111)

¹東大物性研

○吉信 淳¹

Kinetic and geometric isotope effects in adsorbed molecules: Cyclohexane on Rh(111)

○Jun Yoshinobu

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 We report the kinetic and geometric isotopic effects of adsorbed molecules on solid surfaces. So far, there have been many reports on *kinetic isotope effects* in surface reactions. We have investigated the adsorption states and surface reaction of cyclohexane on the Rh(111) surface by using infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), photoelectron spectroscopy (PES), thermal desorption spectrometry (TDS), and low energy electron diffraction (LEED). The desorption energy of deuterated cyclohexane (C_6D_{12}) is smaller than that of C_6H_{12} (*inverse kinetic isotope effect*). In addition, *geometric isotopic effects* were found in the lateral distance between adsorbed molecules and the vertical distance between adsorbed molecule and the substrate. These observed isotope effects are ascribed to the quantum nature of hydrogen involved in the C-H \cdots M interaction.

【序】 化学反応における同位体効果は古くから研究されている[1]。固体表面においても、原子や分子の吸着・反応・脱離過程で、しばしば同位体効果が観測される。例えば、Held と Menzel は、Ru(001)表面に吸着した水分子層において、吸着と脱離過程だけでなく、吸着構造においても同位体 (H_2O と D_2O) による違いがあることを報告した[2]。Kumagai らは、Cu(110)表面に吸着した水分子ダイマーを極低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) で、ダイマー内の水素結合の交換運動を直接観察し、交換運動の頻度に 60 倍という大きな同位体効果を見出した[3]。彼らは、交換過程における水素原子のトンネル効果を提案している。水素結合ネットワークを形成する分子結晶では、水素を重水素に置換することにより格子定数が増大する現象 (Ubbelohde effect) が古くから知られている[4,5]。この現象では、重水素化により水素結合長 (酸素原子間距離) が伸びる。零点振動や原子核の非局在化など水素の量子効果が、水素結合長または水素結合エネルギーにおける同位体効果の原因であると考えられている[6,7]。

本研究では、Rh(111)表面におけるシクロヘキサンの吸着状態と脱離過程を、赤外反射吸収分光 (IRAS)、光電子分光、昇温脱離質量分析 (TDS)、低速電子回折 (LEED) など複数の実験手法を用いて研究を行った[8]。C-H \cdots metal 相互作用と水素結合の類似性から、アルカン分子と金属表面間の相互作用にも Ubbelohde effect と同様な同位体効果が観測されることが期待される。速度論的同位体効果と幾何学的同位体効果を示す実験結果を示し、その起源について議論したい[8, 9]。

【方法 (実験)】

すべての実験は超高真空チェンバー内で行った。Rh(111)清浄表面は、 Ne^+ によるスパッタとアニールにより作製した。気化したシクロヘキサン (C_6H_{12} および C_6D_{12}) を

パルスバルブ経由で超高真空チェンバー内の Rh(111) 清浄表面に導入し、吸着させた。TDS では、四重極質量分析計を用いて脱離分子の検出を行った。シクロヘキサンの二次元超構造は、スポットプロファイル分析型 LEED (SPA-LEED) によって観察した。紫外光電子分光 (UPS) は、HeI 光源 ($h\nu = 21.218 \text{ eV}$)、および半球型電子分光器を用いて測定を行った。仕事関数を決定するための二次電子カットオフ領域の測定は、サンプルに -10 V のバイアス電圧をかけた状態で行った。吸着分子の振動スペクトル測定に IRAS を用いた。

【結果・考察】

(1) シクロヘキサンの脱離エネルギーを見積もるために TDS 測定を行った。C₆H₁₂ の脱離エネルギーは C₆D₁₂ よりも大きいことがわかった。例えば、被覆率 (θ) = 0.3 では、H 体、D 体の脱離エネルギーはそれぞれ、70.2 kJ/mol および 62.1 kJ/mol と見積もられた。通常速度論的同位体効果では、零点エネルギーの違いを反映して D 体の活性化エネルギーが大きく反応速度も小さくなるが、Rh(111) に吸着したシクロヘキサンの脱離では速度論的逆同位体効果 (inverse isotope effect) が観測された。

(2) アルカン吸着により金属基板の仕事関数は減少する。これは、吸着により分子-金属界面の電子密度分布が変化し、界面電気双極子が形成されることに由来する (push-back effect)。また理論計算により、分子と表面間の距離が短くなるにつれて、仕事関数変化 $\Delta\phi$ は大きくなることが分かっている [10]。従って、仕事関数変化の測定により、吸着距離あるいはシクロヘキサン-Rh 表面間の相互作用に関する情報が得られる。 $\theta = 0.3$ における仕事関数変化の同位体差 ($|\Delta\phi_{\text{H}}| - |\Delta\phi_{\text{D}}| = 0.375 \text{ eV} - 0.338 \text{ eV} = 0.037 \text{ eV}$) は、Pt(111) や Ru(0001) 表面に吸着したポリエチレンに関する理論計算の結果を参考にすると [10]、およそ 0.02 から 0.03 Å の吸着距離の違いに対応することがわかった。D 体と表面間の距離が H 体よりもわずかに長いことを示しており、吸着距離に幾何学的同位体効果が存在することが明らかとなった。

(3) Rh(111) に吸着した C₆H₁₂ の LEED 像は基板と高次で整合したパターンが観測され、その超構造から求めた分子間距離は 6.83 Å であった。一方、C₆D₁₂ の超構造中の分子間距離は 6.73 Å であり、D 体の分子間距離のほうが 0.1 Å 短い。分子間距離でも幾何学的同位体効果が観測された。

上記の実験結果より、Rh(111) と C₆H₁₂ との相互作用が C₆D₁₂ より少し強く、分子と基板との吸着距離がやや短く (仕事関数変化が大きく)、C₆H₁₂ の方が分子あたりの界面双極子が大きいために斥力的相互作用が働き分子間距離が少し長くなったことがわかった。C-H...metal 相互作用と水素結合の類似性から、観測された同位体効果は水素原子核の量子効果によるものと考えられる [8, 9]。

本研究は、小板谷貴典、清水皇、向井孝三、吉本真也との共同研究による。

【参考文献】

- [1] K. J. Laidler, "Chemical Kinetics (3rd edition)" (Harper & Low, New York, 1987)
- [2] G. Held and D. Menzel, Surface Science **327**, 301 (1995).
- [3] T. Kumagai, M. Kaizu, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, I. Hamada and Y. Morikawa : Phys. Rev. Lett. **100**, 166101 (2008).
- [4] A. R. Ubbelohde: Proc. R. Soc. A **173**, 0417 (1939).
- [5] M. Ichikawa: J. Mol. Struct. **552**, 63 (2000).
- [6] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, and U. Nagashima: J. Phys. Chem. A **110**, 7279 (2006).
- [7] C. Swalina, Q. Wang, A. Chakraborty, and S. Hammes-Schiffer: J. Phys. Chem. A **111**, 2206 (2007).
- [8] T. Koitaya, S. Shimizu, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu: J. Chem. Phys. **136**, 21475 (2012).
- [9] T. Koitaya and J. Yoshinobu, The Chemical Record, **14**, 848 (2014).
- [10] Y. Morikawa, H. Ishii, and K. Seki: Phys. Rev. B **69**, 041403 (2004).